

SAMMLUNG VON PRÜFUNGEN DER SCHWEIZER CHEMIEOLYMPIADE



SwissChO

SCHWEIZER CHEMIEOLYMPIADEN

10. November 2017

INHALTSVERZEICHNIS

1	VORWORT	4
2	BEREITGESTELLTE HILFSMITTEL	5
3	PRÜFUNGEN	7
3.1	Erste Runde	7
3.1.1	Erste Runde 2017	7
3.1.2	Erste Runde 2016	13
3.1.3	Erste Runde 2015	18
3.1.4	Erste Runde 2014	22
3.1.5	Erste Runde 2013	26
3.1.6	Erste Runde 2012	30
3.1.7	Erste Runde 2011	35
3.1.8	Erste Runde 2010	40
3.1.9	Erste Runde 2009	43
3.1.10	Erste Runde 2008	45
3.1.11	Erste Runde 2007	48
3.2	Zentralprüfung	51
3.2.1	Zentralprüfung 2017	51
3.2.2	Zentralprüfung 2016	58
3.2.3	Zentralprüfung 2015	66
3.2.4	Zentralprüfung 2014	71
3.2.5	Zentralprüfung 2013	79

3.2.6	Zentralprüfung 2012	86
3.2.7	Zentralprüfung 2011	92
3.2.8	Zentralprüfung 2010	95
3.2.9	Zentralprüfung 2009	98
3.2.10	Zentralprüfung 2008	102
3.2.11	Zentralprüfung 2007	106
3.3	Finalrunde theoretische Prüfung	109
3.3.1	Finalrunde theoretische Prüfung 2016	109
3.3.2	Finalrunde theoretische Prüfung 2015	125
3.3.3	Finalrunde theoretische Prüfung 2014	140
3.3.4	Finalrunde theoretische Prüfung 2013	152
3.3.5	Finalrunde theoretische Prüfung 2012	162
3.3.6	Finalrunde theoretische Prüfung 2011	173
3.3.7	Finalrunde theoretische Prüfung 2010	179
3.3.8	Finalrunde theoretische Prüfung 2009	186
3.3.9	Finalrunde theoretische Prüfung 2008	192
3.4	Finalrunde praktische Prüfung	195
3.4.1	Finalrunde praktische Prüfung 2016	195
3.4.2	Finalrunde praktische Prüfung 2015	198
3.4.3	Finalrunde praktische Prüfung 2014	202
3.4.4	Finalrunde praktische Prüfung 2013	205
3.4.5	Finalrunde praktische Prüfung 2012	209
3.4.6	Finalrunde praktische Prüfung 2011	211
3.4.7	Finalrunde praktische Prüfung 2010	214
3.4.8	Finalrunde praktische Prüfung 2009	217
3.4.9	Finalrunde praktische Prüfung 2008	220
4	LÖSUNGEN	221
4.1	Erste Runde	221
4.1.1	Erste Runde 2017	221
4.1.2	Erste Runde 2016	223
4.1.3	Erste Runde 2015	225
4.1.4	Erste Runde 2014	227
4.1.5	Erste Runde 2013	229
4.1.6	Erste Runde 2012	230
4.1.7	Erste Runde 2011	232
4.1.8	Erste Runde 2010	234
4.1.9	Erste Runde 2009	236
4.1.10	Erste Runde 2008	238
4.1.11	Erste Runde 2007	239
4.2	Zentralprüfung	241
4.2.1	Zentralprüfung 2017	241
4.2.2	Zentralprüfung 2016	250
4.2.3	Zentralprüfung 2015	258
4.2.4	Zentralprüfung 2014	264
4.2.5	Zentralprüfung 2013	272
4.2.6	Zentralprüfung 2012	280
4.2.7	Zentralprüfung 2011	288
4.2.8	Zentralprüfung 2010	291
4.2.9	Zentralprüfung 2009	295
4.2.10	Zentralprüfung 2008	300
4.2.11	Zentralprüfung 2007	303

4.3	Finalrunde theoretische Prüfung	306
4.3.1	Finalrunde theoretische Prüfung 2016	306
4.3.2	Finalrunde theoretische Prüfung 2015	323
4.3.3	Finalrunde theoretische Prüfung 2014	337
4.3.4	Finalrunde theoretische Prüfung 2013	350
4.3.5	Finalrunde theoretische Prüfung 2012	362
4.3.6	Finalrunde theoretische Prüfung 2011	373
4.3.7	Finalrunde theoretische Prüfung 2010	381
4.3.8	Finalrunde theoretische Prüfung 2009	385
4.3.9	Finalrunde theoretische Prüfung 2008	390
4.4	Finalrunde praktische Prüfung	393
4.4.1	Finalrunde praktische Prüfung 2016	393
4.4.2	Finalrunde praktische Prüfung 2015	395
4.4.3	Finalrunde praktische Prüfung 2014	397
4.4.4	Finalrunde praktische Prüfung 2013	399
4.4.5	Finalrunde praktische Prüfung 2012	401
4.4.6	Finalrunde praktische Prüfung 2011	403
4.4.7	Finalrunde praktische Prüfung 2010	406

1 VORWORT

Diese Sammlung alter Prüfungen soll eine Hilfe zur Vorbereitung für die Schweizer Chemieolympiade SwissChO sein. Die Prüfungen wurden konsequent gesammelt seit dem Jahr 2008, ältere Versionen sind nur teilweise vorhanden. Dabei wurden, soweit möglich, die Aufgaben ohne nachträgliches Editieren übernommen; teilweise sind es Übersetzungen der französischen Prüfungen. Die genauen Formulierungen sind natürlich bei jeder Prüfung abhängig von denjenigen, die sie schreiben.

Das Lösen alter Prüfungen ist eine der besten Methoden, sich vorzubereiten. Die Lösungen sind dazu gedacht, dass man sieht, in welchen Bereichen man noch Probleme hat und an diesen arbeiten kann. Eine Prüfung sollte dabei ohne Lösungen gemacht werden, auch wenn man dabei Fehler macht oder viel Zeit braucht. Man lernt mehr aus Fehlern oder Aufgaben, an denen man lange, aber selbstständig gearbeitet hat, als aus den Lösungen.

Allgemein sollte man sich immer überlegen, ob das Gemachte sinnvoll ist. Das beinhaltet eine sinnvolle Anzahl Stellen bei der Resultatangabe wie auch eine grobe Einschätzung, ob das erhaltene Resultat physikalisch und/oder chemisch sinnvoll ist. Das Ausschreiben aller Einheiten ist zwar teilweise recht mühsam, hilft aber gegen Einheitenfehler (immer in SI-Einheiten rechnen, wenn möglich) und zeigt Überlegungsfehler anhand einer falschen Einheit auf. Es zeigt auch, dass man mitdenken kann und nicht nur einen Taschenrechner bedienen kann.

Normalerweise gibt es immer auch Teilpunkte bei den Aufgaben. Eine richtige Idee wird normalerweise mit einer gewissen Anzahl von Teilpunkten belohnt. Es lohnt sich, die Ideen und Rechnungen klar und sauber aufzuschreiben, da dies dem Korrigierenden hilft, die Gedankengänge zu verstehen.

Ich hoffe, diese Sammlung hilft vielen Schülern bei ihrer Vorbereitung und zeigt ihnen auf, was sie erwartet. Falls jemand Fehler findet oder Anregungen hat, so ist er freundlich eingeladen, mir diese per Mail zu schreiben. Falls es Fragen zu den Aufgaben gibt, kann man diese mir per Mail schreiben, wobei ich nicht garantieren kann, dass ich alle beantworten werde, oder bei den SwissChO-Anlässen die anwesenden Mentoren fragen.

Eine elektronische Version dieses Dokuments kann unter <https://n.ethz.ch/~sutery/download/SwissChO/> gefunden werden.

Yannick Suter

suter@swisscho.ch oder sutery@student.ethz.ch

10. November 2017



2 BEREITGESTELLTE HILFSMITTEL

Bei den Zentralprüfungen und Finalprüfungen werden die unten wiedergegebenen Formeln sowie das Periodensystem ausgeteilt, sonst sind keine weiteren Hilfsmittel erlaubt. Ein Taschenrechner sollte mitgebracht werden.

KONSTANTEN UND FORMELN

Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideale Gasgleichung	$pV = nRT$
Gaskonstante	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Gibbs-Energie	$G = H - TS$
Faraday-Konstante	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln(K) = -nFE_{\text{Zelle}}^0$	
Planck-Konstante	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$	Nernst-Gleichung	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right)$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energie eines Photons	$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
Temperatur	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$	Lambert-Beer Gesetz	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot L$

Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten sind alle Konzentrationen auf die Standardkonzentration $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol l}^{-1}$ bezogen. Behandeln Sie in der gesamten Prüfung alle Gase als ideale Gase, sofern in der Aufgabe nicht anders beschrieben.

Periodensystem der Elemente

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30															17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38						
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc –	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57–71 –	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po –	85 At –	86 Rn –
87 Fr –	88 Ra –	89–103 –	104 Rf –	105 Db –	106 Sg –	107 Bh –	108 Hs –	109 Mt –	110 Ds –	111 Rg –	112 Cn –						
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm –	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97			
89 Ac –	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np –	94 Pu –	95 Am –	96 Cm –	97 Bk –	98 Cf –	99 Es –	100 Fm –	101 Md –	102 No –	103 Lr –			

3 PRÜFUNGEN

3.1 ERSTE RUNDE

Ungeachtet der Formulierung der jeweiligen Frage können keine, eine oder mehrere Antworten richtig sein.

3.1.1 ERSTE RUNDE 2017

1. Was heisst der Prozess bei dem ein Atom ein Elektron gewinnt oder verliert?
a) Ionisierung
b) Rekombination
c) Disproportionierung
d) Desublimation
e) Karbonisierung
2. Welche der folgenden Elemente, in ihrer stabilsten Form, sind bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck flüssig?
a) F
b) Ga
c) Hg
d) P
e) C
3. Welche der folgenden Verbindungen sind ionisch?
a) HCl
b) K_2SiF_6
c) CCl_4
d) $CaBr_2$
e) LiF
4. Welche der folgenden Ionen- oder Molekülpaare sind streng isoelektronisch?
a) NO^+ , CO
b) Cl_2 , Se_2^{2-}
c) NO^+ , C_2^{2-}
d) Cl_2 , S_2^{2-}
e) CO_2 , CS_2
5. Was ist der Oxidationszustand von Stickstoff in den folgenden Verbindungen?
X: NH_3 Y: $NO_2^\bullet$ Z: H_2NOH
a) X: +III, Y: +IV, Z: -I
b) X: +III, Y: +IV, Z: -I
c) X: +III, Y: +IV, Z: -I
d) X: +III, Y: +IV, Z: -I
6. Wie viele H_2O werden in der folgenden Reaktion benötigt?
 $Al_2C_3 + X H_2O \rightarrow 4 Al(OH)_3 + 3 CH_4$
a) 6
b) 3
c) 4
d) 24
e) 12
7. Bei der vollständigen Verbrennung von Ethan entstehen CO_2 und H_2O . Finde die richtigen, kleinsten ganzen Zahlen für die korrekte Stöchiometrie der folgenden Reaktion:
 $2 C_2H_6 + X O_2 \rightarrow Y CO_2 + Z H_2O$
a) $X = 3$, $Y = 2$, $Z = 3$
b) $X = 1$, $Y = 1$, $Z = 6$
c) $X = 7$, $Y = 4$, $Z = 6$
d) $X = 2$, $Y = 4$, $Z = 6$
e) $X = 7$, $Y = 6$, $Z = 4$
8. Was sind die konjugierten Basen von NH_3 und HCO_3^- ?
a) Nicht vorhanden, CO_3^{2-}
b) Nicht vorhanden, CO_2
c) NH_2^- , CO_3^{2-}
d) NH_2^- , CO_2
e) NH_4^+ , CO_3^{2-}
9. Welche der folgenden Lösungen ist am sauersten?
a) 1.0 mg HCl in 100 ml Wasser
b) 1.0 mg HCl in 100 ml Wasser
c) 1.0 mg HCl in 100 ml Wasser
d) 1.0 mg HCl in 100 ml Wasser
10. Chlor kann mit der folgenden Reaktion hergestellt werden:



Wieviele Gramm HCl werden für eine komplette Reaktion mit 10 g MnO_2 benötigt?

- a) 40 g b) 16.8 g c) 2.5 g d) 8.2 g
e) Kann nicht mit diesen Angaben berechnet werden.

11. Bleiben wir bei der Reaktion:



Auf welche Seite bewegt sich das Gleichgewicht, wenn A) mehr MnO_2 benutzt wird, und B) wenn der Druck erhöht wird?

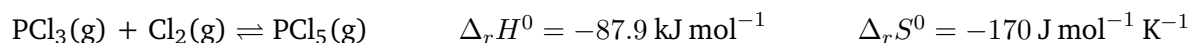
- a) Beide nach links
b) Beide nach rechts
c) A) nach links und B) nach rechts
d) A) nichts passiert und B) nach links
e) A) nach rechts und B) nach links
12. Bei 25°C können $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{OH})_2$ gelöst werden. Berechne das Löslichkeitsprodukt L .
- a) $L(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 2.0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$
b) $L(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 2.0 \cdot 10^{-14} \text{ mol l}^{-1}$
c) $L(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 4.9 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$
d) $L(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 2.0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$
e) $L(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 4.9 \cdot 10^{-15} \text{ mol l}^{-1}$

13. Welche Struktur(en) haben die folgenden Moleküle gemäss der VSEPR Theorie?

X: SnH_4 Y: SeF_3^-

- a) Beide planar
b) Beide planar
c) Beide planar
d) Beide planar
e) Beide planar
14. Für eine Reaktion bei der $\Delta_r H^0 > 0$ und $\Delta_r S^0 < 0$, welche Aussage ist richtig?
- a) Die Reaktion erfolgt spontan bei hohen Temperaturen.
b) Die Reaktion erfolgt spontan bei hohen Temperaturen.
c) Die Reaktion erfolgt spontan bei hohen Temperaturen.
d) Die Reaktion erfolgt spontan bei hohen Temperaturen.
e) Die Reaktion erfolgt spontan bei hohen Temperaturen.

15. Das Chlorierungsreagenz PCl_5 kann aus PCl_3 und Chlor hergestellt werden:



Bei welcher Temperatur wird die Reaktion bei Standarddruck und mit Standardkonzentrationen im Gleichgewicht sein unter der Annahme, dass $\Delta_r H^0$ und $\Delta_r S^0$ konstant sind?

- a) 0°C b) 244°C c) 517°C d) 790°C
16. Die Extinktion $E_{500} = 1.1934$ eines Pflanzenextrakts in Methanol wurde bei einer Wellenlänge von 500nm gemessen. Chlorophyll A hat einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{500} = 5967 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die Küvette eine Länge von 1 cm . Was ist die Konzentration von Chlorophyll A in dieser Lösung?
- a) 0.1 mM b) 0.1 M c) 0.2 M d) 0.2 mM e) 0.5 mM
17. Welche der folgenden Reaktionen sind höchstwahrscheinlich nullter Ordnung?
- a) Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser, durch ein Streichholz gestartet
b) Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser, durch ein Streichholz gestartet
c) Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser, durch ein Streichholz gestartet
d) Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser, durch ein Streichholz gestartet
18. Die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion ist $E_a = 1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Was ist die Reaktionsrate bei einer Temperatur von 298.15 K ? ($A = 0.1 \text{ mol s}^{-1}$)
- a) $k = 0.067$ b) $k = 0.067 \text{ mol s}^{-1}$
c) $k = 0.0067 \text{ mol s}^{-1}$ d) $k = 0.325 \text{ mol s}^{-1}$
e) $k = 0.0067 \text{ mol}^2 \text{ s}^{-2}$

19. Was ist die Reaktion für den radioaktiven α -Zerfall von $^{210}_{84}\text{Po}$?
- $^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + ^4_2\text{He}$
 - $^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + ^4_2\text{He}$
 - $^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + ^4_2\text{He}$
 - $^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + ^4_2\text{He}$
 - $^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + ^4_2\text{He}$
20. Tritium ^3_1T ist ein radioaktives Isotop von Wasserstoff und hat eine Halbwertszeit von 12.32 Jahren. Es wird im Zusammenhang mit Kernfusion als neue Energiequelle stark untersucht. Nach welcher Zeit sind 95% der ursprünglichen Kerne von 1 g Tritium zerfallen?
- 0.91 Tage
 - 0.91 Jahre
 - 53.2 Jahre
 - 94.2 Jahre
21. Es werden 0.1 mol Sauerstoff mit 0.5 mol Argon gemischt, und anschliessend ein Druck von 2 atm bei Raumtemperatur (25 °C) ausgeübt. Was ist das Volumen dieser Mischung?
- 7.3 dm³
 - 7.3 l
 - 3.6 l
 - 3.6 m³
 - 3.6 dm³
22. Bei der Herstellung von DNA Chips werden Schutzgruppen eingesetzt, die mittels Licht wieder entfernt werden können. Die minimale Photonenenergie für die Aktivierung ist $E_{\text{ph}} = 4.73 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Was für Wellenlängen muss das Licht besitzen um diese Photoreaktion zu starten?
- 532 nm und höher
 - 365 nm und tiefer
 - 420 nm und tiefer
 - 420 nm und höher
 - 532 nm und tiefer
23. Die Redoxpaare Au^{3+}/Au und $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ können eine Redoxreaktion eingehen, bei der Au^{3+} reduziert und Tl^+ oxidiert wird:
- $$\text{W Au}^{3+} + \text{X Tl}^+ \rightarrow \text{Y Au} + \text{Z Tl}^{3+}$$
- Was sind die stöchiometrischen Koeffizienten für diese Reaktion?
- $\text{W} = 1, \text{X} = 1, \text{Y} = 1, \text{Z} = 1$
 - $\text{W} = 1, \text{X} = 2, \text{Y} = 1, \text{Z} = 2$
 - $\text{W} = 2, \text{X} = 3, \text{Y} = 2, \text{Z} = 3$
 - $\text{W} = 3, \text{X} = 2, \text{Y} = 3, \text{Z} = 2$
24. Autobatterien basieren auf der Komproportionierung von Blei und Bleidioxid in verdünnter Schwefelsäure. Was ist die Spannung einer solchen galvanischen Zelle unter Standardbedingungen?

Elektrode	Halbzellenreaktion	E_0/V
Kathode	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.69
Anode	$\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36

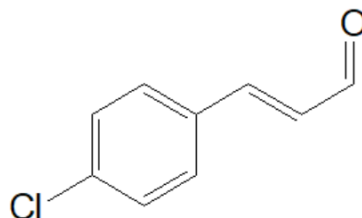
- 1.33 V
 - 2.05 V
 - 2.66 V
 - 4.10 V
25. Was ist der richtige Name für die folgende Verbindung?
- $$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$$
- Hexaammineisenat(II)-hexacyanochrom(III)
 - Hexaammineisenat(II)-hexacyanochrom(III)
 - Hexaammineisenat(II)-hexacyanochrom(III)
 - Hexaammineisenat(II)-hexacyanochrom(III)
 - Hexaammineisenat(II)-hexacyanochrom(III)

26. Wieviele Isomere existieren für die folgenden Komplexe?



- a) X: 2, Y: 6 b) X: 3, Y: 4 c) X: 2, Y: 2 d) X: 1, Y: 2 e) X: 2, Y: 0

27. Was ist der Name der folgenden Struktur?



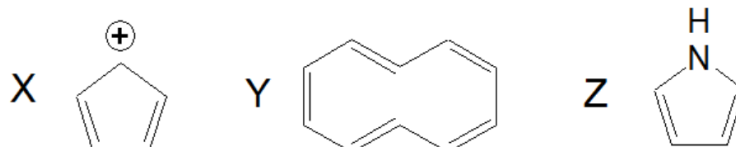
- a) (E)-3-(4-Chlorphenyl)propenal b) (Z)-4-(3-Propenal)benzylchlorid
c) (E)-4-(3-Propanon)phenylchlorid d) (Z)-3-(4-Chlorphenyl)propanon
e) (E)-3-(4-Chlorbenzyl)propenon

28. Was ist die Hybridisierung des Kohlenstoffatoms in den folgenden Molekülen?



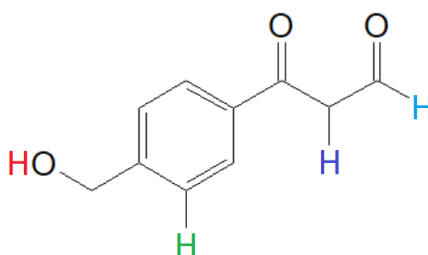
- a) X: sp^3 , Y: sp , Z: sp^3 b) X: sp , Y: sp^2 , Z: sp^3
c) X: sp^2 , Y: sp^3 , Z: sp d) X: sp , Y: sp^2 , Z: sp^2
e) X: sp^2 , Y: sp , Z: sp^2

29. Sind die folgenden Moleküle aromatisch, antiaromatisch, oder nicht aromatisch?



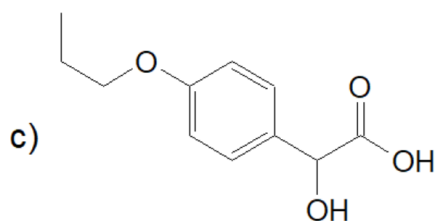
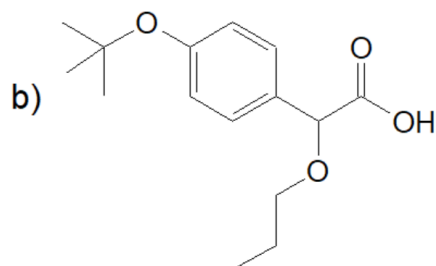
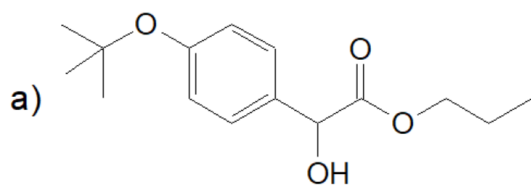
- a) X: Aromatisch, Y: Nicht aromatisch, Z: Aromatisch
b) X: Aromatisch, Y: Nicht aromatisch, Z: Aromatisch
c) X: Aromatisch, Y: Nicht aromatisch, Z: Aromatisch
d) X: Aromatisch, Y: Nicht aromatisch, Z: Aromatisch
e) X: Aromatisch, Y: Nicht aromatisch, Z: Aromatisch

30. Welches der folgenden farbigen Protonen ist das sauerste? (Von links nach rechts: Rot, grün, blau, türkis.)



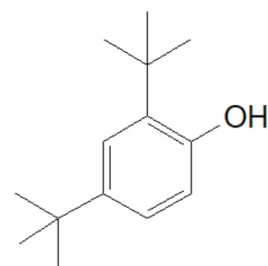
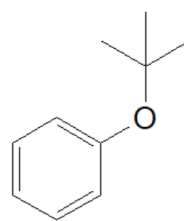
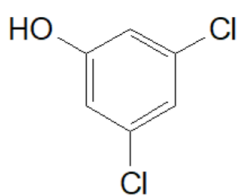
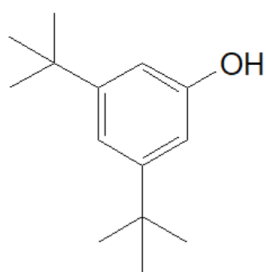
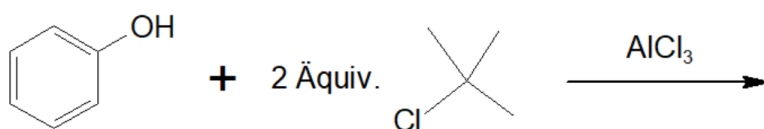
- a) Das rote Proton b) Das blaue Proton
c) Das türkise Proton d) Das grüne Proton

31. Was ist das Hauptprodukt der folgenden Reaktion?



d) Es findet keine Reaktion statt

32. Was ist das Hauptprodukt der folgenden Reaktion?



a)

b)

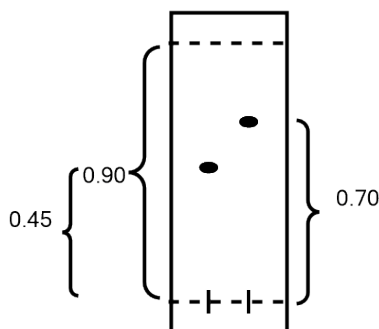
c)

d)

3.1.2 ERSTE RUNDE 2016

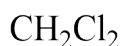
1. Wie heisst der Phasenübergang von gasförmig zu fest?
a) Kondensation b) Verdampfung c) Rekombination
d) Erstarrung e) Resublimation
2. Welche Ionenpaare sind isoelektronisch?
a) Ni^+ , Pd^+ b) Fe^{2+} , Cu^{5+} c) H^+ , He^{2+}
d) Ca^{2+} , Na^+ e) Pd^{2+} , Rh^+
3. Was ist die Struktur von DMSO (Dimethylsulfoxid) nach der VSEPR-Theorie?
a) Trigonal planar b) Quadratisch planar c) Tetraedrisch
d) Trigonal pyramidal e) Bisphenoidal
4. Welche der folgenden Nuklidpaare haben die gleiche Anzahl an Neutronen?
a) ^{120}I , ^{118}Sb b) ^{121}Pd , ^{135}Nd c) ^{124}Te , ^{128}Cs
d) ^{111}Pd , ^{121}Xe e) ^{171}Ho , ^{180}Ir
5. Aminoacetonitril ist eine schwache Säure mit $\text{p}K_a = 5.34$ bei 25°C . Was ist der pH Wert einer 1 M wässrigen Lösung von Aminoacetonitril?
a) 11.33 b) 9.67 c) 5.34 d) 2.67 e) 1.66
6. Welche der folgenden Vorschläge sind Eigenschaften von Pufferlösungen?
a) Der pH ändert sich sehr langsam innerhalb des Pufferbereichs.
b) Der pH ändert sich sehr langsam innerhalb des Pufferbereichs.
c) Der pH ändert sich sehr langsam innerhalb des Pufferbereichs.
d) Der pH ändert sich sehr langsam innerhalb des Pufferbereichs.
e) Der pH ändert sich sehr langsam innerhalb des Pufferbereichs.
7. Ein Stahlgefäss mit Volumen $V = 50\text{ l}$ enthält Helium bei Raumtemperatur (25°C). Das Druckmessgerät zeigt $p = 6.2\text{ bar}$ an. Was ist die Masse des Gases?
a) 0.5 mg b) 5 g c) 50 g d) 597 g e) 50 kg
8. Wasser absorbiert Infrarotstrahlung bei etwa 3000 cm^{-1} . Welche Wellenlänge hat dieses Licht?
a) 3.33 m b) 0.333 cm c) $3.33\text{ }\mu\text{m}$ d) 33.33 nm e) 333 nm
9. Die Absorbanz A einer Lösung eines roten Farbstoffes ($M = 232.45\text{ g mol}^{-1}$) mit Konzentration $c = 1.0\text{ g l}^{-1}$ wurde bei $\lambda = 490\text{ nm}$ gemessen. Die Küvette war 50.00 mm lang. Die gemessene Absorbanz beträgt $A = 1.21$. Was ist der molare Absorptionskoeffizient?
a) $\epsilon = 0.24\text{ g}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ b) $\epsilon = 5.6\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ c) $\epsilon = 56.3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
d) $\epsilon = 56.3\text{ M}^{-1}\text{ mm}^{-1}$ e) $\epsilon = 241\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
10. Welche der folgenden Säuren hat den höchsten Protolysegrad in einer wässrigen Lösung, wenn alles andere (Konzentration, Temperatur...) gleich ist?
a) L-Serin, $K_a = 6.46 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ b) Fumarsäure, $K_a = 6.31 \cdot 10^{-4}\text{ M}$
c) Kreatinin, $K_a = 1.58 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ d) 3-Iodophenol, $K_a = 9.33 \cdot 10^{-10}\text{ M}$
e) Uracil, $K_a = 3.55 \cdot 10^{-10}\text{ M}$

11. Welches Wertepaar gehört zu den richtigen R_f Werten der zwei Verbindungen auf dem DC?



- a) 2.00, 1.28 b) 0.64, 1.56 c) 0.50, 0.78 d) 0.45, 0.20
e) Es ist nicht möglich dies mit den gegebenen Informationen herauszufinden.

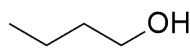
12. Ordne die folgenden vier Verbindungen nach ihrem Siedepunkt. Beginne bei der Substanz mit dem tiefsten Siedepunkt:



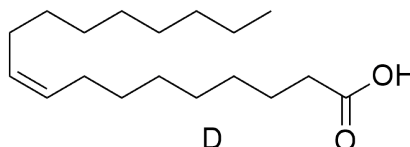
A



B



C



D

a) BCAD

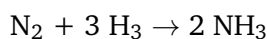
b) BACD

c) ABCD

d) ABDC

e) BADC

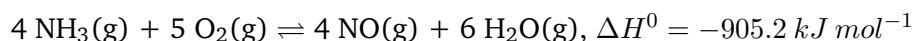
13. Die folgende Reaktion befindet sich im Gleichgewicht:



Eine Druckerhöhung bewirkt

- a) dass mehr Wasserstoff produziert wird
b) dass mehr Ammoniak produziert wird
c) keine Auswirkung auf das Gleichgewicht

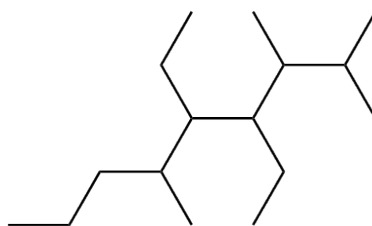
14. Die folgende Reaktion ist wichtig in der Produktion von Salpetersäure:



Welche der folgenden Auswahlmöglichkeiten führt zu einer Erhöhung der Produktion an NO?

- a) Temperaturerhöhung b) Temperaturerniedrigung c) Zugabe von NH_3
d) Erhöhung des Druckes e) Druckabfall

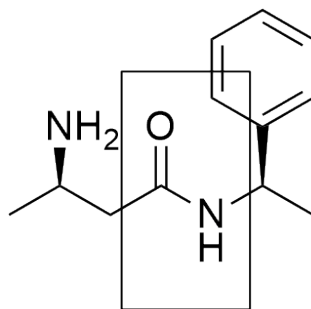
15. Was ist der Name des folgenden Moleküls?



- a) 2,3,6-Trimethyl-4,5-diethylnonan
c) 5,6-Diethyl-4,7,8-trimethylnonan
e) 4,5-Diethyl-2,3,6-trimethylnonan

- b) 2,3,6-Trimethyl-4,5-biethylnonan
d) 4,5-Diethyl-2,3,6-trimethylnonen

16. Was ist/sind der/die Name(n) der umrandeten, funktionellen Gruppe?

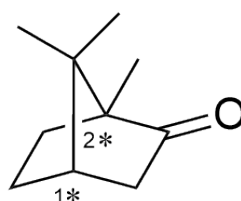


- a) Ester
d) Säure-Bindung
- b) Amid
e) Peptidbindung
- c) Amin

17. Benenne den folgenden Komplex $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$

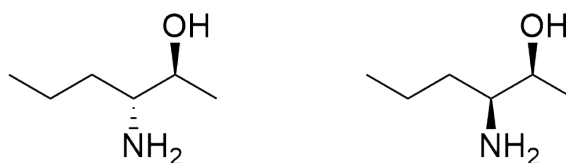
- a) Natriumdicyanoaurat (I)
c) Natriumdicyanoaurat (III)
e) Golddicyanodisodii (III)
- b) Natriumdicyangold (I)
d) Golddicyanodisodii (I)

18. Was ist die richtige Konfiguration (R or S) der beiden Stereozentren?



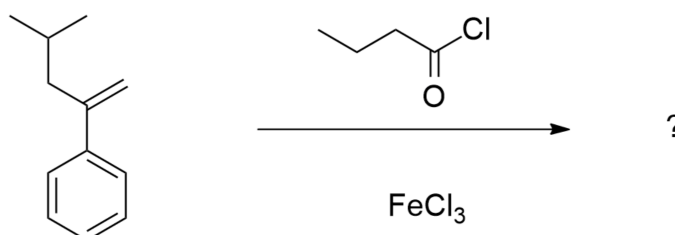
- a) S, R
b) R, R
c) R, S
d) S, S

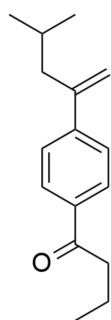
19. Die folgenden zwei Moleküle sind



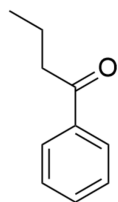
- a) Stereoisomere
d) Konformere
- b) Enantiomere
e) identisch
- c) Diastereomere

20. Was ist das Hauptprodukt der folgenden Reaktion?

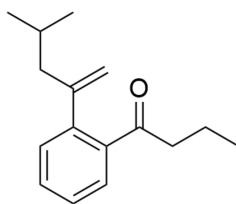




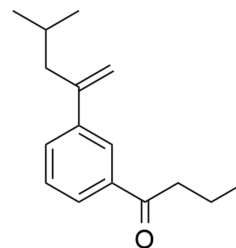
a)



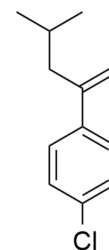
b)



c)

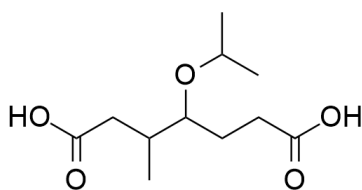
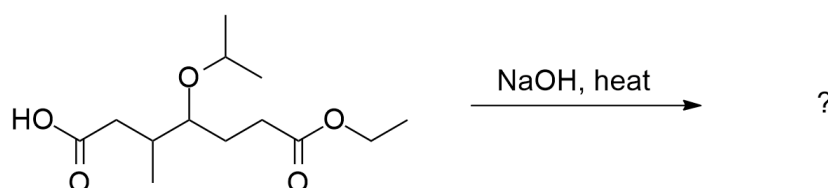


d)

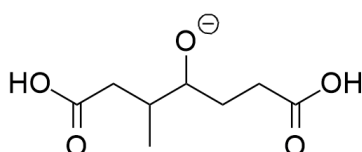


e)

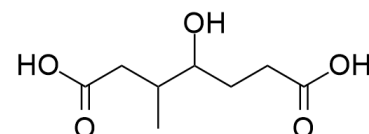
21. Was ist das Hauptprodukt der folgenden Reaktion (heat = Erhitzen)?



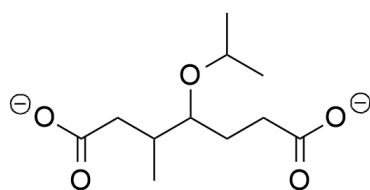
a)



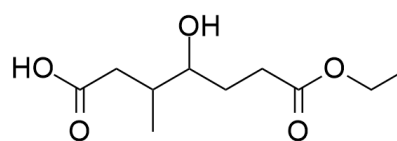
b)



c)



d)



e)

22. Wie viel Sauerstoff (in Liter) wird verbraucht, wenn 5 g Magnesium zu MgO verbrannt wird? Dabei gelten Standardbedingungen (1 atm, 298.15 K).

a) 4.61 l

b) 4.94 l

c) 2.74 l

d) 2.31 l

23. Wieviel festes Natriumhydroxid NaOH wird benötigt, um 10 ml einer 0.1 M HCl Lösung zu neutralisieren?

a) 39.9 mg

b) 79.8 mg

c) 3.9 g

d) 15.1 mg

24. Wieviel Mol Kohlenstoff wird benötigt um ein Mol Eisen aus Fe₂O₃ zu gewinnen (der Kohlenstoff wird bloss zu CO oxidiert)?

a) 1.5 mol

b) 3 mol

c) 6 mol

d) 2 mol

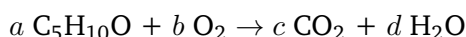
25. Was ist die Oxidationszahl von Chrom in Cr_2O_3 ?
a) I b) II c) III d) 2/3
26. Was ist die Oxidationszahl von Stickstoff im Nitrat-Ion NO_3^- ?
a) V b) -1 c) -3 d) 0
27. Was ist die Oxidationszahl von Chlor in NH_4ClO_4 ?
a) III b) V c) VII d) -I
28. Das Löslichkeitsprodukt von AgI ist $8 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$. Was ist die maximale Silberkonzentration in einer Lösung mit $[\text{I}^-] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$?
a) $4 \cdot 10^{-21} \text{ M}$ b) $4 \cdot 10^{-13} \text{ M}$ c) $2 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ d) $2 \cdot 10^{-21} \text{ M}$
29. Das Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ist $10^{-38} \text{ mol}^4 \text{ l}^{-4}$. Ab welchem pH wird Eisen aus einer $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-8} \text{ M}$ Lösung ausfallen? Tipp: Die Dissoziationskonstante von Wasser ist $K = 10^{-14}$.
a) 9 b) 4 c) 10 d) 7
30. Welche Aussage ist für eine Reaktion mit $\Delta_r H^\circ < 0$ und $\Delta_r S^\circ < 0$ korrekt?
a) Die Reaktion findet bei hohen Temperaturen spontaner statt.
b) Die Reaktion findet bei hohen Temperaturen spontaner statt.
c) Die Reaktion findet bei hohen Temperaturen spontaner statt.
d) Die Reaktion findet bei hohen Temperaturen spontaner statt.
31. Thorium 232 hat eine Halbwertszeit von $1.405 \cdot 10^{10}$ Jahren. Wie viel Prozent des ^{232}Th , welches vor $4.5 \cdot 10^9$ Jahren auf der Erde entstand, ist noch vorhanden?
a) 72.6 % b) 11.4 % c) 65.4 % d) 80.1 %
32. Das Isotop ^{222}Rn zerfällt mit zwei Alpha- und einem Betazerfall in ein neues Element. Welches Element bzw. Isotop ist gemeint?
a) ^{212}Bi b) ^{214}Bi c) ^{214}Tl d) ^{218}Rn
33. Bei Uran 235 kann es nach einem Neutroneneinfang zur Kernspaltung kommen. Zwei Nuklide und drei Neutronen entstehen bei dieser Reaktion. Welche sind diese beiden Nuklide?
a) ^{144}Ba , ^{89}Kr b) ^{144}Ba , ^{88}Kr c) ^{144}Ba , ^{89}Br d) ^{145}Ba , ^{89}Br

3.1.3 ERSTE RUNDE 2015

1. Kupfer ist ein Element, das in der Natur als Isotopengemisch zweier Isotopen, ^{63}Cu und ^{65}Cu , vorkommt. Die Massen dieser Isotopen sind 62.98773 u und 64.92825 u , die Masse des Gemischs 63.546 u .

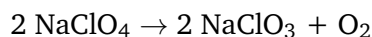
Was sind die Massenprozent w_{63} und w_{65} der zwei Isotopen?

- a) $w_{63} = 57.93\%$ und $w_{65} = 42.07\%$ b) $w_{63} = 28.77\%$ und $w_{65} = 71.23\%$
 c) $w_{63} = 71.23\%$ und $w_{65} = 28.77\%$ d) $w_{63} = 69.15\%$ und $w_{65} = 30.85\%$
 e) $w_{63} = 30.85\%$ und $w_{65} = 69.15\%$
2. Ordne die folgenden Halogenwasserstoffe nach ihrer Säurestärke relativ zueinander:
 a) $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ b) $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$
 c) $\text{HCl} > \text{HBr} > \text{HF} > \text{HI}$ d) $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HF} < \text{HI}$
 e) $\text{HI} < \text{HBr} < \text{HF} < \text{HCl}$
3. Das Löslichkeitsprodukt für Blei(II)-iodat $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ beträgt $K_{\text{LP}} = 3.69 \cdot 10^{-13}\text{ M}^3$. Was ist die Konzentration des Iodat-Anions in einer gesättigten Lösung von Blei(II)-iodat?
 a) $1.435 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ b) $1.356 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ c) $9.037 \cdot 10^{-5}\text{ M}$
 d) $7.173 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ e) $4.518 \cdot 10^{-5}\text{ M}$
4. Wie heisst der Phasenübergang von Gas zu Flüssigkeit?
 a) Rekombination b) Vaporisation c) Ablagerung
 d) Resublimation e) Kondensation
5. Gegeben ist die vollständige Verbrennung von Pentanon:



Welche Kombination $a; b; c; d$ der stöchiometrischen Koeffizienten ist richtig?

- a) 1; 6; 4; 4 b) 1; 6; 5; 5 c) 1; 7; 5; 4
 d) 1; 7; 5; 5 e) 2; 13; 10; 10
6. Betrachte die Reaktion von Natriumperchlorat NaClO_4 zu Natriumchlorat NaClO_3 unter Abgabe von Sauerstoff bei Raumtemperatur (20°C):



Die folgenden Daten sind gegeben:

Substanz	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol^{-1}	S° $\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$
NaClO_4	-383.3	142.3
NaClO_3	-365.8	123.4
$\text{O}_2(\text{g})$	0.0	205.0
$\text{O}_2(\text{g})$	0.0	205.0

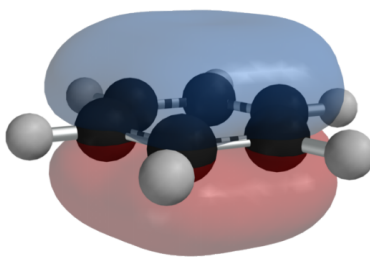
Basierend auf den obigen Daten, welche der folgenden Aussagen sind richtig?

- a) Die Reaktion ist spontan b) Die Reaktion ist exergon
 c) Die Reaktion ist endergon d) Die Reaktion ist endotherm
 e) Die Reaktion erhöht die Entropie
7. Dimethylsulfoxid $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ist ein polares Lösungsmittel. Welche Geometrie nimmt es gemäss VSEPR-Theorie an?
 a) Gewinkelt b) Trigonal pyramidal c) Tetraedrisch
 d) Trigonal bipyramidal e) Oktaedrisch
8. Photonen werden von einem Laser bei $\lambda = 492\text{ nm}$ emittiert. Was ist die Energie von einem Mol dieser Photonen?
 a) $4.026 \cdot 10^{-19}\text{ J}$ b) $2.712 \cdot 10^{-12}\text{ J}$ c) $5.870 \cdot 10^{-8}\text{ J}$
 d) $2.425 \cdot 10^5\text{ J}$ e) $6.687 \cdot 10^{25}\text{ J}$



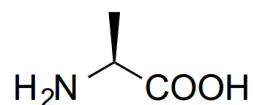
9. Was ist das Molekulargewicht von 2-(Trimethylsilyl)propanal?
a) 22 g mol^{-1} b) 65 g mol^{-1} c) 72 g mol^{-1}
d) 130 g mol^{-1} e) 144 g mol^{-1}
10. Was ist die maximal extrahierbare Menge an Aluminium aus 94.4 g Aluminium(III)-oxid Al_2O_3 ?
a) 25.0 g b) 37.3 g c) 50.0 g d) 94.4 g e) 189 g
11. Was ist der Name von $\text{Na}_2[\text{PdCl}_6]$?
a) Natrium-hexachloropalladat(IV) b) Bis-natrium platinohexachlorid(IV)
c) Natrium-hexachloropadat(III) d) Palladiohexachloridum(IV) disodii
e) Bis-natrium palladohexachlorid(IV)
12. Was sind die Oxidationszahlen von Sauerstoff und Schwefel in SO_3^- ?
a) S: -I O: -I b) S: 0 O: -III c) S: II O: -II
d) S: IV O: -I e) S: V O: -II
13. Gib alle möglichen Produkte der Reaktion von Wasser und Kohlenstoffmonoxid an.
a) H_2 b) O_2 c) CO_2 d) H_2N_2 e) CH_3OH
14. Du löst 31 g Na_2O in 250 ml destilliertem Wasser auf. Markiere die korrekten Aussagen.
a) $c(\text{Na}^+) = 2 \text{ mol l}^{-1}$ b) $c(\text{Na}^+) = 4 \text{ mol l}^{-1}$ c) $c(\text{O}^{2-}) = 1 \text{ mol l}^{-1}$
d) $c(\text{OH}^-) = 2 \text{ mol l}^{-1}$ e) $c(\text{OH}^-) = 4 \text{ mol l}^{-1}$
15. Was ist der pH einer 0.1585 mM Lösung von HCl?
a) 0.5 b) 0.8 c) 3.5 d) 3.8 e) 4.2
16. Du hast Absorbanzmessungen bei einer bestimmten Wellenlänge für eine Substanz in wässriger Lösung (Konzentrationen 0.01M und 0.05M) mit Hilfe einer Küvette mit Länge 1cm durchgeführt. Die Absorbanzen, die gemessen wurden, waren 0.25 und 1.25. Was ist der molare Extinktionskoeffizient der Substanz?
Hinweis: Das Lambert-Beer Gesetz lautet $A = \epsilon \cdot c \cdot l$.
a) $0.04 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ b) 0.04 mol l^{-1} c) $25 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
d) 25 mol l^{-1} e) Keine der obigen Antworten
17. Eine Fabrik in der Gegend will, dass du die Sicherheit ihres Prozesses beurteilst. Sie wollen eine Reaktion durchführen, welche Wärme mit einer Rate von 27.8 MJ h^{-1} freisetzt. Die Reaktionsmischung (totale Masse 550 kg) hat eine Wärmekapazität von $c_s = 1.42 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ein Kühlsystem mit einer Kühlleistung von 22.4 MJ h^{-1} wurde installiert. Wie lange braucht die Reaktion, um 150°C zu erreichen, unter der Annahme, dass optimal gerührt wird und bei Reaktionsbeginn Raumtemperatur (293 K) herrschte?
a) 9.93 h b) 18.8 h c) 21.7 h d) 37.6 h e) 188 h
18. Ein Katalysator ...
a) ... ändert den Reaktionspfad
b) ... senkt die Differenz der freien Energie ΔG
c) ... besteht immer aus einem Edelmetall
d) ... senkt die Aktivierungsenergie
e) ... ist keine der obigen Antworten

19. Welche Art Molekülorbital ist in der folgenden Abbildung gezeigt?



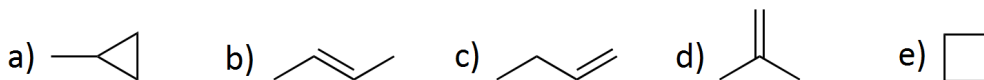
- a) s b) p c) sp^2 d) σ e) π

20. L-Alanin ist eine einfache α -Aminosäure, deren Seitenkette aus einer einzigen Methylgruppe besteht. Was ist der systematische IUPAC-Name?

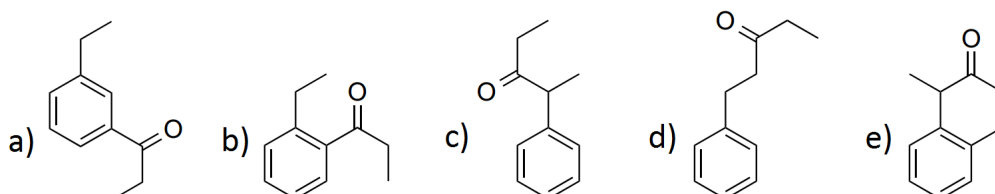
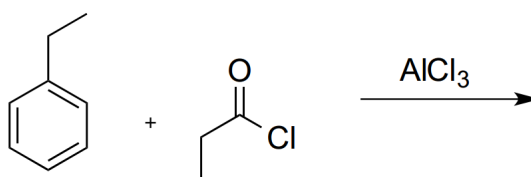


- a) (R)-1-Amino-1-methylpropansäure b) (S)-1-Amino-1-methylpropansäure
c) (R)-2-Aminopropansäure d) (S)-2-Aminopropansäure
e) (R)-2-Propan-aminosäure

21. 2-Methyl-2-iodopropan ist relativ instabil und zerfällt relativ einfach bei Temperaturen über 60 °C. Welche Art Zerfallsprodukt ist zu erwarten? *Hinweis: Der Zerfall kann durch Addition einer Base unterstützt werden.*



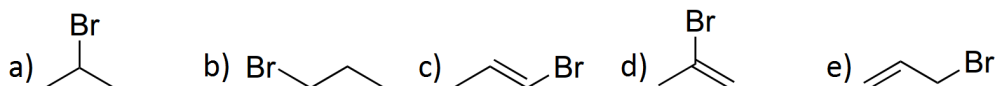
22. Was ist das wahrscheinlichste Produkt der folgenden Reaktion?



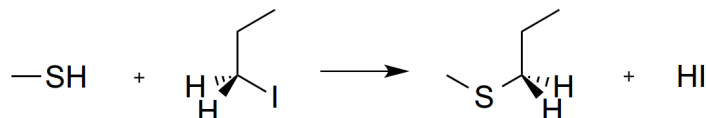
23. Wieviele Konstitutionsisomere mit der Formel C_5H_{10} existieren?

- a) 3 b) 7 c) 10 d) 13 e) 17

24. Was ist das Produkt der Reaktion von 1-Propen mit HBr?



25. Benenne den folgenden Reaktionstyp:

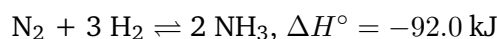


- a) S_N1 b) S_N2 c) S_Ni d) E1 e) E2

26. Du hast eine Substanz, welche 40.00 % Kohlenstoff enthält. Welche der folgenden Formeln passen zu dieser Beobachtung?

- a) C₂H₆O b) C₃H₆O c) C₃H₆O₃ d) C₆H₁₂O e) C₈H₁₆O₂

27. Betrachten wir den *Haber-Bosch*-Prozess. Die chemische Gleichung für den Prozess lautet:



Welche Massnahmen können ergriffen werden, um das Gleichgewicht in Richtung Ammoniak zu verschieben?

- a) Erhöhen der Temperatur b) Senken der Temperatur c) Erhöhen des Drucks
d) Senken des Drucks e) Zugabe von Wasserstoff

28. Gegeben sind folgende Elektrodenpotentiale:

Halbzellenreaktion					E° / V
Cs ⁺	+	e ⁻	→	Cs	-3.03
Y ³⁺	+	3 e ⁻	→	Y	-2.37
Al ³⁺	+	3 e ⁻	→	Al	-1.66
Zn ²⁺	+	2 e ⁻	→	Zn	-0.76

Halbzellenreaktion					E° / V
Cu ²⁺	+	2 e ⁻	→	Cu	+0.34
Ag ⁺	+	e ⁻	→	Ag	+0.80
Au ⁺	+	3 e ⁻	→	Au	+1.83

Welche der folgenden theoretischen galvanischen Zellen würden die höchste Spannung liefern?

- a) Y | Y³⁺ || Al³⁺ | Al b) Cs | Cs⁺ || Al³⁺ | Al c) Y | Y³⁺ || Cu²⁺ | Cu
d) Zn | Zn²⁺ || Ag⁺ | Ag e) Cu | Cu²⁺ || Au⁺ | Au

29. Gegeben sind drei hypothetische Verbindungen A, B, und C, welche nur über eine oxidierte und eine reduzierte Form, angezeigt durch die Indices _{ox} und _{red}, verfügen. Drei Experimente wurden durchgeführt um herauszufinden, welche der Substanz am edelsten, und welche am unedelsten ist. In jedem Experiment wurden zwei Substanzen gemischt und es wurde notiert, ob eine Reaktion festgestellt wurde oder nicht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle:

Reaktionspartner	Reaktion beobachtet
C _{ox} + B _{red}	JA
A _{ox} + B _{red}	JA
A _{ox} + C _{red}	NEIN

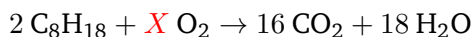
- a) A, B, C b) B, C, A c) C, A, B d) A, C, B e) C, B, A

3.1.4 ERSTE RUNDE 2014

1. Vanadium kommt als Gemisch zweier Isotope vor: $^{50}_{23}\text{V}$ mit Masse 49.0472 u und $^{51}_{23}\text{V}$ mit Masse 50.9440 u. Die mittlere Atommasse beträgt 50.9415 u. Wie viel % Massenanteil hat jedes Isotop?

- a) $^{50}_{23}\text{V} : ^{51}_{23}\text{V} = 0.003\% : 99.997\%$ b) $^{50}_{23}\text{V} : ^{51}_{23}\text{V} = 49.9\% : 50.1\%$
 c) $^{50}_{23}\text{V} : ^{51}_{23}\text{V} = 49.43\% : 50.57\%$ d) $^{50}_{23}\text{V} : ^{51}_{23}\text{V} = 0.25\% : 99.75\%$
 e) $^{50}_{23}\text{V} : ^{51}_{23}\text{V} = 60\% : 40\%$

2. Finde den fehlenden stöchiometrischen Koeffizienten X .



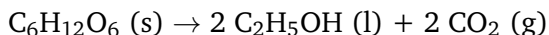
- a) 16 b) 25 c) 50 d) 9 e) 17

3. Wie viel Mol CO_2 wird bei der vollständigen Verbrennung von einem Mol Thiophen frei?



- a) 0 mol b) 2 mol c) 4 mol d) 8 mol e) 3 mol

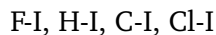
4. Bei der alkoholischen Gärung wird Glucose folgendermassen umgesetzt:



Welche Wärmemenge wird umgesetzt, wenn ein Liter Wein entsteht, der 95.0g Alkohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) enthält? ($\Delta H = -67 \text{ kJ}/(\text{mol Glukose})$)

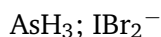
- a) -69.1 kJ b) $+2.07 \text{ kJ}$ c) $+28 \text{ kJ}$
 d) -1.42 kJ e) -32.44 kJ

5. Ordne mit Hilfe der Elektronegativität die Bindungen nach zunehmender Polarität:



- a) $\text{H-I} < \text{C-I} < \text{Cl-I} < \text{F-I}$ b) $\text{F-I} < \text{H-I} < \text{C-I} < \text{Cl-I}$
 c) $\text{Cl-I} < \text{H-I} < \text{F-I} = \text{C-I}$ d) $\text{C-I} < \text{Cl-I} < \text{H-I} < \text{F-I}$
 e) $\text{C-I} > \text{Cl-I} > \text{F-I} > \text{H-I}$

6. Sage mit Hilfe der VSEPR-Theorie die Gestalt der folgenden zwei Moleküle/-ionen voraus:



- a) trigonal-pyramidal; gewinkelt b) planar; tetraedisch
 c) trigonal-pyramidal; linear d) planar; linear
 e) tetraedisch; gewinkelt

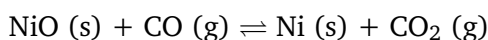
7. In Wasser lösen sich bei 25°C 0.00376 g AgCl in 2 Liter Lösung. Wie gross ist das Löslichkeitsprodukt von AgCl ?

- a) $1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ b) $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ c) $0.85 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
 d) $3.4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ e) $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

8. Gebe die Oxidationszahlen von N in N_2H_4 (Hydrazin) und Ta in TaOCl_3 an:

- a) N(+I); Ta(-3) b) N(0); Ta(III) c) N(-2); Ta(V) d) N(-1); Ta(II) e) N(-3); Ta(V)

9. Gegeben ist die exotherme Reaktion:



Wie wird das Gleichgewicht beeinflusst, wenn die Temperatur erhöht wird (I), der Druck gesenkt wird (II) oder CO entfernt wird (III)?

Das Gleichgewicht verschiebt sich

- a) (I) nach links; (II) nicht; (III) nach links
- b) (I) nach rechts; (II) nach rechts; (III) nach links
- c) (I) nach rechts; (II) nach links; (III) nach rechts
- d) (I) nach links; (II) nicht; (III) nach rechts
- e) (I) nach links; (II) nach rechts; (III) nicht

10. Welches ist die konjugierte Base von NH_3 ?

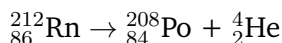
- a) NH_4^+
- b) NH_3^-
- c) NH_3^+
- d) gibt es keine
- e) NH_2^-

11. Benenne den folgenden Komplex:



- a) Zink-Platin-hexachlorid^{IV}
- b) Zink-platinohexachlorid(+4)
- c) Zink-hexachloridoplatinat(IV)
- d) Zink-chloridoplatinat(VI)
- e) Zinn-hexachloridoplatin(IV)

12. Welche Zerfallsreaktion ist gegeben durch die folgende Gleichung?



- a) α -Emission von ${}_{86}^{212}\text{Rn}$
- b) β^+ -Emission von ${}_{86}^{212}\text{Rn}$
- c) β^- -Emission von ${}_{86}^{212}\text{Rn}$
- d) γ -Emission von ${}_{86}^{212}\text{Rn}$
- e) Neutronen-Abspaltung von ${}_{86}^{212}\text{Rn}$

13. Die Umsetzung von 1,2-Dehydrobenzol mit Wasser zu Phenol ist eine

- a) Eliminierungsreaktion
- b) Veresterung
- c) Additionsreaktion
- d) Hydrolyse
- e) Aminierung

14. Was ist der pH einer 0.025 M HBr-Lösung?

- a) 0.025
- b) 1.6
- c) 5.5
- d) 7
- e) 11

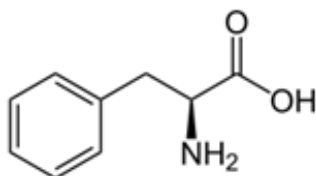
15. Der Wechsel vom festen zum gasförmigen Aggregatzustand heisst

- a) Erstarren
- b) Verdampfen
- c) Explosion
- d) Kondensation
- e) Sublimation

16. Welches ist die Hybridisierung der C-Atome in der Cyanessigsäure (NCCH_2COOH) von links nach rechts?

- a) sp , sp^2 , sp^3
- b) sp , sp^3 , sp^2
- c) sp^2 , sp^2 , sp^3
- d) sp^3 , sp , sp^2
- e) sp^2 , sp^3 , sp

17. Wie lauten der Trivialname und der offizielle Name des folgenden chemischen Moleküls nach IUPAC?



- a) L-Phenylalanin, (S)-2-Amino-3-phenylpropansäure
- b) L-Phenylalanin, (R)-2-Amino-3-phenylpropansäure
- c) D-Phenylalanin, (R)-2-Amino-3-phenylpropansäure
- d) L-Isoleucin, (S)-2-Amino-3-methylpentansäure
- e) D-Isoleucin, (S)-2-Amino-3-methylpentansäure

18. Im Folgenden wird die Reaktion von Calciumcarbonat zu Calciumoxid und Kohlendioxid betrachtet:



$$\Delta_f H^\circ (\text{CaCO}_3 (\text{s})) = -1206.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta_f H^\circ (\text{CaO} (\text{s})) = -635.09 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) = -393.51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad S^\circ (\text{CaCO}_3 (\text{s})) = 92.9 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$S^\circ (\text{CaO} (\text{s})) = 39.8 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad S^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) = 213.7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

- 18.1 Wie gross ist die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion?

- a) 178.3 kJ/mol b) -178.3 kJ/mol c) 965.32 kJ/mol
d) -965.32 kJ/mol e) 692.6 kJ/mol

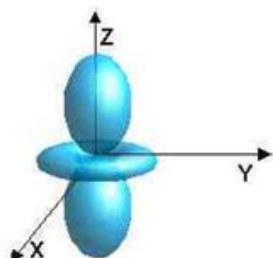
- 18.2 Was ist die minimale bzw. maximale Temperatur, bei der Reaktion freiwillig abläuft (sonst alles Standardbedingungen)?

- a) 837 °C b) < 800 °C c) 383 °C
d) < 1110.2 °C e) 2220.2 °C

- 18.3 Was sind die Oxidationszahlen aller Atome in den Verbindungen der Reaktion von links nach rechts?

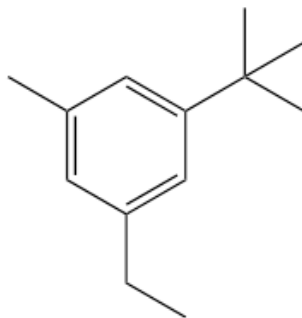
- a) Ca: 2, C: 1, O: -1 Ca: 2, O: -2 C: 2, O: -1 b) Ca: 2, C: 4, O: -2 Ca: 4, O: -4 C: 4, O: -2
c) Ca: 2, C: 4, O: -2 Ca: 2, O: -2 C: 2, O: -1 d) Ca: 2, C: 4, O: -2 Ca: 2, O: -2 C: 4, O: -2
e) Ca: 2, C: 1, O: -1 Ca: 4, O: -4 C: 4, O: -2

19. Um welches Orbital handelt es sich?

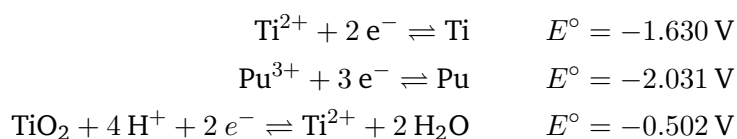


- a) $d_{x^2-y^2}$ b) d_{xy} c) d_{yz} d) d_{z^2} e) p_z

20. Was ist die korrekte Bezeichnung für das folgende Molekül?



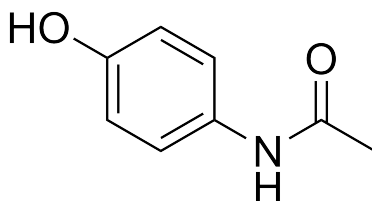
- a) *sec*-Butyl-3-methyl-5-ethylbenzol b) *sec*-Butyl-5-ethyl-3-methylbenzol
c) *tert*-Butyl-3-methyl-5-ethylbenzol d) *tert*-Butyl-5-methyl-3-ethylbenzol
e) *tert*-Butyl-3-ethyl-5-methylbenzol
21. Ein kondensiertes Ringsystem mit der Summenformel $C_{17}H_{26}$ kann maximal wieviele Ringe haben?
a) 0 b) 3 c) 5 d) 13 e) 17
22. In einem Labor der Radiochemie wird mit giftigen, basischen Plutoniumsalzen gearbeitet. Der Laborführer hat als Lagerungsgefässe für die wässrigen Lösungen Titanbehälter, welche über eine schützende Oxidschicht verfügen, vorgeschlagen. Was war die Konsequenz dieser Entscheidung?



- a) Plutonium schied ab an den Gefässwänden.
b) Die Lösungen frassen das Titan an, Löcher in den Gefässwänden waren die Folge.
c) Es gingen Titan-Ionen in Lösung über.
d) Alle oben genannten. Die Folge davon waren aufwändige Dekontaminationsarbeiten.
e) Nichts passierte.
23. Die Verbindung $C_{22}H_{34}N_4O_9$ hat eine molare Masse von
a) 499 mol/g b) 499 g/mol c) 266 mol/g d) 266 g/mol e) 69 kg/mol

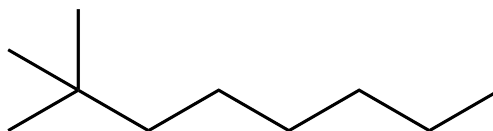
3.1.5 ERSTE RUNDE 2013

1. Was ist die Summenformel des abgebildeten Moleküls?



- a) $C_8H_7NO_2$ b) $C_8H_{15}NO$ c) $C_8H_9NO_2$ d) $C_8H_8NO_2$ e) $C_8H_2NO_2$

2. Was ist die IUPAC-Bezeichnung für das folgende Molekül?



- a) *tert*-Butylhexan b) 1,1,1-Trimethylheptan
c) 1,1,1-Methylheptan d) 2,2-Dimethyloctan
e) 2,2-Methyloctan

3. Wie kann die Struktur von NH_3 beschrieben werden?

- a) Trigonal planar b) Trigonale Bipyramide
c) Linear d) Quadratisch planar
e) Trigonale Pyramide

4. Wie kann die Struktur von XeF_4 beschrieben werden?

- a) Oktaeder b) Trigonale Bipyramide
c) Tetraeder d) Quadratisch planar
e) Trigonale Pyramide

5. 5 g wasserfreies $CaCl_2$ werden in 1 l Wasser aufgelöst. Wie gross ist die Konzentration der Cl^- Ionen?

- a) 0.45 M b) 0.045 M c) 0.0045 M d) 0.00045 M e) Keine dieser Werte

6. Wir möchten eine Lösung von H_2SO_4 in Wasser mit der Konzentration 2 mol l^{-1} erhalten. Welche Kombination/en müssen wir wählen, damit wir diese Lösung erhalten?

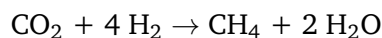
- a) 20 ml 1 M H_2SO_4 mit 100 ml Wasser
b) 75 ml 4 M H_2SO_4 auf 150 ml mit Wasser auffüllen
c) 100 ml konz. H_2SO_4 auf 150 ml mit Wasser auffüllen
d) 50 ml 8 M H_2SO_4 auf 200 ml mit Wasser auffüllen
e) Keine der obigen Antworten

7. Eine Lösung von 0.5 mol NaH_2PO_4 und 0.5 mol H_3PO_4 in 1000 ml Wasser hat folgende Eigenschaften:

- a) Neutral b) Sauer
c) Basisch d) Entspricht einer 1 M Salzsäure
e) Puffer

8. Welche der folgenden Lösungen hat den tiefsten pH?
Gegeben sind $pK_s(\text{HCl}) = -7$, $pK_s(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.75$, $pK_s(\text{HCOOH}) = 3.75$, $pK_s(\text{HBr}) = -9$
a) HCl 0.003 M b) CH_3COOH 0.1 M c) HBr 0.001 M d) HCOOH 0.1 M e) Reines Wasser
9. Wir versetzen 50 ml einer 0.1 M NaCl Lösung mit 50 mg AgCl . Was ist die Konzentration von Ag^+ ?
Gegeben: $K_L(\text{AgCl}) = 1.77 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$.
a) $1.77 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ b) $1.74 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ c) 0.1 mol l^{-1}
d) $3.49 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ e) $1.33 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$
10. Wie gross ist der pH einer gesättigten Calciumhydroxid-Lösung? $K_L = 5.02 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$
a) 12.03 b) 12.23 c) 12.33 d) 12.53 e) 1.47
11. Wir möchten den Essigsäuregehalt in herkömmlichem Essig bestimmen. Dazu werden 5 ml einer Essig-Probe auf ein totales Volumen von 100 ml verdünnt. Anschliessend wird mit einer 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung titriert. Der Äquivalenzpunkt wird nach 39.9 ml erreicht. Wie gross ist der Essigsäure-Gehalt im analysierten Essig? $M(\text{Essigsäure}) = 60.05 \text{ g mol}^{-1}$
a) 96 g l^{-1} b) 2.4 g l^{-1} c) 24 g l^{-1} d) 45 g l^{-1} e) 48 g l^{-1}
12. Bei der Analyse einer Aspirin-Pille mit einer Masse von 602 mg findest du heraus, dass sie $2.80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Acetylsalicylsäure enthält. Wie vielen Masseprozent entspricht das?
 $M(\text{Acetylsalicylsäure}) = 180.16 \text{ g mol}^{-1}$
a) 119% b) 62% c) 50% d) 10% e) 84%
13. Wie viele ungepaarte Elektronen haben folgende Ionen? Cu^+ ; Cl^- ; Co^{2+}
a) 1; 2; 0 b) 1; 2; 0 c) 0; 0; 3 d) 0; 0; 3 e) 1; 0; 1
14. Sterling-Silber besteht aus 92.5% Silber und 7.5% Kupfer. Wie viele Ag-Atome kommen auf ein Cu-Atom?
a) 0.14 Ag-Atome pro Cu-Atom
b) 12.30 Ag-Atome pro Cu-Atom
c) 7.27 Ag-Atome pro Cu-Atom
d) 21.0 Ag-Atome pro Cu-Atom
e) 1.70 Ag-Atome pro Cu-Atom
15. Ordne nach abnehmenden Bindungswinkeln: Cl_2O , CCl_4 , NCl_3
a) $\text{Cl}_2\text{O} > \text{CCl}_4 > \text{NCl}_3$ b) $\text{CCl}_4 > \text{NCl}_3 > \text{Cl}_2\text{O}$
c) $\text{CCl}_4 > \text{Cl}_2\text{O} > \text{NCl}_3$ d) $\text{NCl}_3 > \text{CCl}_4 > \text{Cl}_2\text{O}$
e) $\text{NCl}_3 > \text{Cl}_2\text{O} > \text{CCl}_4$
16. Welche Oxidationszahl hat das Zentralatom des folgenden Komplexes? $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
a) +II b) +III c) -I d) -II e) -III
17. Gib die Formel für den folgenden Komplex an: Kalium-tetrabromidoaurat(III)
a) $[\text{KBr}_4\text{Au}]^{-3}$ b) $\text{K}[\text{BrAu}_4]$ c) $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ d) $\text{K}_4[\text{AuBr}]$ e) $\text{K}[\text{AuBr}_4]^{3-}$
18. Auf der Verpackung von Perchlorsäure sind zwei Gefahrensymbole abgebildet. Das eine ist mit "C", das andere mit "O" gekennzeichnet. Was bedeutet das?
a) Perchlorsäure ist giftig und ätzend.
b) Perchlorsäure ist ätzend und leichtentzündlich.
c) Perchlorsäure ist hochentzündlich und giftig.
d) Perchlorsäure ist ätzend und brandfördernd.
e) Perchlorsäure ist gesundheitsschädlich und radioaktiv.

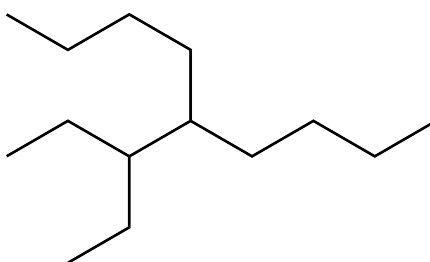
19. Welches Polymer wird aus Chlorethen-Monomeren hergestellt?
 a) Teflon b) PVC c) Plexiglas d) Kautschuk e) Polystyrol
20. CH₄ könnte in Zukunft als mobile Wasserstoffquelle wichtig werden. Es kann gemäss folgender Reaktion hergestellt werden:



Gegeben sind $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Welche der folgenden Aussagen ist/sind richtig?

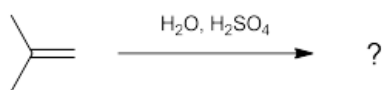
- a) $\Delta_r H^\circ < 0$ b) $\Delta_r H^\circ > 0$
 c) Die Reaktion ist endotherm d) Die Reaktion ist exotherm
 e) Keine der obigen Aussagen sind richtig
21. Was ist die IUPAC-Bezeichnung für das folgende Molekül?

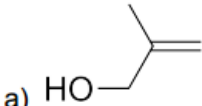
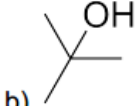
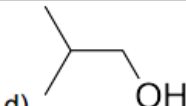
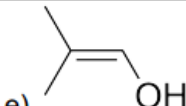


- a) 5-(1-Ethylpropyl)nonan b) 3-Ethyl-4-butyl-5-propyloctan
 c) 6-Ethyl-5-butyl-4-propyloctan d) 1,1-Diethyl-2-butylhexan
 e) 1,1-Ethyl-2-butylhexan
22. Wie viele Konstitutionsisomere existieren für die Summenformel C₄H₆?
 a) 5 b) 6 c) 7 d) 8 e) 9
23. Ein Katalysator ...
 a) ... ändert den Reaktionspfad.
 b) ... verkleinert die Aktivierungsenergie.
 c) ... beschleunigt die Reaktion.
 d) ... gibt es nur in Autos.
 e) ... ändert die Gleichgewichtskonstante nicht.
24. Für welche der folgende(n) Lösung(en) ist es empfehlenswert, eine Teflonflasche anstelle einer Glasflasche zu verwenden?
 a) HCl aq. b) H₂SO₄ aq. c) Ethanol
 d) HF aq. e) Keine der hier angegebenen
25. 1 mol Photonen mit einer Wellenlänge von 730 nm haben eine Gesamtenergie von
 a) $2.72 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ b) $1.64 \cdot 10^5 \text{ J}$ c) $6.50 \cdot 10^{-20} \text{ cal}$
 d) $27.21 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ e) 39.2 kcal
26. Diphenylpolyene mit der Formel H₅C₆-(CH=CH-)_n-C₆H₅ können Licht absorbieren. Die Wellenlänge des absorbierten Lichts hängt von *n* ab. Gib die Reihenfolge für *n* an, in der die Wellenlänge der maximalen Absorption zunehmen soll.
 a) 6, 5, 4, 3, 2 b) 6, 4, 2, 5, 3 c) 3, 5, 2, 4, 6 d) 2, 3, 4, 5, 6 e) 2, 4, 6, 3, 5
27. Was ist/sind Produkt(e) der Reaktion von Chlormethan und Natriumhydroxid in Wasser?
 a) NaCH₃ b) C₂H₆ c) Cl₂ d) NaCl e) CH₃OH



28. Was ist das Hauptprodukt der folgenden Reaktion?

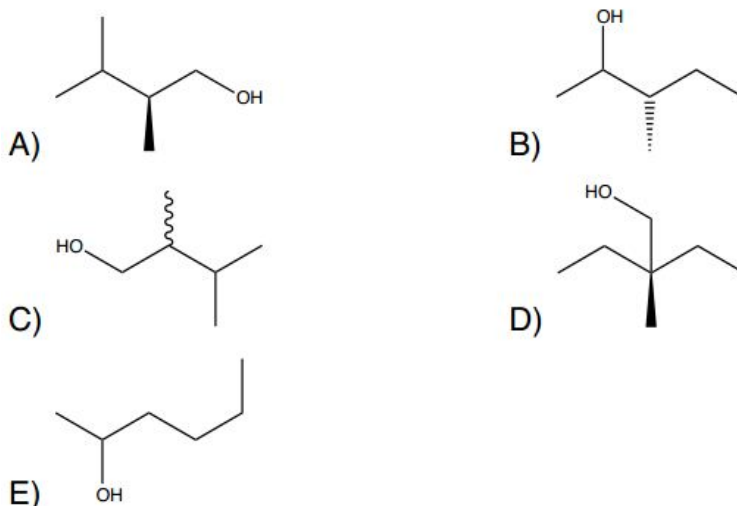


a) 	b) 	c) 
d) 	e) 	

3.1.6 ERSTE RUNDE 2012

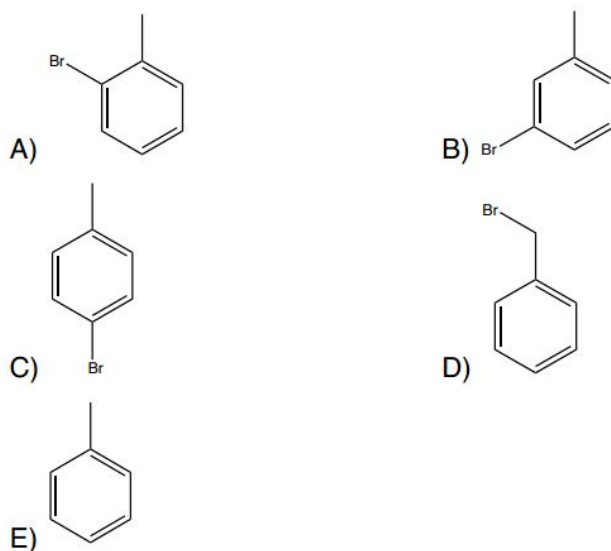
1. Was ist Oxidan?
a) H_2O_2 b) H_2O c) PH_3 d) CH_4 e) O_2
2. Was für ein Produkt erwartest du bei der Reaktion von Propen und HBr ?
a) 1,3-Dibrompropan
b) 1-Brompropan
c) 2-Brompropan
d) Keine Reaktion
3. Welche der folgenden Verbindungen sind nicht chiral?
a) Aspirin
b) Bromchlorfluormethan
c) Glukose
d) 2-Butanol
4. Atomarer Wasserstoff kann folgende Kombination an Elementarteilchen enthalten
a) p b) $p + e^-$ c) $p + e^- + n$ d) $p + e^- + 2n$ e) $e^- + e^+$
5. Welche der vorangehenden Teilchenkombinationen bilden/bildet ein radioaktives Isotop?
a) p b) $p + e^-$ c) $p + e^- + n$ d) $p + e^- + 2n$ e) $e^- + e^+$
6. Die Halbwertszeit einer radioaktiven Substanz ist definiert ...
a) als die Zeit die vergeht, bis die Substanz nicht mehr radioaktiv ist.
b) als die Zeit die vergeht, bis die Masse sich halbiert hat.
c) als die Zeit die vergeht, bis nur noch die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Menge an radioaktivem Material vorhanden ist.
d) über die Gleichung: $t_{1/2} = \frac{\log_{10}(2)}{k}$
e) über die Gleichung: $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$
7. Bei der Reaktion von Eisen(III)oxid mit Aluminium entsteht sehr viel Wärme ($\Delta H^\circ = -848 \text{ kJ mol}^{-1}$). Wieviel Wärme wird frei bei der Reaktion von 10 g eines stöchiometrischen Gemisches?
a) 54.8 kJ b) 45.4 kJ c) 41.3 kJ d) 51.0 kJ e) 43.1 kJ
8. Wie verändert sich der pH einer konzentrierten Salzsäurelösung, wenn man sie im Verhältnis 1:2 mit reinem Wasser verdünnt?
A) Kann ohne die Angabe des ursprünglichen pHs nicht berechnet werden.
B) $+\log_{10}(0.5)$
C) $\cdot 2$
D) $\cdot 0.5$
E) $+0.5$
9. Die Oxidationszahl vom Schwefel in Schwefelhexafluorid ist
a) -2 b) +II c) +III d) +V e) +VI
10. Die Oxidationszahl von Sauerstoff in H_2O_2 ist
a) -2 b) -1 c) 0 d) +I e) +II
11. Diamant ist ...
A) thermodynamisch instabil
B) kinetisch instabil
C) teuer

- D) eine chemische Modifikation von Silizium
E) ein Salz
12. Wenn ein Liter einer 1 M Essigsäure und 0.5 Liter einer 1 M Natronlauge gemischt werden, sind die entstandenen 1.5 Liter
a) Sauer b) Neutral c) Basisch d) Gepuffert e) Nicht leitend
13. Wieviele Isomere besitzt die Summenformel C_3H_3Br ?
a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5
14. Für die Herstellung von Lithium wird unter anderem das Mineral Amblygonit ($LiAl[PO_4]F$) verwendet. Berechne die Menge Lithium, die aus einem Kilogramm Amblygonit gewonnen werden können.
a) 12 g b) 31 g c) 94 g d) 62 g e) 47 g
15. Zu welcher/n Struktur/en gehört der Name 2,3-Dimethylbutan-1-ol?

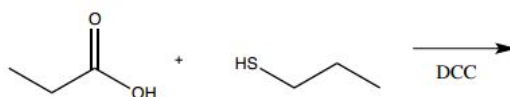


16. Nehmen wir an, dass Caesar mit seinem letzten Atemzug 2l Luft (Dichte $\rho = 1.1 \text{ kg m}^{-3}$) aussties und die Gesamtmasse der Atmosphäre $5.1 \cdot 10^{18} \text{ kg}$ beträgt. Wie gross ist die durchschnittliche Anzahl an Molekülen von Caesars letztem Atemzug, die man pro Atemzug (2 l) einatmet? Du kannst davon ausgehen, dass Luft nur aus Stickstoff besteht.
a) 1060034 b) 0.375 c) 439.2 d) 20.3 e) 42
17. Welche der folgenden Elemente benötigen genau $1 e^-$ um die Edelgaskonfiguration zu erreichen?
a) Fluor b) Strontium c) Tellur d) Iod e) Kalium

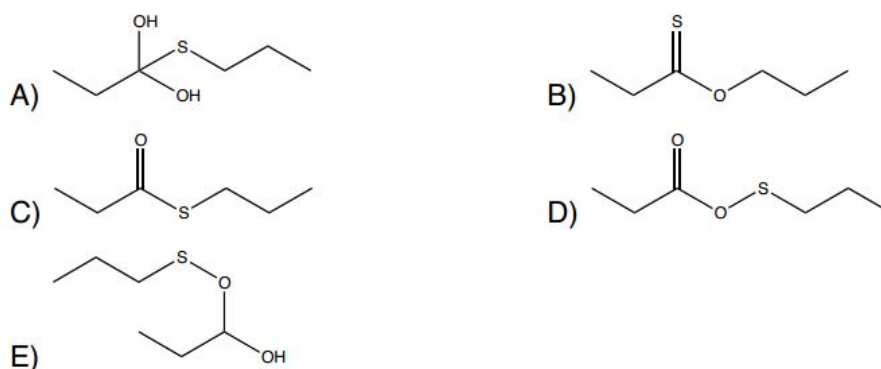
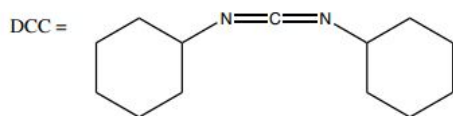
18. Welche(s) Produkt(e) entstehen bei der Reaktion von Toluol, Eisen(II)bromid und Brom?



19. Welches ist das Produkt der folgenden Reaktion?



wobei



20. Ein Farbstoff absorbiert bei einer Wellenlänge von 600 nm. Was für eine Farbe hat er?

a) Violett

b) Blau

c) Grün

d) Gelb

e) Orange

21. Berechne die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen, die für die Blaufärbung verantwortlich sind.

a) $3.3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

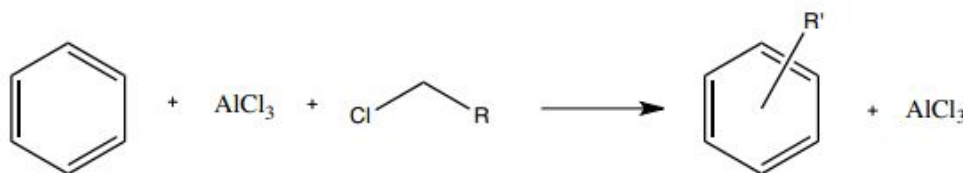
b) $4.4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

c) $1.1 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

d) $2.2 \cdot 10^{-21} \text{ J}$

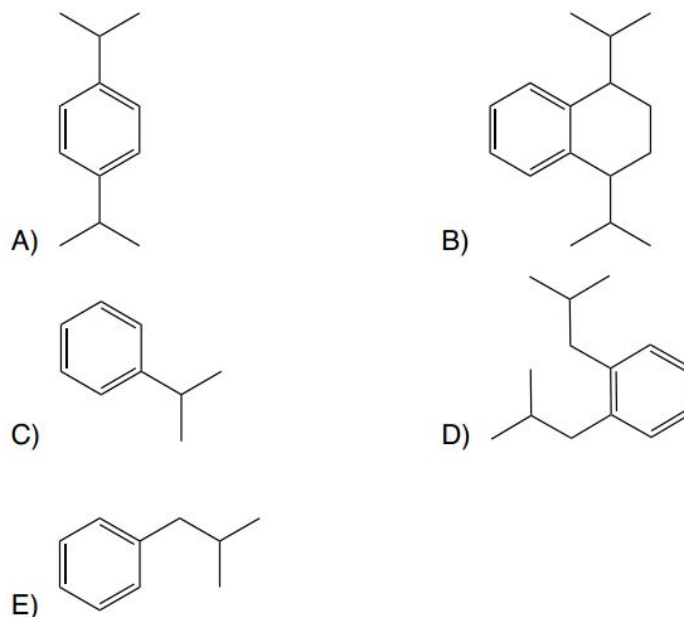
e) $5.5 \cdot 10^{-17} \text{ J}$

22. Ein Katalysator ...
a) vergrössert die Aktivierungsenergie
b) verkleinert die Aktivierungsenergie
c) vergrössert die Gibbs-Energie
d) verkleinert die Gibbs-Energie
e) verschiebt das Gleichgewicht
23. Berechne den pH einer 0.1 M Essigsäurelösung ($pK_s = 4.75$)
a) pH = 3.2 b) pH = 11.1 c) pH = 10.8 d) pH = 2.9 e) pH = 1
24. Welche der folgenden Elemente haben im atomaren Zustand eine vollständig gefüllte 4f-Unterschale?
a) W b) Tc c) Eu d) Pu e) Lu
25. Kreuze die korrekte(n) Aussage(n) an:
a) Die Neutronen im Atomkern sind massgebend für die chemischen Eigenschaften eines Atoms.
b) Beim Betazerfall entsteht immer entweder ein Elektron oder ein Positron.
c) Ein Alpha Teilchen und ein H^+ -Ion sind das Gleiche.
d) Protonen, Neutronen und Elektronen haben die gleiche Masse.
e) Neutronen und Antineutronen haben die gleiche Ladung.
26. Bei der Herstellung von Königswasser entsteht sogenanntes naszierendes Chlor. Was ist die korrekte Reaktionsgleichung für diesen Vorgang im Königswasser?
a) $HNO_3 + 3 HCl \rightarrow NOCl + 2 Cl_{nasc} + 2 H_2O$
b) $HSO_4 + 3 HCl \rightarrow SOCl_2 + Cl_{nasc} + 2 H_2O + \bullet OH$
c) $2 HNO_3 + 8 HCl \rightarrow NCl_3 + 2 Cl_{nasc} + 4 H_2O + H_2O_2$
d) $H_2SO_3 + 2 HCl \rightarrow SO_2 + 2 Cl_{nasc} + 2 H_2O + H_2$
e) $HNO_2 + 1 HCl \rightarrow NOCl + 2 Cl_{nasc} + H_2O$
27. Eine unbekannte Flüssigkeit hat bei $100^\circ C$ einen Dampfdruck von 800 torr ($1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa}$). Welche Aussage(n) kann/können über die Flüssigkeit gemacht werden?
a) Der Siedepunkt bei Normaldruck liegt oberhalb von 373.15 K .
b) Der Siedepunkt bei Normaldruck liegt unterhalb von 373.15 K .
c) Der Siedepunkt bei Normaldruck liegt genau bei 373.15 K .
d) Bei der Flüssigkeit handelt es sich um Wasser.
e) Die Flüssigkeit wird bei $0^\circ C$ fest.
28. Im folgenden betrachten wir eine Friedel-Crafts-Alkylierung. Welche Rolle übernimmt Aluminiumchlorid in dieser Reaktion?

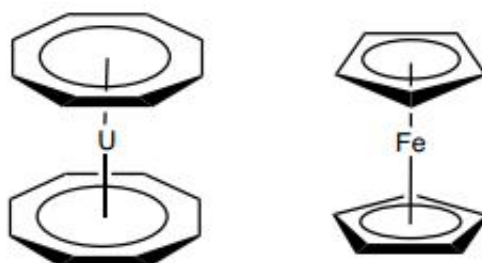


- a) Die eines Katalysators
b) Die eines Reagens
c) Die des Startmaterials
d) Es nimmt nicht an der Reaktion

29. Welche(s) Produkt(e) erwartest Du für die in Aufgabe 28 beschriebene Reaktion, wenn $R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ist?



30. Metallocene bilden eine spezielle Gruppe innerhalb der metallorganischen Verbindungen. In dieser Aufgabe widmen wir uns zwei Vertretern der Metallocene, dem Uranocen und dem Ferrocen. Welche Aussagen können über diese zwei Verbindungen gemacht werden?



- a) Die zwei Kohlenstoffringe in den Verbindungen sind planar.
- b) Die zwei Kohlenstoffringe in den Verbindungen sind antiaromatisch.
- c) Die zwei Kohlenstoffringe in den Verbindungen besitzen jeweils 10 bzw. 6 π -Elektronen.
- d) Uran und Eisen haben in diesen zwei Verbindungen jeweils die gleiche Oxidationszahl.
- e) Uranocen und Ferrocen haben keine Gesamtladung.

3.1.7 ERSTE RUNDE 2011

1. Wie heissen die negativ geladenen Partikel eines Atom?
a) Elektronen b) Negatronen c) Neutronen d) Protonen e) Stromion
2. Wieviele Mol Chlorgas können mit 1 mol H_2 vollständig zu Chlorwasserstoff reagieren?
a) 0.25 mol b) 0.5 mol c) 1 mol d) 2 mol e) 4 mol
3. Korund (Al_2O_3) ist ein wichtiges Mineral in der Industrie. Wieviel Aluminium kann man maximal aus 1 kg Korund gewinnen?
a) ca. 10 g b) ca. 20 g c) ca. 520 g d) ca. 530 g e) ca. 850 g
4. Genau ein Elektron in der äussersten s-Unterschale hat/haben ...
a) K b) Ca c) Y d) Fe e) Ne
5. Kreuze die korrekte(n) Aussage(n) an:
a) Die Ordnungszahl eines Elements ist immer grösser als seine Massenzahl.
b) Ist die Ordnungszahl eines Elements X grösser als jene des Elements Z, so muss auch die Massenzahl von X grösser als jene von Z sein.
c) Massenzahl minus Ordnungszahl ergibt die Anzahl Neutronen.
d) Die Ordnungszahl kann aus dem Elementsymbol abgeleitet werden.
e) Alle Elemente mit der gleichen Massenzahl verhalten sich gleich.
6. Der pH-Wert einer 10^{-4} M Salzsäurelösung ist ...
a) 1 b) 4 c) 7 d) 11 e) 14
7. Essigsäure hat einen pK-Wert von ca. 4.8. Nun wird 1 Liter Lösung zubereitet, die 0.1 mol Essigsäure und 0.1 mol Natriumacetat enthält. Was ist der pH-Wert dieser Lösung?
a) 4.8 b) 5.8 c) 7 d) 9.2 e) 10.3
8. Aus der Lösung aus Aufgabe 7 wird 100 ml entnommen und auf 1 Liter verdünnt. Wie hoch ist der pH-Wert jetzt?
a) 4.8 b) 5.8 c) 7 d) 9.2 e) 10.3
9. Für die Titration von 5 ml Zitronensäurelösung (z.B. in Zitronensaft), wurden 90 ml einer 0.1 M NaOH-Lösung benötigt. Zitronensäure kann drei H^+ abgeben und es wurde bis zum dritten Äquivalenzpunkt titriert. Wie hoch ist die Konzentration von Zitronensäure in der Lösung?
a) 20 mmol/l b) 60 mmol/l c) 90 mmol/l d) 180 mmol/l e) 300 mmol/l
10. Ein Tropfen Wasser sind etwa 0.05 ml. Wie viele Wassermoleküle hat so ein Tropfen bei $4^\circ C$ (Dichte = 1000 kg m^{-3})?
a) $2.8 \cdot 10^3$ b) $5.6 \cdot 10^{11}$ c) $1.7 \cdot 10^{21}$ d) $5.4 \cdot 10^{23}$ e) $3.0 \cdot 10^{34}$
11. Eine immer noch verwendete Einheit der Energie ist das Elektronvolt eV. $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Welche Wellenlänge hat ein Photon mit 1 eV Energie?
a) $1.9 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ b) $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ c) $7.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ d) $8.1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ e) $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
12. Der überdurchschnittliche Schüler Hans hat 3 Chemikalienflaschen (X, Y und Z) vor sich. Leider hatten sich die Etiketten abgelöst: Er weiss nur, dass er Na_2CO_3 , Zitronensäure und $CaCl_2$ in den Flaschen hat. Er macht 3 Experimente und beobachtet:
X und Y werden zusammen in Wasser gelöst: Es gibt einen Niederschlag.
X und Z werden zusammen in Wasser gelöst: Es geschieht nichts.
Y und Z werden zusammen in Wasser gelöst: Es bilden sich Gasblasen.
Welche Zuordnung ist richtig?

- a) X enthält Na_2CO_3 , Y enthält Zitronensäure und Z enthält CaCl_2 .
b) X enthält Na_2CO_3 , Z enthält Zitronensäure und Y enthält CaCl_2 .
c) Y enthält Na_2CO_3 , X enthält Zitronensäure und Z enthält CaCl_2 .
d) Y enthält Na_2CO_3 , Z enthält Zitronensäure und X enthält CaCl_2 .
e) Z enthält Na_2CO_3 , Y enthält Zitronensäure und X enthält CaCl_2 .

13. Was ist die Oxidationszahl von Sauerstoff in O_2 ?

- a) -4 b) -3 c) -2 d) -1 e) 0

14. Was ist die Oxidationszahl von Sauerstoff in CH_2O ?

- a) -4 b) -3 c) -2 d) -1 e) 0

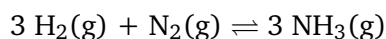
15. Was ist die Oxidationszahl von Sauerstoff in Kaliumchromat K_2CrO_4 ?

- a) -4 b) -3 c) -2 d) -1 e) 0

16. Der Metallstab welcher Metalle läuft rot an, wenn man ihn in eine CuSO_4 -Lösung taucht?

- a) Blei b) Eisen c) Gold d) Silber e) Zinn

17. Ammoniak kann nach folgender Gleichung hergestellt werden:



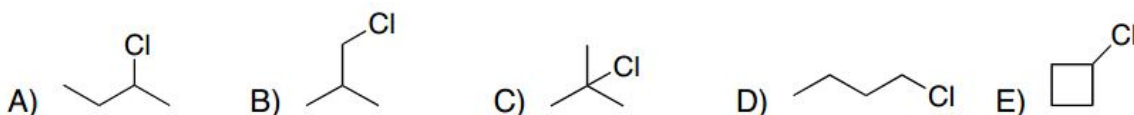
Durch welche Massnahmen kann mehr Produkt erhalten werden?

- a) Druckerhöhung
b) Druckerniedrigung
c) Temperaturerhöhung
d) Temperaturerniedrigung
e) Der Anteil der Produkte bleibt konstant.

18. Wieviele Konstitutionsisomere mit der Bruttoformel C_5H_{12} gibt es?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5

19. Bei der Reaktion von 1-Buten mit Chlorwasserstoff entsteht eine Verbindung mit der Bruttoformel $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. Welche Struktur hat diese Verbindung?



20. In welcher Beziehung stehen die folgenden Verbindungen zueinander?



Sie sind:

- a) Konformere
b) Diastereomere
c) Enantiomer
d) Konstitutionsisomere
e) identisch

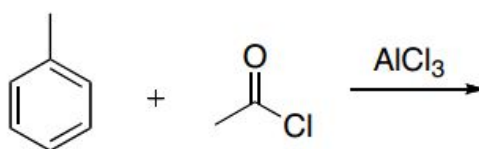
21. In welcher Beziehung stehen die folgenden Verbindungen zueinander?



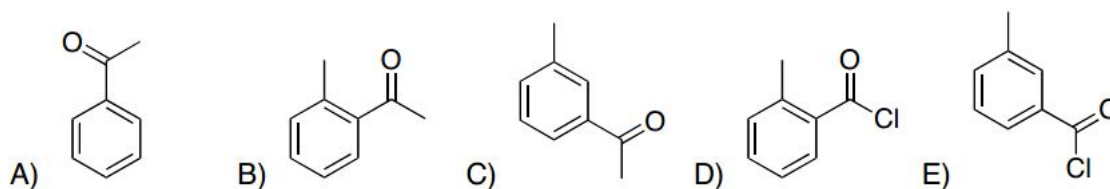
Sie sind:

- a) Konformere
- b) Diastereomere
- c) Enantiomer
- d) Konstitutionsisomere
- e) identisch

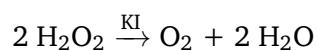
22. Die Friedel-Crafts-Acylierung wurde im 19. Jhd. von Charles Friedel und James M. Crafts entdeckt. Wir betrachten folgendes Beispiel einer Friedel-Crafts Acylierung



Welches Produkt erwartest du?



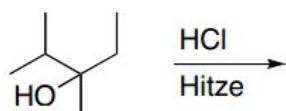
23. Betrachten wir folgende Reaktion:



Welche Funktion nimmt Kaliumiodid in dieser Reaktion ein? Tipp: Ohne Kaliumiodid läuft die Reaktion bei Raumtemperatur nur sehr langsam ab.

- a) Lösungsmittel
- b) Reagenz
- c) Katalysator
- d) Emulgator
- e) Stabilisator

24. Was ist das Hauptprodukt der folgenden Reaktion?



- A) B) C) D) E)

25. Nitriersäure ist ein Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure. Sie kann unter anderem benutzt werden um Nitrogruppen in Aromaten einzuführen. Man nennt diesen Reaktionstyp eine elektrophile aromatische Substitution. Welches Produkt erwartest Du, wenn Du ein Äquivalent Nitriersäure zu Toluol gibst?

- A) B) C) D) E)

26. Was erhältst Du bei Zugabe eines zweiten Äquivalents Nitriersäure?

- A) B) C) D) E)

27. Welches ist die aktive Spezies der Nitrierungsreaktion? Bzw. was entsteht bei der Zubereitung der Nitriersäure?

- a) NO_2^+ b) $\text{NO}_2^\bullet$ c) NO_2^- d) $\text{NO}_3^\bullet$ e) NO_2^-

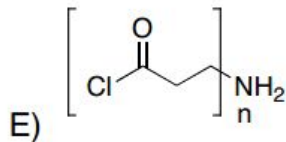
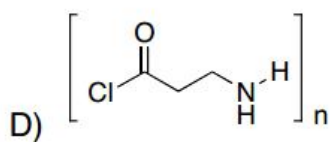
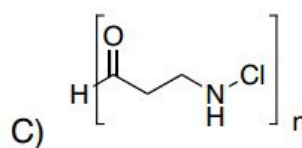
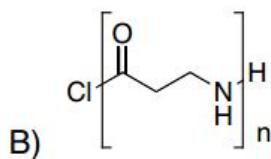
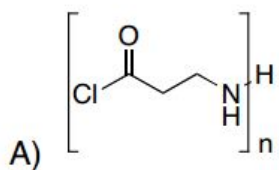
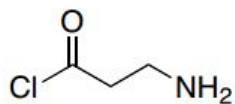
28. Löst man CuSO_4 in Wasser entsteht eine hellblaue Lösung. Gibt man nun Ammoniak dazu, wird die Lösung dunkelblau. Was ist der Grund für diese Farbänderung?

- a) Die Änderung des pH-Wertes hat eine Farbänderung zur Folge b) Es hat sich ein Komplex mit der Formel $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]$ gebildet.
c) Es hat sich ein Komplex mit der Formel $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ gebildet.
d) Es hat sich ein Komplex mit der Formel $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ gebildet.
e) Es entsteht ein Niederschlag, dadurch intensiviert sich die Farbe.

29. Erhitzt man Ammoniumchlorid, so werden Gase frei. Welche?

- a) $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$
- b) $\text{NH}_4(\text{g})$, $\text{Cl}^-(\text{g})$
- c) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{g})$
- d) $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{NCl}_3(\text{g})$
- e) $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{HCl}(\text{g})$

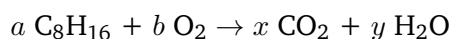
30. Welches Polymer geht aus der Polykondensation des folgenden Monomers hervor?



3.1.8 ERSTE RUNDE 2010

1. Markiere alle Verbindungen, bei welchen es sich um Salze handelt:
a) ClO_2 b) NaCH_3COO c) Cu_2O d) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e) SF_6
2. Markiere alle Moleküle, die Dipole sind:
a) CO_2 b) SO_2 c) CO d) CH_4O e) F_2
3. Markiere alle Moleküle, die Radikale sind:
a) NO_2 b) HClO_2 c) BH_3 d) NO e) F_2
4. Markiere alle Verbindungen, die eine basische Lösung ergeben, wenn man sie in Wasser löst:
a) NaCl b) Na_2CO_3 c) NH_3 d) SO_2 e) CO_2
5. Was ist die Oxidationszahl von C in $\text{H}_3\text{C-CHO}$?
a) +I b) +II c) +III d) +IV e) +V
6. Was ist die Oxidationszahl von Cl in KClO_3 ?
a) +I b) +II c) +III d) +IV e) +V
7. Was ist die Oxidationszahl von Re im Salz NaReO_4 ?
a) +IV b) +V c) +VI d) +VII e) +VIII
8. Markiere alle Lösungen, die Pufferlösungen sind:
a) $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq}) / \text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$
b) $\text{NaOH}(\text{aq}) / \text{NaCH}_3\text{COO}(\text{aq})$
c) $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) / \text{NaHS}(\text{aq})$
d) $\text{NaBr}(\text{aq}) / \text{KBr}(\text{aq})$
e) $\text{KOH}(\text{aq}) / \text{Na}_2\text{SO}_4$
9. Markiere alle Verbindungen, die bei der Elektrolyse einer Kaliumchloridlösung an Graphitelektroden entstehen:
a) Cl_2 b) K c) H_2 d) KOH e) KCl
10. Markiere, zu welcher Gruppe das Element mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^65s^1$ gehört.
a) Alkalimetalle
b) Erdalkalimetalle
c) Übergangsmetalle
d) Halogene
e) Edelgase
11. Markiere alle Stoffe, bei welchen Du eine spontane Reaktion mit Ne erwartest:
a) F_2 b) Na c) Cl_2 d) P_4 e) S_8

Wir betrachten folgende Verbrennungsreaktion:



Formuliere die Gleichung mit den korrekten, kleinsten ganzzahligen Koeffizienten a , b , x und y .

12. a beträgt
a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5
13. b beträgt
a) 4 b) 6 c) 8 d) 10 e) 12
14. x beträgt
a) 4 b) 6 c) 8 d) 10 e) 12



15. y beträgt
a) 4 b) 6 c) 8 d) 10 e) 12
16. Der Stoff, der in der obigen Gleichung verbrannt wird, könnte sein (alle Möglichkeiten markieren):
a) Oktan b) Okten c) Oktin d) Okton e) Cyclooktan
17. Wenn 1 l des obigen Kohlenstoffs mit einer Dichte von 0.72 g cm^{-3} verbrannt wird, wie viel CO_2 wird dann produziert?
a) ca. 200 g b) ca. 800 g c) ca. 1 kg d) ca. 2 kg e) ca. 4 kg
18. Wenn 1 l des obigen Kohlenstoffs mit einer Dichte von 0.72 g cm^{-3} verbrannt wird, wie viel Wasserdampf wird dann produziert?
a) ca. 200 g b) ca. 800 g c) ca. 1 kg d) ca. 2 kg e) ca. 4 kg
19. Wie viel Volumen nimmt das produzierte CO_2 bei Alltagsbedingungen ein?
a) ca. 2200 l b) ca. 1100 l c) ca. 800 l d) ca. 550 l e) ca. 220 l
20. Markiere alle Metalle, die eine Reaktion mit einer Silbernitrat-Lösung eingehen:
a) Al b) Au c) Cu d) Sn e) Zn
21. Markiere alle Reaktionstypen, die chemischer Natur sind:
a) Sublimation
b) Fällung
c) Eisbildung
d) Verbrennung
e) Caramellisieren

Im Labor wird aus Zinkpulver und 0.1 mol l^{-1} Salzsäure reines Wasserstoffgas hergestellt.

22. Wie viele Mol Wasserstoff entstehen pro 1 Mol Zink?
a) 0.2 b) 0.5 c) 1 d) 2 e) 5
23. Was passiert mit der Reaktion, wenn Zinkkörner anstatt Zinkpulver verwendet wird?
a) Die Reaktion wird schneller.
b) Die Reaktion wird langsamer.
c) Es findet keine Reaktion statt.
d) Es entsteht Chlor anstatt Wasserstoff.
e) Es entsteht Chlor und Wasserstoff.
24. Was passiert mit der Reaktion, wenn 1 mol l^{-1} Salzsäure (anstatt 0.1 mol l^{-1}) verwendet wird?
a) Die Reaktion wird schneller.
b) Die Reaktion wird langsamer.
c) Es findet keine Reaktion statt.
d) Es entsteht Chlor anstatt Wasserstoff.
e) Es entsteht Chlor und Wasserstoff.
25. Was passiert mit der Reaktion, wenn 0.1 mol l^{-1} NaCl (anstatt 0.1 mol l^{-1} HCl) verwendet wird?
a) Die Reaktion wird schneller.
b) Die Reaktion wird langsamer.
c) Es findet keine Reaktion statt.
d) Es entsteht Chlor anstatt Wasserstoff.
e) Es entsteht Chlor und Wasserstoff.

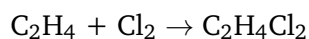
26. Was passiert mit der Reaktion, wenn 0.1 mol l^{-1} Essigsäure (anstatt 0.1 mol l^{-1} HCl) verwendet wird?
- a) Die Reaktion wird schneller.
 - b) Die Reaktion wird langsamer.
 - c) Es findet keine Reaktion statt.
 - d) Es entsteht Chlor anstatt Wasserstoff.
 - e) Es entsteht Chlor und Wasserstoff.
27. Welchen pH-Wert hat eine 0.1 mol l^{-1} Salzsäure (HCl(aq)) Lösung?
- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5
28. Der pH einer 0.1 mol l^{-1} Essigsäure ist im Vergleich zur Salzsäure bei Aufgabe 27
- a) höher b) gleich hoch c) tiefer d) nicht vergleichbar
29. Für die Neutralisation von identischen Volumina 0.1 mol l^{-1} Essigsäure mit NaOH braucht es im Vergleich mit 0.1 mol l^{-1} HCl
- a) mehr NaOH
 - b) gleichviel NaOH
 - c) weniger NaOH
 - d) Essigsäure lässt sich nicht mit NaOH neutralisieren

3.1.9 ERSTE RUNDE 2009

1. Welche der folgenden Formeln kann keine Brønsted-Säure sein?
a) PO_4^{3-} b) H_2CO_3 c) H_2O d) HCO_3^- e) HPO_4^{2-}
2. Was ist die Oxidationszahl von Mangan im Ion MnO_4^- ?
a) -2 b) II c) III d) IV e) VII
3. Welches der folgenden Atome hat die höchste Elektronegativität?
a) H b) C c) Li d) N e) Pb
4. Welches ist das leichteste Atom, das mit Sauerstoff keine Bindung eingeht?
a) Li b) Be c) H d) B e) He
5. Wenn 1 mol Methan (CH_4) verbrennt, wieviel Wasser entsteht dann?
a) 1 mol b) 2 mol c) 3 mol d) 4 mol e) 5 mol
6. Isotope haben...
a) gleichviele Elektronen b) gleichviele Neutronen
c) gleichviele Protonen d) sind gleich schwer
7. Wie viele Elektronen werden bei der Reduktion von KIO_3 zu KI verbraucht?
a) 1 b) 3 c) 4 d) 5 e) 6
8. Was ist der pH Wert einer $0.1 \cdot 10^{-3}$ M Salzsäurelösung?
a) 3 b) 4 c) 2.9 d) 2 e) 3.1
9. A ist eine 0.001 M HCl Lösung und B eine 0.056 M Essigsäurelösung. Der pH von beiden Lösungen ist gleich. Wie gross ist er?
a) 0 b) 1 c) 2.86 d) 3.32 e) 3
10. Lösungen A und B von Aufgabe 9 werden beide 10-fach verdünnt. Welche Antwort ist richtig?
a) A ist saurer als B.
b) B ist saurer als A.
c) Beide Lösungen sind gleich sauer.
11. Welches Ion besitzt den grössten Radius?
a) O^{2-} b) Be^{2+} c) Cl^- d) Li^+ e) Na^+
12. Was ist das Volumen von 1 g Neon bei 0° und Normaldruck?
a) 1.11 l b) 0.56 l c) 89 ml d) 302 ml e) 786 ml
13. Helium entsteht bei
a) radioaktivem Zerfall von Uran
b) der Verbrennung von Methan
c) der Elektrolyse von Wasser
d) der Oxidation von Wasserstoff
e) der alkoholischen Gärung
14. Wie viele Gramm Kupfer sind in 2 mol Kupfer(I)oxid enthalten?
a) 254 g b) 127 g c) 318 g d) 286 g e) 143 g
15. Welche Art von Bindung besteht zwischen zwei Stickstoffatomen in N_2 ?
a) keine b) 1-fach Bindung c) 2-fach Bindung d) 3-fach Bindung
16. Das Löslichkeitsprodukt von CaF_2 ist $2.7 \cdot 10^{-11}$. Wie viele Milligramm CaF_2 lösen sich in 1 l?
a) 19 mg b) 15 mg c) 13 mg d) 225 mg e) 190 mg

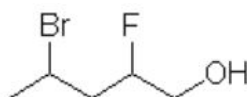


17. Welche der folgenden wässrigen Lösungen sind basisch ($\text{pH} > 7$)?
a) NH_3 b) AlCl_3 c) NaOH d) NH_4Cl e) Glukose
18. Wie viele verschiedene Moleküle mit der Summenformel $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ kann man zeichnen?
a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5
19. Betrachte die folgende Reaktion:



Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine:

- a) Verbrennung von Ethen mit Chlor.
b) Addition von Chlor an Ethen.
c) Eliminierung von Chlor aus Ethen.
d) Synthese von Ethen aus Chlor und Ethan.
e) Synthese von Salzsäure.
20. Ein Kohlenwasserstoff enthält 6.54% Wasserstoff (Massenprozente). Was ist seine einfachste Summenformel?
a) C_6H_6 b) C_2H_2 c) CH_4 d) C_6H_5 e) C_2H_4
21. Wie lautet der korrekte Namen dieses Moleküls?



- a) 2-Brom-4-fluor-5-hydroxypentan
b) 2-Chlor-3-hydroxy-1-phenylpropan
c) 4-Brom-2-fluor-pentanol
d) 2-Fluor-Brompentanol
e) 4-Brom-2-fluor-1-hydroxypentan
22. Salzsäure löst...
a) Kupfer b) Gold c) Eisen d) Natrium
23. Welche Oxidationszahl kann man Sauerstoff in Ozon zuordnen?
a) 0 b) II c) -2 d) I e) -1
24. Was kann man einer Zitronensäurelösung zugeben, um sie zu neutralisieren?
a) Zuckerwasser b) Sodalösung
c) Kochsalzlösung d) Destilliertes Wasser

3.1.10 ERSTE RUNDE 2008

Betrachte folgende Verbindungen von Kohlenstoff:

A: CO₂

B: CH₄

C: HCHO

D: HCOOH

E: CH₃OH

Was ist die Oxidationszahl von Kohlenstoff in diesen Verbindungen?

1. Molekül *C*:

- a) -2 b) II c) III d) IV e) 0

2. Molekül *D*:

- a) -2 b) II c) III d) IV e) 0

3. Molekül *E*:

- a) -2 b) II c) III d) IV e) 0

Wie verändert sich jeweils der pH-Wert von Wasser, wenn diese Verbindungen zugegeben werden?

4. Molekül *A*: a) Sinkt b) Steigt c) Gar nicht

5. Molekül *C*: a) Sinkt b) Steigt c) Gar nicht

6. Molekül *D*: a) Sinkt b) Steigt c) Gar nicht

7. Wie nennt man die Verbindungsklasse, zu der Molekül *C* gehört?

- a) Keton b) Acetal c) Halbacetal d) Aldehyd e) Alkohol

8. *A* ist eine 0.001 M HCl Lösung und *B* eine 0.056 M Essigsäurelösung. Der pH von beiden Lösungen ist gleich. Wie gross ist er?

- a) 0 b) 1 c) 2.86 d) 3.32 e) 3

9. Lösungen *A* und *B* werden beide 10-fach mit Wasser verdünnt. Welche Antwort ist richtig?

- a) *A* ist saurer als *B*.
b) *B* ist saurer als *A*.
c) Beide Lösungen sind gleich sauer.

10. Mit welchen Verbindungen kann KMnO₄ eine Redoxreaktion eingehen?

- a) Li b) O₂ c) H₂O₂ d) FeSO₄ e) HCOOH

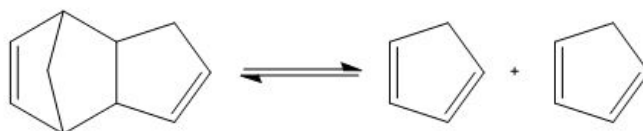
11. Welches Ion besitzt den grössten Radius?

- a) O²⁻ b) F⁻ c) Cl⁻ d) S²⁻ e) Na⁺

12. Welches Element hat die höchste Ionisierungsenergie?

- a) He b) F c) Kr d) Ne e) Ar

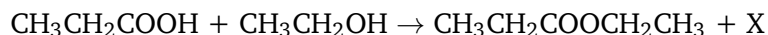
13. Betrachte folgendes Gleichgewicht zwischen Dicyclopentadien und Cyclopentadien:



Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite, ab etwa einer Temperatur von 170 °C, bei der alle Verbindungen als Gase vorliegen, liegt es aber zunehmend auf der rechten Seite. Welche korrekte Aussagen über diese Reaktion kann man also machen (bei 170 °C)?

- a) Die Reaktion ist von links nach rechts exotherm.
- b) Die Reaktion ist von links nach rechts endotherm.
- c) Erhöhung des Druckes bewirkt Verschiebung nach rechts.
- d) Erniedrigung des Druckes bewirkt Verschiebung nach rechts.
- e) Das Gleichgewicht wird durch Veränderung des Druckes nicht beeinflusst.

14. Betrachte folgende Reaktion:



Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine

- a) Ethersynthese
- b) Veresterung von Essigsäure mit Ethanol
- c) Verseifung von Essigsäure
- d) Verseifung von Propansäure mit Ethanol
- e) Veresterung von Propansäure mit Ethanol

15. Um welches zusätzliche Produkt handelt es sich bei X?

- a) Ethanol
- b) Essigsäure
- c) Ether
- d) Propanol
- e) Wasser

16. Welche der folgenden Experimente liefern Diethylether als Hauptprodukt?

- a) Ethanol mit Wasser erhitzen.
- b) Ethen mit Wasser erhitzen.
- c) Ethanol mit konz. Schwefelsäure erhitzen.
- d) Ethanol mit Ethanal erhitzen.
- e) Chlorethan mit Ethanol und NaOH vermischen.

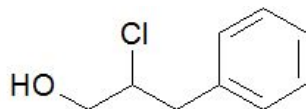
17. Ein Aromat wird mit Salpetersäure und Schwefelsäure nitriert. Welche der folgenden Aussagen sind korrekt?

- a) Bei der Reaktion werden beide Säuren verbraucht.
- b) Schwefelsäure wirkt als Katalysator.
- c) Bei der Reaktion entsteht Wasser.

18. Was ist richtig?

- a) Enzyme sind meistens Proteine.
- b) Enzyme sind Katalysatoren.
- c) Proteine können giftig sein.
- d) Alle Aminosäuren besitzen zwei funktionelle Gruppen.
- e) Im Gegensatz zu Katalysatoren beschleunigen Enzyme eine Reaktion, dafür senkt der Katalysator die Aktivierungsenergie.

19. Wie lautet der korrekte Namen dieses Moleküls?

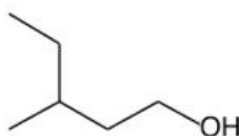


- a) Benzolhydroxypropylchlorid
b) 2-Chlor-3-hydroxy-1-phenylpropan
c) Chlorophenyl-alkohol
d) 2-Chlor-3-phenylpropanol
e) 2-Chlor-2-benzylethanol
20. Bariumsulfat besitzt ein Löslichkeitsprodukt von $K_L = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$. Die Konzentration von Ba^{2+} in einer gesättigten Lösung von reinem Bariumsulfat ist deshalb
a) $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ b) $1.25 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ c) $1.22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ d) $1.22 \cdot 10^{-4.5} \text{ M}$
21. Man möchte eine Pufferlösung mit pH 7 mit Hilfe von Natriumsalzen der Phosphorsäure herstellen. Die pK_S Werte von Phosphorsäure sind: $\text{pK}_{S1} = 2.12$, $\text{pK}_{S2} = 7.21$, $\text{pK}_{S3} = 12$
Am besten nimmt man also dazu
a) H_3PO_4 und NaH_2PO_4 b) NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4
c) Na_2HPO_4 und Na_3PO_4 d) NaH_2PO_4 und Na_3PO_4
22. In welchem Gewichtsverhältnis (Base : Säure) müssen die beiden Komponenten zu Wasser gegeben werden, damit um pH 7 gepuffert wird?
(Durch Überlegen findet man die Antwort auch ohne Rechnung)
a) 1 : 1 b) 2 : 1 c) 1 : 1.37 d) 1 : 0.73

3.1.11 ERSTE RUNDE 2007

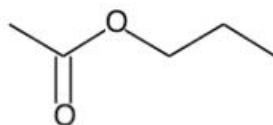
1. Die Oxidationszahl von Mn in MnO_4^- ist
a) -1 b) +III c) +V d) +VII e) +I
2. Die Oxidationszahl von Cl in ClO^- ist
a) -1 b) 0 c) +I d) +II e) +III
3. Die Oxidationszahl von O in H_2O_2 ist
a) -2 b) -1 c) 0 d) +I e) +II
4. Schätze den pH-Wert einer $1.0 \cdot 10^{-3}$ M NaOH-Lösung ab:
a) 3 b) -6.9 c) 7.1 d) 11 e) 17
5. Vergleiche 0.1 M Salzsäure und 0.1 M CH_3COOH :
a) Die Salzsäurelösung ist saurer.
b) Beide Lösungen sind etwa gleich sauer.
c) Die Essigsäurelösung ist saurer.
6. Was passiert, wenn Essigsäure zu einer Kochsalzlösung gegeben wird?
a) Es entsteht Salzsäure.
b) Es entsteht CO_2 .
c) Es bildet sich ein Niederschlag.
d) Es passiert nichts.
7. Welche Benennung ist richtig für $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
a) Kaliumhexacyanoferrat(II)
b) Kaliumhexacyanoferrat(III)
c) Kaliumhexacyanoferrat(IV)
d) Kaliumeisen(III)cyanid
e) Kaliumeisen(II)cyanid
8. Wieviele verschiedene Komplexe kann man herstellen, wenn man maximal 1 Co^{3+} , 3 Cl^- und 6 NH_3 benutzen darf?
a) 1 b) 3 c) 4 d) 6 e) 9
9. Gibt man Kochsalz zu einer Silber(I)nitratlösung, so bildet sich ein Niederschlag. Wie kann man den Niederschlag wieder auflösen?
a) Man gibt konzentrierte Salzsäure zu.
b) Man gibt NaOH zu.
c) Man gibt NaI zu.
d) Man gibt konzentrierten Ammoniak zu.
10. Wieviele Isomere gibt es von C_7H_{16} (ohne Stereoisomere)?
a) 7 b) 9 c) 11 d) 13 e) 16
11. Wieviele Isomere gibt es von Pentanol (ohne Stereoisomere)?
a) 2 b) 3 c) 4 d) 7 e) 10
12. Wieviele Mol Sauerstoff werden für die Verbrennung von 1 l flüssigem Ethanol (0.79 g cm^{-3}) gebraucht?
a) 83 b) 51.5 c) 25.6 d) 0.083 e) 0.052
13. Ethanol hat eine Verbrennungswärme von 1400 kJ mol^{-1} . Wieviel Wärme wird bei der Verbrennung von 1 l flüssigem Ethanol frei?
a) $5.03 \cdot 10^{10} \text{ J}$ b) $1.09 \cdot 10^9 \text{ J}$ c) $1.21 \cdot 10^1 \text{ J}$ d) $2.40 \cdot 10^7 \text{ J}$ e) $1.4 \cdot 10^3 \text{ J}$

14. Du hast 13 ml 0.02 M NaOH Lösung gebraucht, um 25 ml Schwefelsäure unbekannter Konzentration zu pH 7 zu titrieren. Wie gross ist die Konzentration der Schwefelsäure?
a) 10^{-7} M b) $2.6 \cdot 10^{-4}$ M c) 0.26 M d) 0.0104 M e) $5.2 \cdot 10^{-3}$ M
15. Welche der folgenden Elemente haben die gleiche Anzahl Valenzelektronen?
a) Sauerstoff b) Tellur c) Schwefel d) Chlor e) Phosphor
16. Welche Elemente sind Alkalimetalle?
a) Natrium b) Lanthan c) Calcium d) Alkohol e) Rubidium
17. Welche Aussagen sind richtig?
a) Ein Indikator beschleunigt eine Reaktion.
b) Ein Indikator ist mindestens in einer Form farbig.
c) Ein Indikator ist in möglichst kleinen Mengen zu verwenden.
d) Ein Indikator muss im Überschuss dazugegeben werden.
e) Ein Indikator schlägt immer von dunkel auf hell um.
18. Welche Aussagen sind richtig?
a) Ein Katalysator ist immer ein Feststoff.
b) Ein Katalysator beschleunigt die Reaktion.
c) Ein Katalysator wird nicht verbraucht.
d) Katalysatoren sind immer umweltfreundlich.
e) Katalysatoren erniedrigen die Aktivierungsenergie.
19. Welche Elemente können die Oxidationszahl +V haben?
a) Phosphor b) Stickstoff c) Arsen d) Chlor e) Vanadium
20. ^{235}U zerfällt mit einem α -Zerfall. Was wird gebildet?
a) ^{231}Th b) ^{235}Np c) ^{233}Th d) ^{236}Np e) ^{231}U
21. Man gibt Natriumcarbonat zu einer Zitronensäure-Lösung. Was geschieht?
a) Die Lösung wird sauer und es entsteht Wasserstoff.
b) Die Lösung wird trüb.
c) Die Lösung bleibt klar.
d) Es entsteht Sauerstoff.
e) Es entsteht Kohlendioxid.
22. Welche Salze sind in Wasser leichtlöslich?
a) BaSO_4 b) NaHCO_3 c) CaF_2 d) SO_2 e) Ethanol
23. Gibt man Salzsäure auf einen Brocken eines Gesteins und leitet das entstehende Gas in eine gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Lösung ein, entsteht eine Trübung. Das Gestein war also
a) Gips b) Pyrit c) Quarz d) Marmor e) Diamant
24. Wie heisst das gegebene Molekül?



- a) 2-Ethyl-4-butanol
- b) 3-Ethyl-1-butanol
- c) 3-Ethyl-4-butanol
- d) 3-Methyl-1-pentanol
- e) 3-Methyl-5-pentanol

25. Aus welchen beiden Molekülen kann man das gegebene synthetisieren?



- A) +
- B) +
- C) +
- D) +
- E) +

26. Was ist richtig?

- a) Proteine setzen sich aus Aminosäuren zusammen
- b) Proteine setzen sich aus Protonen zusammen
- c) Proteine sind Säuren
- d) Proteine sind Basen
- e) Proteine können im Magen aufgenommen werden

27. Was ist ferromagnetisch?

- a) Mn b) Fe c) Co d) Ni e) Cu

28. Von einer Substanz wurde bestimmt, dass 1 g 0.0145 mol sind. Um welche Substanz könnte es sich handeln?

- a) CaCO_3 b) CO_2 c) CH_3COOH d) NaNO_2 e) NaNO_3

3.2 ZENTRALPRÜFUNG**3.2.1 ZENTRALPRÜFUNG 2017****AUFGABE 1 - VERSCHIEDENE FRAGEN**

- a) Wie viele Fluoratome sind vorhanden in 1 mol Kryolith ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$)?
- b) Ein Liter einer 0.1mol l^{-1} NaBr Lösung wird mit einem Liter einer 0.1mol l^{-1} NaI Lösung gemischt. In welchen Konzentrationen liegen die einzelnen Ionen in der Mischung vor?
- c) Gib die stöchiometrischen Koeffizienten der folgenden Verbrennungsreaktion von Ammoniak an:
- $$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- d) Gib bei den folgenden Paaren von Substanzen diejenigen an, welche jeweils einen tieferen pK_s Wert hat:
- HCl / HF HNO_3 / CH_3COOH (Essigsäure) H_2S / H_2O NH_3 / H_2O
- e) Berechne das Volumen von 1.00 mol Wasserdampf bei Standarddruck (1 bar) und 100°C .
- f) Zeichne die dreidimensionale Struktur der folgenden Moleküle:
- $$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{SF}_4, \text{SF}_6$$
- g) Gib die Reaktionsgleichung an für die Reaktion von Wasser mit Kalium.

AUFGABE 2 - SÄUREN UND BASEN

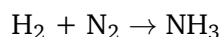
Berechne die pH-Werte folgender wässriger Lösungen:

- a) 0.1 mol HCl in 1 l Wasser.
- b) 10 mmol HI in 100 ml Wasser.
- c) 1 mmol KOH in 100 ml Wasser.
- d) 1 g Essigsäure (CH_3COOH , $\text{pK}_s = 4.75$) in 100 ml Wasser.
- e) 1 g Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{pK}_b = 8.7$) in 100 ml Wasser.
- f) 1 g Essigsäure (CH_3COOH , $\text{pK}_s = 4.75$) und 1 g Natriumacetat (CH_3COONa) in 100 ml Wasser.

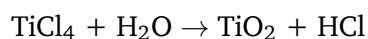
AUFGABE 3 - STÖCHIOMETRIE

Finde die stöchiometrischen Koeffizienten von folgenden Reaktionen.

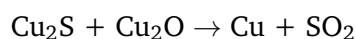
a)



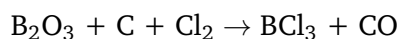
b)



c)

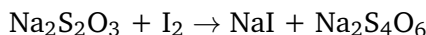


d)

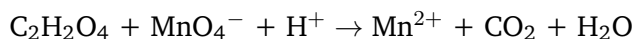


Schreibe für die folgenden Redoxreaktionen die stöchiometrisch ausgeglichenen Halbreaktionen sowie die stöchiometrisch ausgeglichene Gesamtreaktion auf.

e)



f)



AUFGABE 4 - TITRATION

Wir haben 1 l Lösung von NaCl und Na₂SO₄ in einem unbekannten Verhältnis der beiden Substanzen. Dieses möchten wir mit zwei Titration bestimmen. Beachte dafür, dass BaSO₄ und AgCl in Wasser praktisch unlöslich sind.

In einem ersten Schritt entnehmen wir der Gesamtlösung eine Probe von 10 ml und verdünnen sie mit Wasser auf 100 ml. Diese Probe wird mit einer 0.1 mol l⁻¹ BaCl₂ Lösung titriert, bis sich kein neuer Niederschlag mehr bildet. Das gemessene Titrationsvolumen ist 7.8 ml.

- Schreibe die Titrationsgleichung für die Titration mit BaCl₂ auf.
- Berechne die Konzentration von Na₂SO₄ in der verdünnten titrierten Probelösung.
- Berechne die Menge an Na₂SO₄ in der ursprünglichen Lösung.

Nach der ersten Titration wird der Niederschlag durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird mit Wasser auf 120 ml aufgefüllt und dann mit einer 0.2 mol l⁻¹ AgNO₃ Lösung titriert, bis sich kein neuer Niederschlag mehr bildet. Das gemessene Titrationsvolumen ist 13.2 ml.

- Schreibe die Titrationsgleichung für die Titration mit AgNO₃ auf.
- Berechne die Konzentration von NaCl in der verdünnten titrierten Probelösung.
- Berechne die Menge an NaCl in der ursprünglichen Lösung.

AUFGABE 5 - LÖSLICHKEITSPRODUKT

- Berechne mithilfe der Löslichkeitskonstanten $K_{L, \text{Ag}_2\text{S}} = 5.5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$ und $K_{L, \text{CuS}} = 8 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, ob Ag₂S oder CuS besser löslich ist.
- Welche Konzentration an Ni(OH)₂ löst sich in einem Liter Natronlauge mit pH = 12.34? Die Löslichkeitsprodukt von Ni(OH)₂ ist $K_{L, \text{Ni(OH)}_2} = 1.6 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$.

AUFGABE 6 - REDOXCHEMIE

Gegeben sei die folgende Standardzelle



mit den Standardreduktionspotentialen $E_{\text{Sn}}^\circ = -0.136 \text{ V}$ und $E_{\text{Pb}}^\circ = -0.126 \text{ V}$.

- Gib die beiden ablaufenden Halbzellenreaktionen sowie die Gesamtreaktionsgleichung an.
- Berechnen Sie E° der Zelle.
- Wenn die Zelle arbeitet, erhöht sich die Sn²⁺ Konzentration, während die Pb²⁺ Konzentration abnimmt. Zu Beginn sind die Konzentrationen beider Ionen 1 mol l⁻¹ und in gleicher Menge vorhanden. Wie hoch sind beide Ionen-Konzentrationen, wenn das elektrochemische Gleichgewicht erreicht wird?

AUFGABE 7 - CHEMISCHES GLEICHGEWICHT

Gasförmiges SO_3 dissoziiert nach



Wir geben 0.060 mol SO_3 in ein 1 l Gefäss und erwärmen dieses auf 1000 K. Bei dieser Temperatur dissoziiert 36.7% des SO_3 .

- Wie gross sind die Gleichgewichtskonzentrationen der drei beteiligten Substanzen?
- Wie gross ist K_c für diese Reaktion bei 1000 K?
- In welche Richtung verschiebt sich das Gleichgewicht, wenn wir das Volumen des Gefässes verkleinern und dabei die Temperatur konstant halten (mit kurzer Begründung)?
- Wie gross ist K_p für diese Reaktion bei 1000 K?

AUFGABE 8 - IDEALES GAS: KÜHLSCHRANK

Nachdem man einen Kühlschrank geöffnet und wieder geschlossen hat, kann man für eine kurze Zeit den Kühlschrank nicht mehr öffnen. Mit Thermodynamik können wir dieses Phänomen erklären. In dieser Aufgabe betrachten wir einen Kühlschrank mit Länge von 0.5 m, einer Breite von 0.4 m und einer Höhe von 1 m. Hinweis: Wir nehmen an, dass sich Luft wie ein ideales Gas verhält.

- Nimm an, dass der Kühlschrank solange offen ist, bis die Luft bei Raumdruck (1 bar) und Raumtemperatur (22 °C) ist. Berechne die Molmenge n der Luft im geöffneten Kühlschrank.
- Luft besteht ungefähr aus 80 Volumen-% N_2 und 20 Volumen-% O_2 . Berechne mit diesem Verhältnis die Masse an N_2 und O_2 im geöffneten Kühlschrank.
- Nun wird der Kühlschrank verschlossen und die eingeschlossene Luft darin auf 5 °C abgekühlt. Nimm an, dass der Kühlschrank ein geschlossenes System bildet: Es gibt keinen Luftaustausch zwischen der Umwelt und dem Inneren des Kühlschranks. Berechne den Druck, der nun im Kühlschrank vorhanden ist.
- Berechne Mithilfe des Druckunterschiedes zwischen der Raumluft und der abgekühlten Kühlschrankluft die Kraft, die auf die Kühlschranktür (0.5 m²) wirkt.

Damit man die Kühlschranktür wieder öffnen kann, haben Kühlschranktüren luftdurchlässige Membrane, durch welche mehr Luft in den Kühlschrank gelangt, bis der Druck ausgeglichen ist.

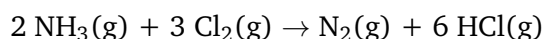
AUFGABE 9 - BILDUNGSENTHALPIEN, SATZ VON HESS

- Die Bildungsenthalpie ist die Enthalpie, die benötigt wird, um ein Molekül oder eine Substanz aus ihren reinen Elementen herzustellen. Per Definition hat ein Mol eines reinen Elementes wie z.B. $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$ oder $\text{Fe}(\text{s})$ eine Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^0 = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die hochgestellte 0 zeigt dabei Standarddruck an. In der gesamten Aufgabe wird eine Temperatur von 25 °C angenommen.

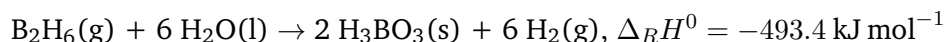
Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H$ einer Reaktion kann dann berechnet werden als Summe der Standardbildungsenthalpien der Reaktanden multipliziert mit ihren stöchiometrischen Koeffizienten (in dieser Formulierung sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte negativ). Mit den (allesamt positiven) stöchiometrischen Koeffizienten ν aus der Reaktionsgleichung hat man somit

$$\Delta_R H^0 = \sum \nu \cdot \Delta_B H^0(\text{Produkte}) - \sum \nu \cdot \Delta_B H^0(\text{Edukte})$$

- i) Berechne die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion



- ii) Berechne die Standardbildungsenthalpie von Diboran (
- B_2H_6
-) mithilfe von

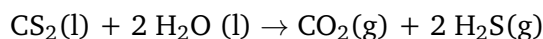


Benutze dafür die Daten folgender Tabelle:

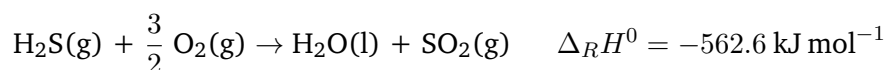
Verbindung	$\Delta_B H^0$
$\text{NH}_3(\text{g})$	$-46.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{HCl}(\text{g})$	$-92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-285.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$	$-1088.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

- b) Der Satz von Hess besagt, dass Zustandsgrössen wie z.B. die Enthalpieänderung
- ΔH
- einer Reaktion konstant ist, also unabhängig davon, ob sie in einem Schritt oder über mehrere Reaktionen abläuft.

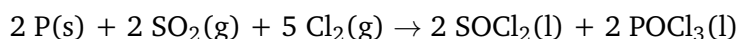
- i) Berechne
- $\Delta_R H^0$
- für folgende Reaktion



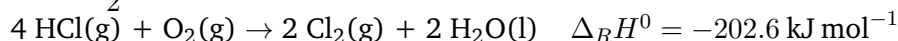
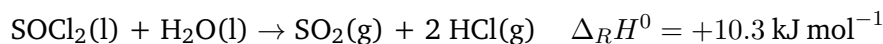
mithilfe von



- ii) Berechne
- $\Delta_R H^0$
- für folgende Reaktion

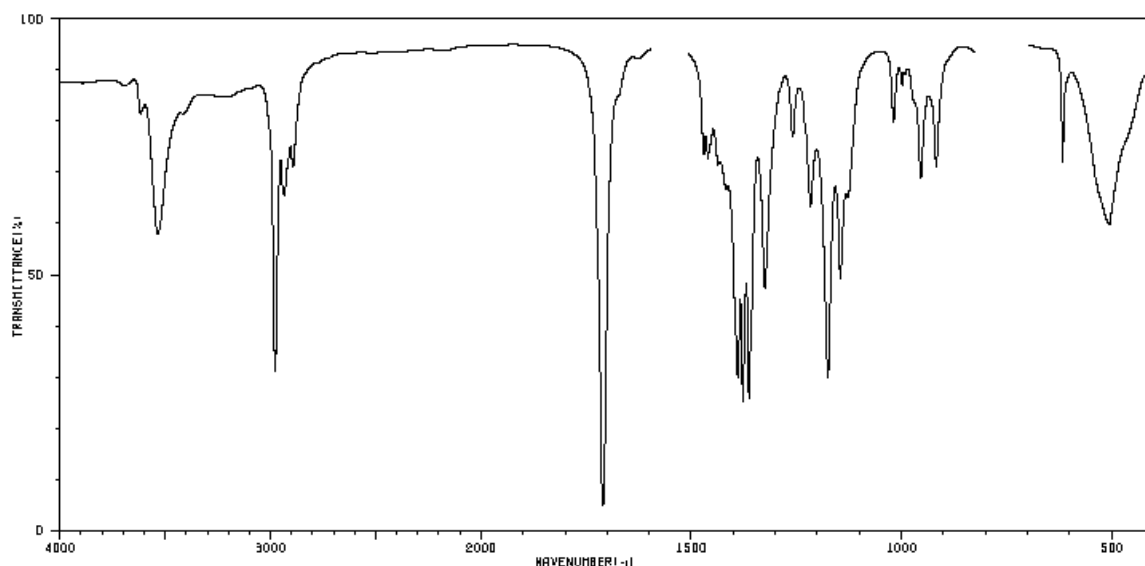


mithilfe von

**AUFGABE 10 - INFRAROTSPEKTROSKOPIE**

Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist eine alte, aber immer noch häufig verwendete Methode, bestimmte funktionelle Gruppen in Molekülen nachzuweisen. Die Infrarotstrahlung wird von einer funktionellen Gruppe absorbiert, wenn die Frequenz der Infrarotstrahlung gleich der Schwingungsfrequenz der funktionellen Gruppe ist. Das bedeutet, wenn eine gewisse funktionelle Gruppe vorhanden ist, sieht man einen Peak im gemessenen Spektrum.

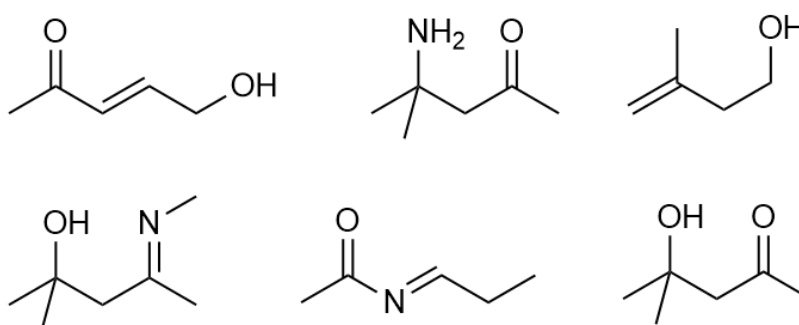
Die Schwingungsfrequenzen sind meistens in gewissen Frequenzbereichen und wurden tabelliert. Die übliche Einheit ist die Wellenzahl cm^{-1} , welche das Inverse der Wellenlänge ist.



- a) Gib für alle funktionellen Gruppen in der untenstehenden Tabelle an, ob sie im Molekül, dessen IR-Spektrum oben wiedergegeben ist, vorhanden sind.

Funktionelle Gruppe	Wellenzahl in cm^{-1}
O-H	3650 – 3500
N-H	3500 – 3300
C-H	3100 – 2850
C=O	1800 – 1650
C=N	1650 – 1550
C=C	1680 – 1630

- b) Welches der unten angegebenen Moleküle passt auf das oben wiedergegebene IR-Spektrum (mit Begründung)?



AUFGABE 11 - NOMENKLATUR UND ISOMERIE VON ORGANISCHEN MOLEKÜLEN

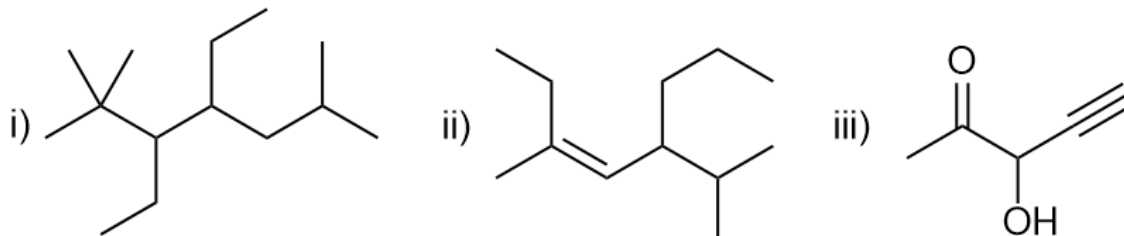
- a) Zeichne die Strukturformeln der folgenden Moleküle:

- 2-Methylbutan
- Pent-2-in
- 1-Chlor-3-ethylcyclohexan
- 3-Methylbutan-2-on

v) (*E*)-5-Hydroxy-2-methylpent-2-enal

vi) *m*-(1-Methylethyl)nitrobenzen

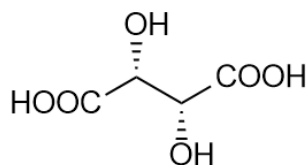
b) Benenne die folgenden Moleküle:



c) Zeichne 8 unterschiedliche Isomere von C_4OH_8 . Markiere klar, welche Moleküle korrigiert werden sollen. Du kannst mehr als 8 Isomere angeben, aber zusätzliche angegebene inkorrekte Isomere führen zu Punktabzügen.

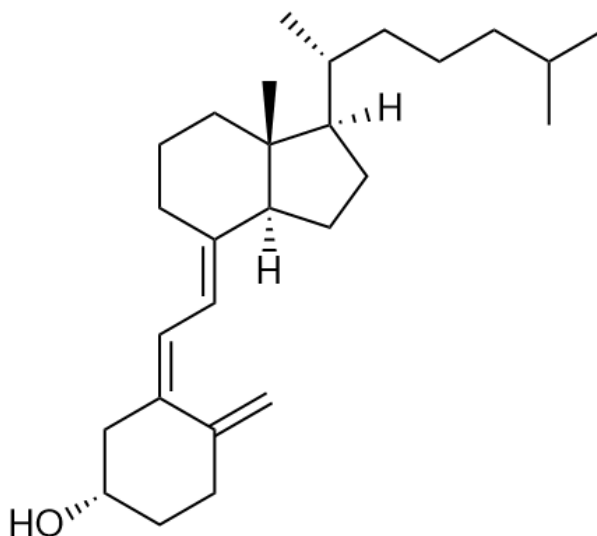
AUFGABE 12 - STEREOCHEMIE

a) Das folgende Molekül ist ein bestimmtes Stereoisomer der Weinsäure.



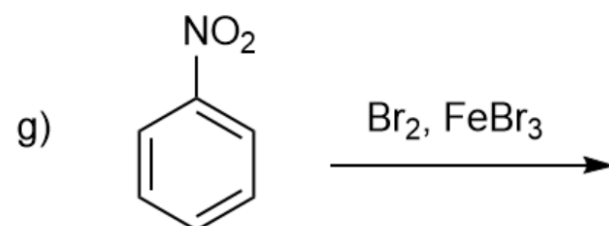
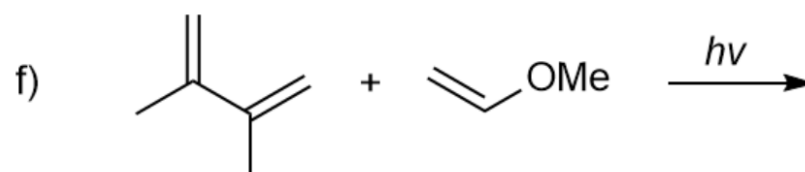
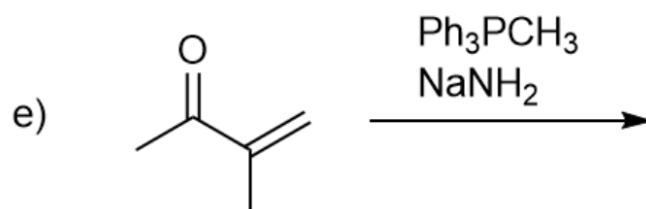
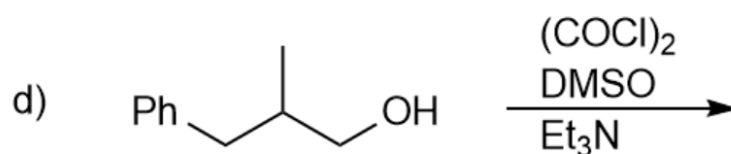
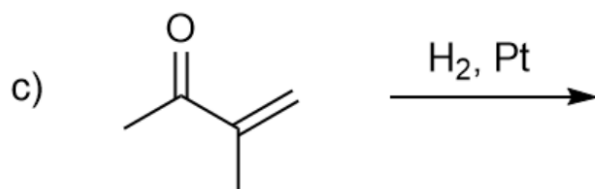
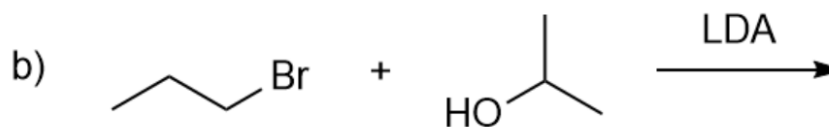
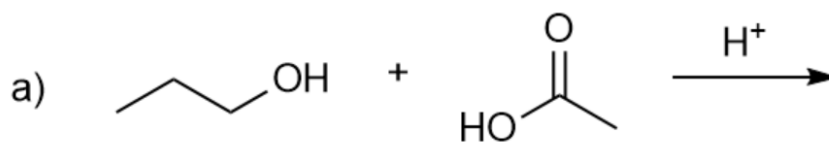
Benenne die Stereozentren mit *R/S* und zeichne das Enantiomer.

b) Unten wiedergegeben ist Cholecalciferol (Vitamin D). Finde alle Stereozentren und benenne sie nach der *E/Z* oder *R/S* Notation.



AUFGABE 13 - ORGANISCHE CHEMIE

Zeichne die Strukturformeln der folgenden Reaktionen (LDA ist eine starke Base):



3.2.2 ZENTRALPRÜFUNG 2016

PROBLEM 1 - MULTIPLE CHOICE

5 PUNKTE

Ungeachtet der Formulierung der jeweiligen Frage können keine, eine oder mehrere Antworten richtig sein.

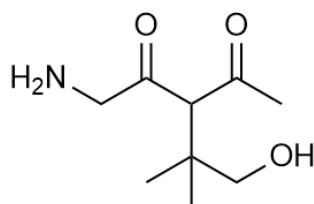
a) Welches der folgenden Elemente hat die höchste 1. Ionisierungsenergie?

- i) Li
- ii) F
- iii) N
- iv) Ca
- v) Cl

b) Welches der folgenden Elemente hat den kleinsten Atomradius?

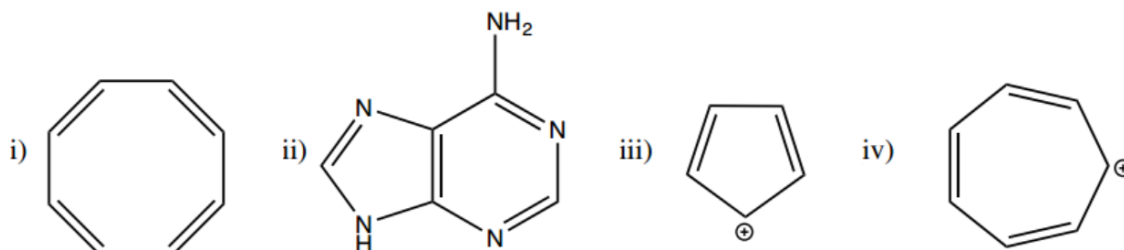
- i) Br
- ii) Be
- iii) O
- iv) C
- v) Mg

c) Wie lautet der IUPAC Name des Moleküls mit der folgenden Struktur?

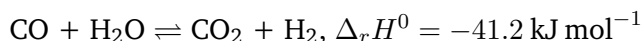


- i) 1-Amino-3-(1-hydroxy-2-methylpropan-2-yl)-2,4-dipenton
- ii) 3-(1-Hydroxy-2-methylpropyl)-1-aminopentan-2,4-dion
- iii) 3-Acetyl-5-amino-1-hydroxy-2,2-dimethylpentan
- iv) 3-(1-Hydroxy-2-methylpropan-2-yl)-1-aminopentan-2,4-dion
- v) 1-Amino-3-(1-hydroxy-2-methylpropan-2-yl)pentan-2,4-dion

d) Bei welchen der folgenden Verbindungen handelt es sich um Aromate?



- e) Die Wassergas-Shift-Reaktion ist ein Verfahren zur Verringerung des Kohlenstoffmonoxid-Anteils in Gasen und zur Erzeugung von Wasserstoff. Das Gleichgewicht ist



Welche der folgenden Aussagen treffen zu?

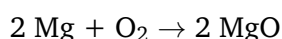
- i) Bei einer Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht zu den Edukten
 - ii) Bei einer Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht zu den Produkten
 - iii) Bei einer Druckerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht zu den Edukten
 - iv) Bei einer Druckerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht nicht
 - v) Bei einer Druckerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht zu den Produkten
- f) Über die Veränderung der Entropie beim Lösen eines Salzes in Wasser (Vorgang 1) und beim Lösen eines Gases in Wasser (Vorgang 2) lässt sich folgende Aussage machen:
- i) Die Entropie nimmt für 1 und 2 zu
 - ii) Die Entropie nimmt für 1 und 2 ab
 - iii) Die Entropie nimmt für 1 zu und für 2 ab
 - iv) Die Entropie nimmt für 1 ab und für 2 zu

PROBLEM 2 - KURZFRAGEN

6.5 PUNKTE

- a) Aluminiumsulfid kann durch eine stark exotherme Reaktion von Aluminium mit Schwefel gewonnen werden. Welche Summenformel hat die Verbindung?
- b) Erklären Sie bei jedem der folgenden Lösungsmittelgemischen welche gut miteinander mischbar sind und weshalb.
- i) Wasser - Heptan
 - ii) Heptan - Ethanol
 - iii) Aceton - Wasser

- c) Betrachten Sie die Verbrennung von Magnesium in Sauerstoff:



Welche Menge an Sauerstoffgas wird für 10 g Magnesium benötigt?

- d) Zeichnen Sie die dreidimensionale Molekülstruktur von SCl_2 , $[\text{IF}_4]^+$ und Al_2Cl_6 . Geben Sie die Oxidationszahl sowie die Valenz des Zentralatoms an.
- e) Zeichnen Sie die Strukturformeln folgende Moleküle:
- i) (E)-4-Methylhex-2-en
 - ii) Penta-1,4-dien-3-on
 - iii) 3-Methylenpenta-1,4-dien
 - iv) (E)-N-Ethyl-4,4-dimethylpent-2-enamid

PROBLEM 3 - SÄUREN UND BASEN**7 PUNKTE**

Berechnen Sie die pH-Werte folgender wässriger Lösungen:

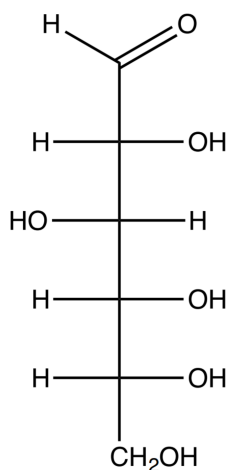
- 1 mmol Natriumhydroxid (NaOH) in 100 ml Wasser.
- 1 g Pyridin (C_5H_5N , $pK_b = 8.7$) in 100 ml Wasser.
- 1 g Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat ($FeCl_2 \cdot 4 H_2O$, $pK_a = 6.7$) in 100 ml Wasser.
- 1 g Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$, $pK_a = 2.2$) in 100 ml Wasser.
- Geben Sie mithilfe einer stöchiometrischen Gleichung an, weshalb eine Lösung mit Eisen(III)-chlorid sauer ist.

PROBLEM 4 - VERBRENNUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN**4 PUNKTE**

- Geben Sie die stöchiometrische Gleichung für die Verbrennung von Hexan in Sauerstoff.
- Die negative Standardverbrennungsenthalpie (auch Brennwert genannt) von Hexan ist $-\Delta_V H^0 = 4163.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechnen Sie die Energie, die ein Motor mit einem Wirkungsgrad von $\epsilon = 35\%$ aus 1.0 l Hexan ($\rho = 0.75 \text{ kg l}^{-1}$) gewinnen kann.
- In Modellautos und Dragstern verwendet man meistens ein Gemisch aus Methanol (CH_3OH) und Nitromethan (CH_3NO_2). Geben Sie die vollständige Verbrennungsgleichung in Sauerstoff von Methanol und Nitromethan für ein Molverhältnis von 1:1.

PROBLEM 5 - PROJEKTION**3.5 PUNKTE**

Im nachfolgenden Bild ist die Strukturformel von D-Glucose abgebildet.



- Wie heisst die Darstellung, in der D-Glucose abgebildet ist?
- Zeichnen Sie D-Glucose in der Skelettformel.
- Geben Sie für jedes Kohlenstoffatom die Hybridisierung an.
- Bestimmen Sie alle chiralen Zentren mit der CIP-Konvention (*R/S*).

PROBLEM 6 - TITRATION

5 PUNKTE

Die Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, oder $(\text{COOH})_2$, kann mit keinem, einem oder mehreren Wassermolekülen als Kristallwasser kristallisieren. Die Menge Kristallwasser soll mit Hilfe einer Titration bestimmt werden. Das Permanganat-Ion oxidiert Oxalsäure in warmer, saurer Lösung zu Kohlendioxid, wobei sich Mn^{2+} bildet.

Es wurde 0.137 g Oxalsäure mit keinem, einem oder mehreren Wassermolekülen als Kristallwasser eingewogen, in einen Erlenmeyerkolben gegeben und in ungefähr 150 ml Wasser aufgelöst. Danach wurde 7 ml konzentrierte Schwefelsäure dazugegeben. Die Mischung wurde erwärmt und mit einer 0.02 M KMnO_4 -Lösung titriert, bis die rosa-violette Farbe des Permanganats erhalten blieb. Die verbrauchte Menge der KMnO_4 -Lösung war 25.5 ml.

- Bestimmen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Permanganat und Oxalsäure.
- Berechnen Sie den Anteil Kristallwasser von Oxalsäure.

PROBLEM 7 - LÖSLICHKEIT

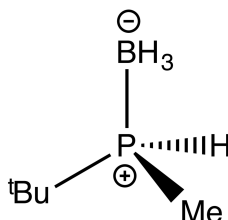
4 PUNKTE

5.0 mg Aragonit (Calciumcarbonat) wird in 1 l Wasser aufgelöst. Wieviel Magnesiumcarbonat muss mindestens zu dieser Lösung gegeben werden, damit wieder Calciumcarbonat ausfällt? Das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat beträgt $6.0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$.

PROBLEM 8 - ISOMERIE

6 PUNKTE

- Zeichnen Sie die Strukturformeln aller Isomere ohne (Teil-)Ladung (ohne E-/Z-Isomere) mit der Summenformel C_3NH_7 .
- Zeichnen Sie die Strukturformel des Enantiomeren von dem unten dargestellten Molekül:

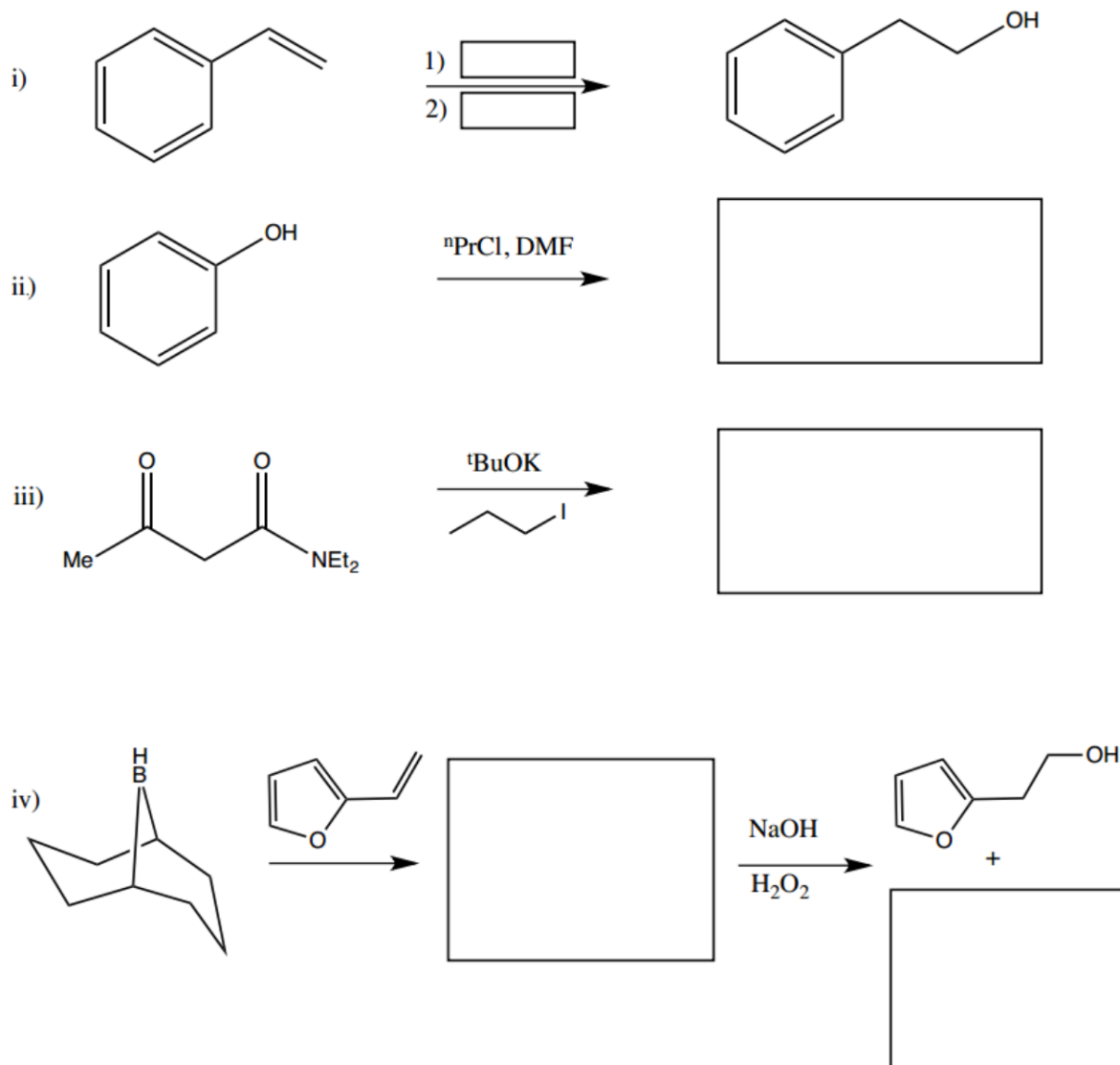


- Welche Funktion hat Boran bei der Herstellung von funktionalisierten Phosphinen?

PROBLEM 9 - ORGANISCHE CHEMIE

5 PUNKTE

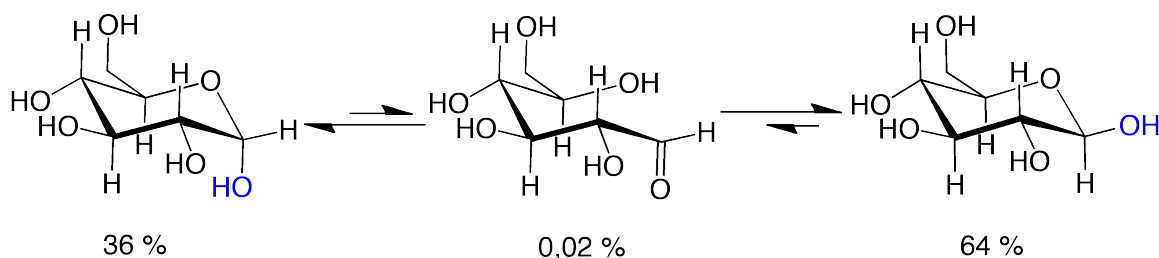
Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionen die Produkte, bzw. die fehlenden Reagenzien (^nPr = n -Propyl).



PROBLEM 10 - DER ANOMERISCHE EFFEKT

4 PUNKTE

Der anomerische Effekt bezeichnet den Effekt, dass ein Heteroatom wie z.B. Sauerstoff welches an ein in einem Cyclohexanring integrierten Kohlenstoff gebunden ist, die axiale Position gegenüber der sterisch weniger gehinderten äquatorialen Position bevorzugt, wenn im Cyclohexanring ein weiteres Heteroatom neben dem Kohlenstoffatom gebunden ist. Ein Beispiel dafür ist das Gleichgewicht zwischen α -D-Glucose und β -D-Glucose.



Das Verhältnis zwischen α -D-Glucose und β -D-Glucose im Gleichgewicht bei 25°C in wässriger Lösung ist 36:64. Quantenchemische Berechnungen haben ergeben, dass das Verhältnis ohne den anomeren Effekt bei 11:89 liegen würde.

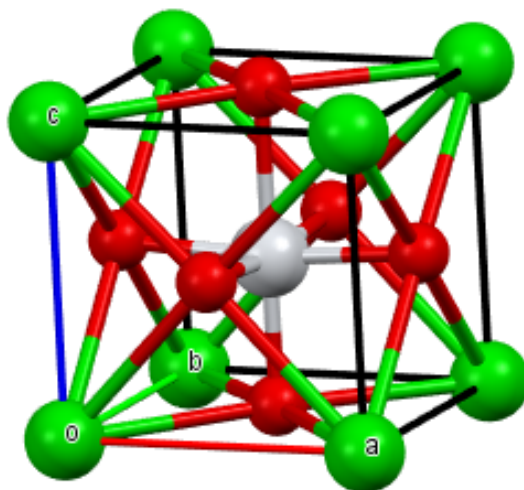
Berechnen Sie die freie Enthalpie (auch Gibbs-Energie G genannt) bei Standardbedingungen, welche dem anomeren Effekt entspricht (Runden Sie dabei das Resultat auf 0.1 kJ mol⁻¹ genau).

PROBLEM 11 - KRISTALLOGRAFIE

4 PUNKTE

Bariumtitanat (BaTiO₃) ist ein Mischoxid von Barium und Titan und kristallisiert in der Perowskit-Struktur. Aufgrund seiner ferroelektrischen, dielektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften wird es unter anderem in der Elektronik und Sensorik als Werkstoff verwendet.

Bariumtitanat kann in unterschiedlichen Gittertypen kristallisieren, welche Abwandlungen von der Perowskit-Struktur sind. Die Gitterparameter eines Kristalls von Bariumtitanat wurden gemessen als $a = 4.00 \text{ \AA}$, $b = 4.00 \text{ \AA}$, $c = 4.02 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$. Die Elementarzelle ist unten abgebildet.

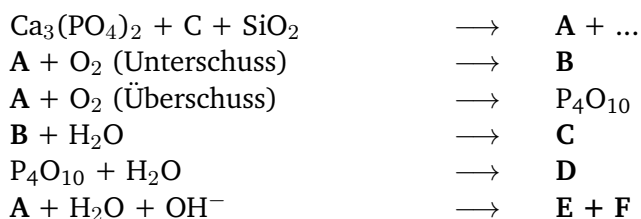


- Welches Kristallsystem und welche Zentrierung hat dieser Kristall?
- Berechnen Sie die Dichte von Bariumtitanat.

PROBLEM 12 - ANORGANISCHE CHEMIE

4 PUNKTE

Betrachten Sie die folgenden, stöchiometrisch nicht ausgeglichenen, Reaktionen:

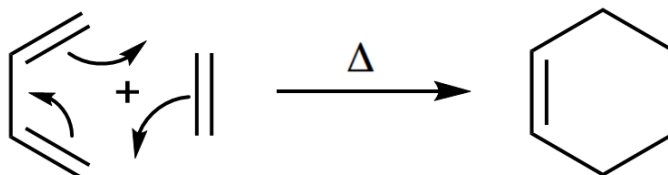


Formulieren Sie die stöchiometrisch korrekten Reaktionsgleichungen für diese Reaktionen und geben Sie die Summenformeln der Verbindungen **A** - **F**, welche alle Phosphor enthalten sollen. **B** hat einen Massenanteil an Phosphor von 56.3%, **F** einen Massenanteil an Phosphor von 47.7%.

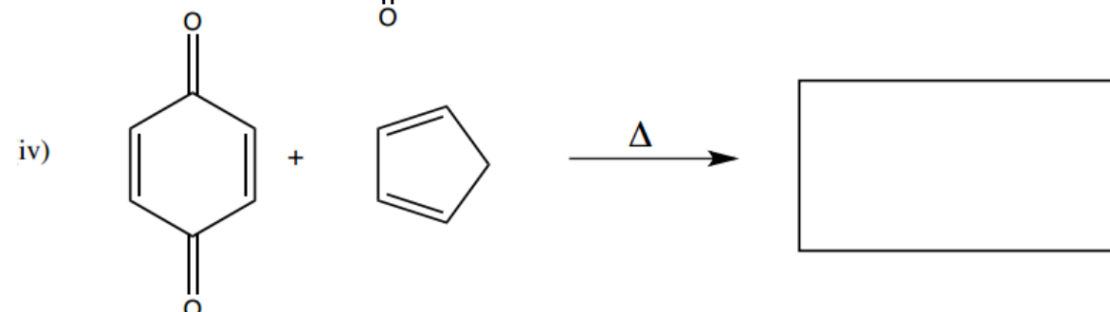
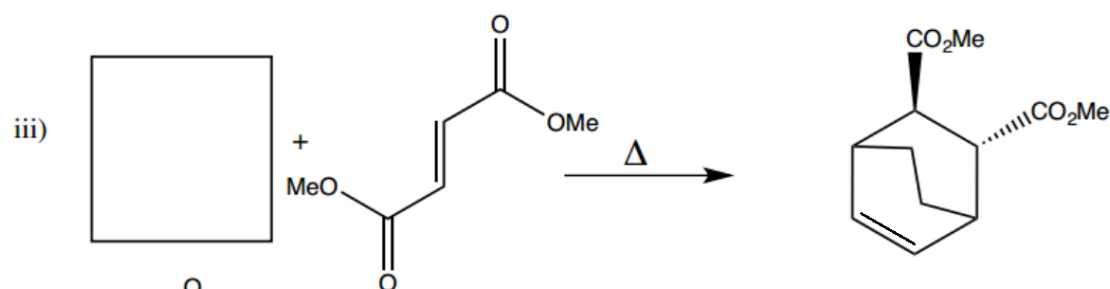
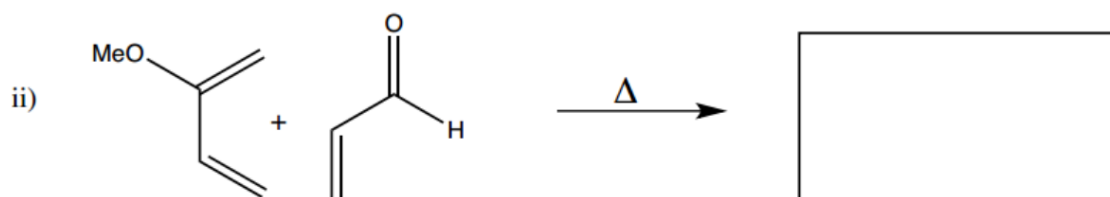
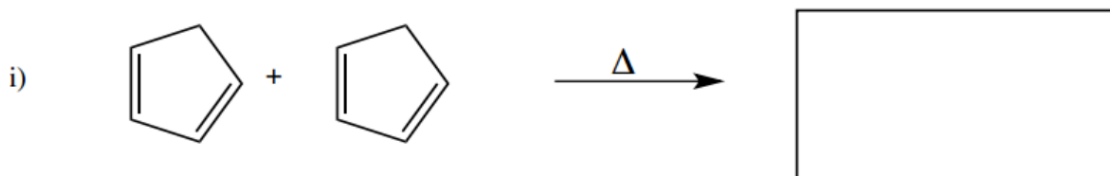
PROBLEM 13 - DIELS-ALDER REAKTION

5 PUNKTE

Die Diels-Alder Reaktion ist die wahrscheinlich am häufigsten angewendeten Cycloadditionsreaktion. Es werden immer zwei Reaktanden eingesetzt, ein Dien und ein Dienophil. Im folgenden Bild ist das prototypische Beispiel einer Diels-Alder Reaktion dargestellt. Links befindet sich das Dien, hier 1,2-Butadien. Rechts ist das Dienophil, hier Ethen. Δ bedeutet erhitzen.



Ergänzen Sie in den folgenden Aufgaben die Edukte und Produkte:

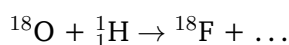


PROBLEM 14 - RADIOAKTIVITÄT UND KRANKHEITSDIAGNOSTIK

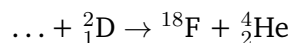
9 PUNKTE

a) Vervollständigen Sie die Kernreaktionen, die zur Bildung verschiedener Fluorisotope führen.

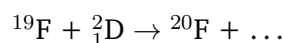
i)



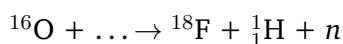
ii)



iii)



iv)



b) Die Art des Zerfalls von instabilen leichten Kernen hängt vom Verhältnis zwischen der Zahl an Neutronen und Protonen im Kern ab. Ist dieses Verhältnis grösser als das für stabile Isotope, findet ein β^- -Zerfall statt. Ist es kleiner, erfolgt ein β^+ -Zerfall oder ϵ -Elektroneneinfang. Bestimmen Sie die Zerfallsart der folgenden Kerne: ^{11}C , ^{20}F , ^{17}F , ^{14}C

2-Desoxy-2- (^{18}F) fluor-D-glucose (FDG), ein Glucosederivat, ist das häufigste Radiopharmazeutikum zur Diagnose von Krebs mittels Positronenmissionstomographie. Der erste Schritt bei der Herstellung von FDG ist die Gewinnung des Radionuklids Fluor-18 mittels einer Kernreaktion in einem Cyclotron. Der zweite Schritt ist eine radiochemische Synthese: Fluor-18 wird in die D-Glucose durch nucleophile Substitution eingeführt. Injiziert man 2-Desoxy-2- (^{18}F) fluor-D-glucose einem Patienten, so sammelt sich FDG bevorzugt in den Zellen der bösartigen Tumoren. Dieser Vorgang ist begleitet durch Zerfall des Fluor-18. Dieses Radionuklid ist ein β^+ -Strahler - der Kern emittiert ein Positron (Anti-Elektron). Die Annihilation eines Positrons mit einem Elektron wird detektiert. Dies erlaubt eine genaue Bestimmung der Grösse und des Typs des Tumors.

c) Geben Sie das differenzielle und integrierte Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 1. Ordnung und die Beziehung zwischen der Reaktionskonstante k und der Halbwertszeit $t_{1/2}$.

d) Berechnen Sie die Ausbeute an markierter D-Glucose mit Fluor-18 unter der Voraussetzung, dass die anfängliche Radioaktivität einer Fluor-18-Probe 600.0 MBq beträgt und die der erhaltenen 2-Desoxy-2- (^{18}F) fluor-D-glucose 528.2 MBq ist. Die Synthesedauer ist 3.5 Minuten und die Halbwertszeit von ^{18}F ist $t_{1/2}(\text{F}^{18}) = 109.7 \text{ min}$.

e) Die biologische Halbwertszeit (durch die Ausscheidungsorgane, folgt in guter Näherung einer Konzentrationsabnahme ersten Ordnung) der 2-Desoxy-2- (^{18}F) fluor-D-glucose beträgt 120.0 Minuten.

Wieviel Radioaktivität (in MBq) verbleibt im Patienten zehn Stunden nach der Injektion von FDG, welches die Anfangsradioaktivität von 450.0 MBq hatte? Schreiben Sie dazu zunächst das differentielle Geschwindigkeitsgesetz auf.

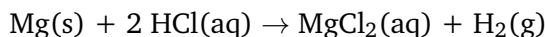
3.2.3 ZENTRALPRÜFUNG 2015

PROBLEM 1 - MULTIPLE CHOICE

7 PUNKTE

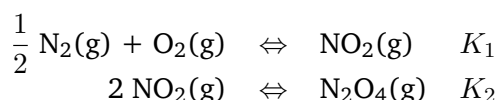
Selbst wenn die Frage in der Einzahl gestellt wird, kann mehr als eine Antwort richtig sein.

- a) In einem Experiment reagiert Magnesium mit einer verdünnten Lösung Salzsäure wie folgt:



Mit welcher Messungsmethode kann die Reaktionsgeschwindigkeit während der Reaktion am besten bestimmt werden?

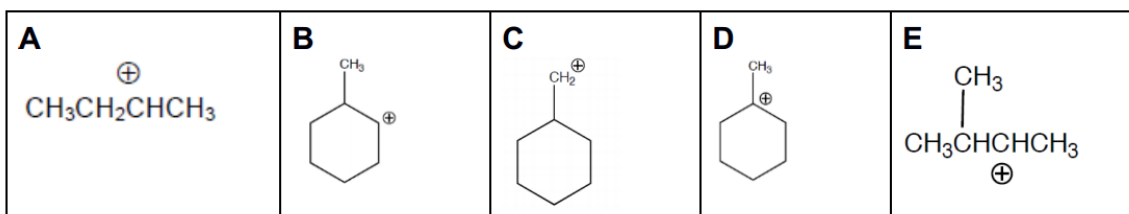
- a) Der Masse von Mg
b) Dem pH-Wert der Lösung
c) Der Konzentration von MgCl_2
d) Dem Volumen von H_2
- b) Welches der Zentralatome in den folgenden Verbindungen befolgt die Oktettregel?
a) NO
b) BH_4^-
c) PCl_5
d) BF_3
e) XeF_4
- c) Welche der folgenden AUssagen über Sauerstoff enthaltende Verbindungen ist richtig?
a) KNO_3 ist ein Salz ohne oxidierende Eigenschaften
b) Sauerstoff in PbO_2 hat die Oxidationszahl -1, daher ist es ein Peroxid
c) C und Si sind in derselben Gruppe, daher sind CO_2 und SiO_2 gasförmig bei 298 K
d) Die Oxidationszahl von Sauerstoff in OF_2 ist +2
e) H_2O_2 besitzt oxidierende, jedoch keine reduzierende Eigenschaften
- d) Alle untenstehenden Verbindungen zeigen eine saure Reaktion in wässriger Lösung. Welche Verbindung reagiert nicht als Brönsted-Säure?
a) H_2SO_4
b) H_3PO_4
c) H_3BO_3
d) H_4SiO_4
e) H_2CrO_4
- e)



Die zwei obenstehenden Reaktionen haben die Gleichgewichtskonstanten K_1 bzw. K_2 . Was ist der Ausdruck für die folgende Reaktion in Abhängigkeit von K_1 und K_2 ?

- a) $K_1 K_2$
b) $K_1^2 K_2$
c) $K_1 K_2^2$
d) $\frac{1}{K_1 K_2^2}$
e) $\frac{1}{K_1} K_2$

- f) Bei welchem der folgenden Carbokationen erwarten Sie eine Umlagerung?



PROBLEM 2 - PYROLYSE**6 PUNKTE**

1.00g NH_4Cl und 1.00g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ werden gemischt und in 80ml Wasser aufgelöst. Anschliessend wird die Lösung mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. NH_3 entsteht, verbleibt aber in der Lösung. Der pK_a des NH_4^+ -Ions beträgt $\text{pK}_a = 9.24$.

- Berechnen Sie den pH-Wert der fertigen Lösung.
- Berechnen Sie die molare Konzentration aller Ionen in der fertigen Lösung.

PROBLEM 3 - STÖCHIOMETRIE

Chlorgas Cl_2 wird in einer heissen Lösung von 12 mol l^{-1} KOH gelöst, dabei bildet sich eine Mischung aus KCl , KClO_3 und H_2O .

- Schreiben Sie die Reaktionsgleichung auf.
- Welches Volumen an Chlorgas bei 25°C und 1 bar muss in die Lösung eingeleitet werden, um 100 g KClO_3 in Lösung zu erhalten? (Wenn Sie die Antwort von a) nicht wussten, nehmen Sie an, dass für 1 mol KClO_3 5 mol Cl_2 benötigt werden)
- Was ist das benötigte Volumen an KOH Lösung? (Wenn Sie die Antwort von a) nicht wussten, nehmen Sie an, dass für 1 mol KClO_3 4 mol KOH benötigt werden)
- Am Ende des Prozesses wird die Lösung auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur sind in 100 ml Wasser nur 3.1 g KClO_3 löslich. Welche Masse an unlöslichem KClO_3 entsteht während des Abkühlungsprozesses?

PROBLEM 4 - TITRATION**4 PUNKTE**

Die Konzentration an Fluoridionen kann mit Borsäure (H_3BO_3) in saurem Medium bestimmt werden, dabei bildet sich HBF_4 . Die Menge an Fluoridionen in einer unbekannten Probe muss bestimmt werden. Dazu werden 15.689 g der Probe in deionisiertem Wasser gelöst, um 100 ml Probelösung zu erhalten. 5 ml dieser Lösung werden anschliessend mit Borsäure mit einer Konzentration von 0.478 mol l^{-1} titriert. Für die Titration wird im Durchschnitt 13.56 ml Borsäure benötigt.

- Schreiben Sie die Reaktionsgleichung auf.
- Wie viele Massenprozent Fluorid enthält die unbekannte Probe? Wenn Sie die Antwort von a) nicht wussten, nehmen Sie an, dass ein Mol Borsäure mit zwei Mol Fluoridionen reagiert.

PROBLEM 5 - THERMOCHEMIE**3 PUNKTE**

Eine Probe metallischen Magnesiums von 0.486 g wird in ein Becherglas gegeben, welches 100 ml HCl 2M bei 25°C enthält. Eine heftige Reaktion beginnt, wobei H_2 -Gas und Mg^{2+} -Ionen in der Lösung entstehen. Die Bildungswärme von Mg^{2+} -Ionen beträgt -462 kJ mol^{-1} . Berechnen Sie die Endtemperatur der Lösung, wenn die Wärmekapazität der Lösung $4.185 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt.

PROBLEM 6 - GLEICHGEWICHT EINER INTERHALOGENVERBINDUNG**6 PUNKTE**

Halogene bilden eine Reihe von Interhalogenverbindungen, welche mehr oder weniger stabil sind. Eine dieser Verbindungen ist Bromchlorid, BrCl , welches sich bei 500°C in seine Elementverbindungen zersetzt. Die Gleichgewichtskonstante bei dieser Temperatur beträgt $K_c = 32$ bezogen auf die Zersetzung von 2 Einheiten BrCl .

Ein bestimmtes Reaktionssystem, genannt System I, wird untersucht, in dem $c(\text{BrCl}) = c(\text{Br}_2) = c(\text{Cl}_2) = 0.25 \text{ mol l}^{-1}$ gilt.

- a) Schreiben Sie die Reaktionsgleichung für die Zersetzung auf.
- b) Zeigen Sie durch eine Berechnung, dass das System nicht im Gleichgewicht ist.
- c) In welche Richtung wird die Reaktion in System I ablaufen?
- d) Berechnen Sie K_p für diese Reaktion.
- e) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen für BrCl, Br₂ und Cl₂ im System I.
- f) ΔG ist mit ΔG° über die Gleichung

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(Q)$$

verknüpft, wobei Q der Reaktionsquotient ist. Berechnen Sie die freie Enthalpie der Zersetzungsreaktion des Systems I, indem Sie die oben angegebene Gleichung berücksichtigen.

PROBLEM 7 - CHROMATVERSCHMUTZUNG**4 PUNKTE**

Aus Versehen wurde eine bestimmte Menge an Bleichromat (PbCrO₄) in einem Reservoir verschüttet. Die Ingenieure der Stadt möchten nun wissen, wie gross die Verschmutzung des Trinkwassers ist. Das Löslichkeitsprodukt K_{sp} von Bleichromat bei 18 °C beträgt $1.77 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$.

- a) Was ist die Löslichkeit von Bleichromat in reinem Wasser?
- b) Einige Ingenieure glauben, dass das Blei im Wasser entfernt werden kann, indem es mit Kaliumchromat K₂CrO₄ behandelt wird. Was ist die Löslichkeit von Bleichromat in einer 0.1 mol l^{-1} Lösung Kaliumchromat?
- c) Es wurde ebenfalls angenommen, dass die Chromationen aus dem Trinkwasser entfernt werden könnten, indem das Wasser mit Bleinitrat behandelt wird. Was ist die Löslichkeit von Bleichromat in einer $3.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ Lösung Bleinitrat?

PROBLEM 8 - LAMBERT-BEER**3 PUNKTE**

Die Konzentration einer farbigen Substanz in einer Lösung kann mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes berechnet werden. Eine Messung des Farbstoffes X mit einer Konzentration $c(\text{X}) = 4.78 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ergab eine Absorption von 0.738. Für die Messung wurde eine Küvette mit einer Länge von 0.5 cm verwendet. Für eine Probe mit einer unbekannten Konzentration an X wurde eine Absorption von 0.395 gemessen.

- a) Was ist die Konzentration von X in der Probe?

Durch einen Unfall wurde ein zweiter Farbstoff Y zu einer Lösung des Farbstoffes X hinzugegeben. Die Lösung des Farbstoffes X hatte eine Konzentration von $3.21 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Die Absorption der verunreinigten Lösung wurde gemessen, um die Konzentration des Farbstoffes Y in der Mischung zu bestimmen.

- b) Berechnen Sie die Konzentration von Y, wenn $A = 0.964$ und $\epsilon_B = 5838 \text{ l} \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEM 9 - VSEPR**7 PUNKTE**

Zeichnen Sie die dreidimensionale Struktur inklusive der freien Elektronenpaare für die folgenden Moleküle unter der Berücksichtigung der VSEPR-Theorie:

- a) NH₃
- b) H₂O

- c) NO_2^-
- d) PCl_5
- e) COCl_2
- f) ClF_3
- g) NO_2^+
- h) SF_6

PROBLEM 10 - ORGANISCHE CHEMIE**4 PUNKTE**

C_2H_4 wird mit HBr behandelt, dabei entsteht eine neue Substanz **A**. Man lässt **A** mit NaOH reagieren, um die neue Substanz **B** ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) zu erhalten.

Anschliessend wird **B** in einer sauren Lösung von KMnO_4 oxidiert, um **C** zu erhalten.

Eine weitere Probe von **B** wird mit **C** unter wasserfreien Bedingungen mit einer katalytischen Menge an Säure gemischt, um **D** ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) zu erhalten.

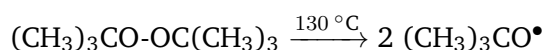
Bestimmen Sie die Lewis-Strukturformeln von **A**, **B**, **C** und **D**.

PROBLEM 11 - ÜBER ORGANISCHE SÄUREN**10 PUNKTE**

- a) Wie viele konstitutionelle Carbonsäureisomere mit der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ gibt es? Zeichnen und benennen Sie alle diese Verbindungen. Markieren Sie mit einem Stern die chiralen Atome. Welche Strukturen sind optisch aktiv?
- b) Ordnen Sie die Carbonsäuren der vorhergehenden Aufgabe in abnehmender Reihenfolge nach ihrem zu erwartendem pK_a -Wert. Begründen Sie ihre Anordnung.
- c) Wenn man ^{18}O -markiertes 1-Propanol mit angesäuerter, unmarkierter Ethansäure reagieren lässt, so findet man die Isotopenmarkierung nur im organischen Produkt. Zeichnen Sie das Produkt und schreiben Sie einen allgemeinen Mechanismus für die Carbonsäure-Alkohol-Reaktion auf.
- d) Nun wird die Reaktion stattdessen mit unmarkiertem 1-Propanol und einfach ^{18}O -markierter Ethansäure ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^*\text{OH}$) durchgeführt. Zeichnen Sie die erwarteten Produkte auf, wenn
 - a) die Reaktion in 1 mol l^{-1} HCl durchgeführt wird
 - b) die Reaktion zuerst in 1 mol l^{-1} NaOH durchgeführt wird, gefolgt von einer Ansäuerung mit 1 mol l^{-1} DCl .

PROBLEM 12 - REAKTION VON FREIEN RADIKALEN**3 PUNKTE**

tert-Butylperoxid ist eine stabile, einfach handhabbare Flüssigkeit, welche zur Bildung von freien Radikalen nach der folgenden Gleichung eingesetzt wird



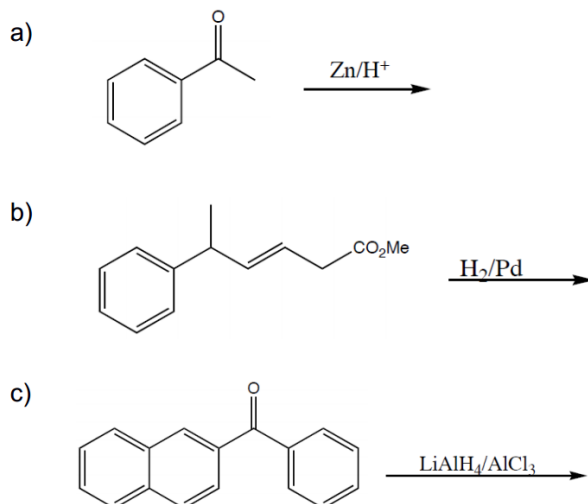
Eine Mischung von Methylpropan und CCl_4 ist einigermassen stabil bei $130 - 140^\circ\text{C}$. Indem eine kleine Menge an *tert*-Butylperoxid hinzugefügt wird, läuft eine Reaktion ab, bei welcher *tert*-Butylchlorid und Chloroform entstehen. Ausserdem kann etwas *tert*-Butanol gefunden werden, das der doppelten Menge an hinzugefügtem Peroxid entspricht.

Geben Sie alle Schritte für einen möglichen Mechanismus dieser Reaktion an. Fangen Sie mit der Reaktion des freien Radikals und Isobutan an.

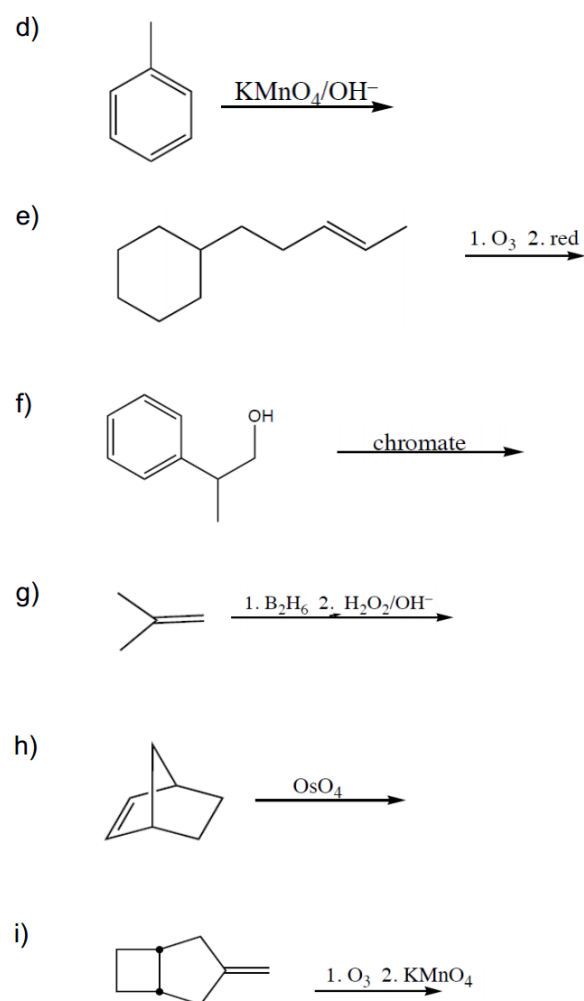
PROBLEM 13 - REDUKTION UND OXIDATION VON ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

9 PUNKTE

Reduktionen:



Oxidationen:



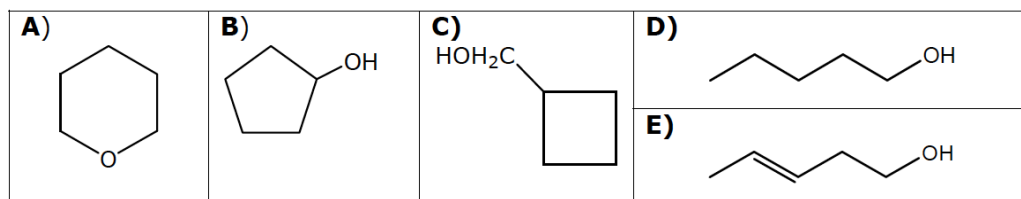
3.2.4 ZENTRALPRÜFUNG 2014

PROBLEM 1 - MULTIPLE CHOICE

9 PUNKTE

Es können auch mehrere Antworten richtig sein, auch wenn die Frage nur im Singular formuliert ist.

- a) Was ist ein Mass für die Tendenz eines gebundenen Atoms Elektronen zu sich heranzuziehen?
 a) Ionisierungsenergie b) Elektronenaffinität c) Elektronegativität
 d) Redoxpotential e) Bildungsenthalpie
- b) Welches der folgenden Elemente hat die niedrigste 1. Ionisierungsenergie?
 a) Na b) Al c) Si d) P e) S
- c) Welche der folgenden Verbindungen sind jeweils isoelektronisch?
 a) $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{F}$ b) $\text{H}_2\text{O}/\text{OF}_2$ c) CO/N_2 d) HCl/HBr e) $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$
- d) Zu welchen Stoffklassen gehören die Produkte (jedes für sich) der Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Ethanol?
 a) Alkohole b) Ketone c) Aldehyde
 d) Ester e) Carbonsäuren
- e) Was löst sich in verdünnter Säure **nicht** besser als in Wasser?
 a) CaSO_4 b) CaCO_3 c) Ag_3PO_4 d) Mg e) NaCH_3COO
- f) Die folgenden 5 Verbindungen haben alle 5 Kohlenstoffatome. Welche hat den niedrigsten Siedepunkt?



- g) Die Formel von Galliumwolframat ist $\text{Ga}_2(\text{WO}_4)_3$, die für Bleisulfat PbSO_4 . Wie lautet die Formel für Blei(II)wolframat?
 a) Pb_2WO_4 b) $\text{Pb}_2(\text{WO}_4)_3$ c) $\text{Pb}(\text{WO}_4)_2$ d) PbWO_4
- h) Über die Veränderung der Entropie beim Lösen eines Salzes in Wasser (Vorgang 1) und beim Lösen eines Gases in Wasser (Vorgang 2) lässt sich folgende Aussage machen:
 a) Nimmt für 1 und 2 zu
 b) Nimmt für 1 und 2 ab
 c) Nimmt für 1 zu und für 2 ab
 d) Nimmt für 1 ab und für 2 zu
- i) Die folgende Tabelle enthält die ersten 6 aufeinander folgenden Ionisierungsenergien des Elements X (es können mehr als 6 Elektronen abgespalten werden):

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6
Energie [kJ mol^{-1}]	590	1146	6978	8142	10519	12842

Geben Sie die Formel des Oxids von X an.

PROBLEM 2 - SÄUREN UND BASEN**4 PUNKTE****PROBLEM 2.1**

Gegeben sind jeweils 0.1 mol l^{-1} Lösungen der folgenden Paare von Säuren

- A HClO_3 und HIO_3
- B H_2SO_4 und H_2SO_3
- C H_2S und H_2Se
- D $\text{Cl}_3\text{C-COOH}$ und $\text{ClH}_2\text{C-COOH}$

Entscheiden Sie, welche der beiden Säurelösungen in den jeweiligen Paaren den tieferen pH-Wert hat und begründen Sie Ihre Entscheidung kurz.

PROBLEM 2.2

Bei der Titration von 25.00 ml der Lösung einer schwachen Säure HX mit einer 0.25 mol l^{-1} Lösung von NaOH beträgt der pH nach Zugabe von 5.00 ml NaOH 4.50. Der Äquivalenzpunkt der Titration ist erreicht, nachdem 30.40 ml NaOH zugegeben sind. Wie gross ist die Säurekonstante pK_s von HX?

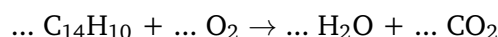
PROBLEM 3 - VSEPR**6 PUNKTE**

Zeichne zunächst die Lewisformeln und anschliessend die räumliche Struktur folgender Moleküle: BeH_2 , H_2O , CH_4 , PH_3 , O_3 und SF_4 .

Beschreibe die räumliche Struktur auch in Worten.

PROBLEM 4 - VERBRENNUNG**8 PUNKTE****PROBLEM 4.1**

Vervollständige die folgende Verbrennungsreaktion mit den korrekten stöchiometrischen Koeffizienten



Wie lautet der Trivialname eines Moleküls mit Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$?

PROBLEM 4.2

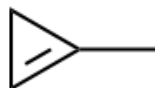
Wie viele Mol CO_2 entstehen bei der vollständigen Verbrennung von 50.00 g Naphthalin (C_{10}H_8) mit reinem Sauerstoff? Wie vielen Litern CO_2 entspricht dies unter Standardbedingungen unter Annahme eines idealen Gases?

PROBLEM 4.3

Eine Möglichkeit zur Vernichtung von chemischen Kampfstoffen ist ihre vollständige Verbrennung in einer speziell dafür ausgerichteten Verbrennungsanlage. Gib die Verbrennungsgleichungen jeweils für Senfgas ($\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$) und Chlormethin ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}$) in reinem Sauerstoff.

PROBLEM 5 - ISOMERIE**5.5 PUNKTE****PROBLEM 5.1**

Unten wiedergegeben ist 1-Methylcyclopropen, ein Stoff, welcher im Obstbau als Wachstumsregulator eingesetzt wird.



Zeichne alle Konstitutionsisomere inklusive E/Z-Stereoisomerie.

PROBLEM 5.2

Welches Produkt bekommt man, wenn man 1-Methylcyclopropen mit Ozon und Wasserstoffperoxid umsetzt?

PROBLEM 6 - TITRATION**8.5 PUNKTE**

Chlorsulfonsäure HSO_3Cl ist ein starkes Sulfonierungsmittel und kann in der organischen Chemie zur Einführung der Sulfonsäuregruppe $-\text{SO}_3\text{H}$ benutzt werden. In wässrigen Lösungen reagiert sie spontan zu Schwefelsäure und Salzsäure.

Bei der Produktion von Chlorsulfonsäure entsteht eine Mischung der folgenden Verbindungen: HSO_3Cl , H_2SO_4 und SO_3 . Es soll der Gehalt an HSO_3Cl und H_2SO_4 in technischer Chlorsulfonsäure bestimmt werden. (Der Einfachheit halber wird im Folgenden der Gehalt an SO_3 vernachlässigt)

Dazu wird eine bestimmte Menge des Produkts in 50 ml Natronlauge ($c = 1.982 \text{ mol l}^{-1}$) gelöst und die erhaltene Lösung auf 100 ml aufgefüllt.

20 ml dieser Lösung werden in Salpetersäure gegeben und mit Silbernitratlösung ($c = 0.112 \text{ mol l}^{-1}$) titriert. Der Verbrauch beträgt 35.70 ml.

Weitere 20 ml der Lösung werden mit Salzsäure ($c = 0.100 \text{ mol l}^{-1}$) titriert, der Verbrauch beträgt 53.2 ml.

PROBLEM 6.1

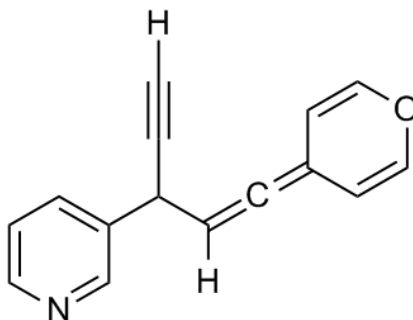
Geben Sie die Gleichungen aller chemischen Reaktionen an, die bei den oben beschriebenen Operationen ablaufen.

PROBLEM 6.2

Berechnen Sie die Zusammensetzung in Massenprozenten der untersuchten Probe von Chlorsulfonsäure.

PROBLEM 7 - HYBRIDISIERUNG**5 PUNKTE**

Gib die Hybridisierung aller Atome ausser den Wasserstoffatomen an.



Welche der dargestellten Atome (minimal 4) liegen jeweils in einer Ebene?

PROBLEM 8 - REDOXCHEMIE**5.5 PUNKTE**

Gegeben sei die folgende Standardzelle



mit den Standardreduktionspotentialen $E_{\text{Co}}^{\circ} = -0.277 \text{ V}$ und $E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.250 \text{ V}$.

PROBLEM 8.1

Gib die beiden ablaufenden Halbzellenreaktionen sowie die Gesamtreaktionsgleichung.

PROBLEM 8.2

Berechnen Sie E° der Zelle.

PROBLEM 8.3

Wenn die Zelle arbeitet, erhöht sich die Co^{2+} Konzentration, während die Ni^{2+} Konzentration abnimmt. Zu Beginn sind die Konzentrationen beider Ionen 1 mol l^{-1} und in gleicher Menge vorhanden. Wie hoch sind beide Ionen-Konzentrationen, wenn das elektrochemische Gleichgewicht erreicht wird?

PROBLEM 9 - LÖSLICHKEITSPRODUKT**4 PUNKTE**

Eine wässrige Lösung wird mit $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$ versetzt. Nimm an, dass sich ein pH von 9 einstellt und die Lösung mit H_2S gesättigt ist. Wenn die Lösung Ni^{2+} Ionen enthält, fällt zunächst das Hydroxid $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oder das Sulfid NiS aus?

Hinweise: Berechne dazu die Nickelionenkonzentrationen, bei denen der Ausfall des Hydroxides oder des Sulfides beginnt.

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.1 \cdot 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2} \text{ M}^3$$

$$K_{L, \text{Ni}(\text{OH})_2} = 1.6 \cdot 10^{-16} \text{ M}^3$$

$$K_{L, \text{NiS}} = 3.0 \cdot 10^{-21} \text{ M}^2$$

PROBLEM 10 - THERMODYNAMIK**7 PUNKTE**

Wir betrachten folgendes Gleichgewicht zwischen Disauerstoff und Ozon:

**PROBLEM 10.1**

Auf welche Seite verschiebt sich das Gleichgewicht, wenn

- a) die Temperatur erhöht wird?
- b) der Druck erhöht wird?

Begründe deine Antwort.

PROBLEM 10.2

Wie gross ist die Standardbildungsenthalpie von Ozon? Hinweis: $\Delta_R H^\circ$ bezieht sich schon auf Standardbedingungen.

PROBLEM 10.3

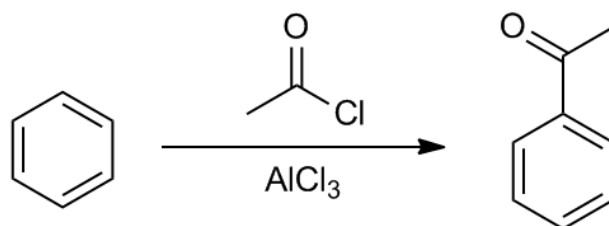
Die Standardbildungsentropie von Ozon beträgt $238.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, die von Disauerstoff $205.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante bei 300 K und Standarddruck?

PROBLEM 10.4

Welche verschiedenen Oxidationszustände kommen vor in den Sauerstoffatomen von O_2 und O_3 ?

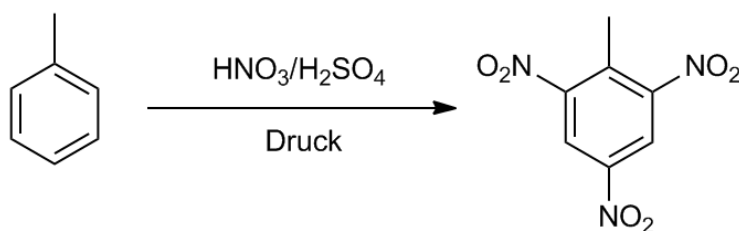
PROBLEM 11 - BENZOLCHEMIE**5 PUNKTE****PROBLEM 11.1**

Schlage einen plausiblen Mechanismus für die folgende elektrophile aromatische Substitution vor (Friedel-Crafts-Acylierung).



PROBLEM 11.2

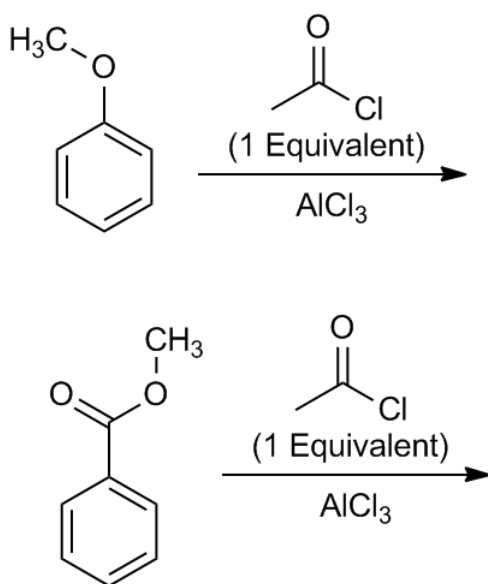
Trinitrotoluol (TNT) kann durch vollständige Nitrierung von Toluol erhalten werden.



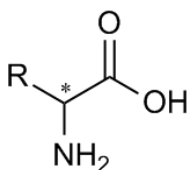
Warum braucht man hohe Temperaturen, hohen Druck und konzentrierte Säuren, damit die Reaktion vollständig abläuft und nicht nur das Mononitro- und das Dinitrotoluol ergibt?

PROBLEM 11.3

Welche Produkte bekommen wir in den folgenden beiden Reaktionen? Begründe deine Antwort.

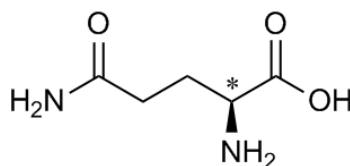
**PROBLEM 12 - KINETIK****5 PUNKTE**

Aminosäuren haben folgende Struktur:



In der Natur kommen L-Aminosäuren wesentlich häufiger vor als D-Aminosäuren. Die D/L-Nomenklatur wurde von Emil Fischer am Anfang des 20ten Jahrhunderts eingeführt und bezieht sich auf die Stereochemie am C*.

Unten abgebildet ist die Aminosäure L-Asparagin:

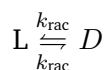


PROBLEM 12.1

Ist die Konfiguration am C* in L-Asparagin nach der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention R oder S (mit Begründung)?

PROBLEM 12.2

Man kann die Racemisierung zwischen der D und L Form nutzen, um das Alter einer biologischen Probe zu bestimmen. Dabei betrachten wir folgende Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k_{rac} :



Wie lautet das differenzielle Zeitgesetz für die Racemisierungsreaktion?

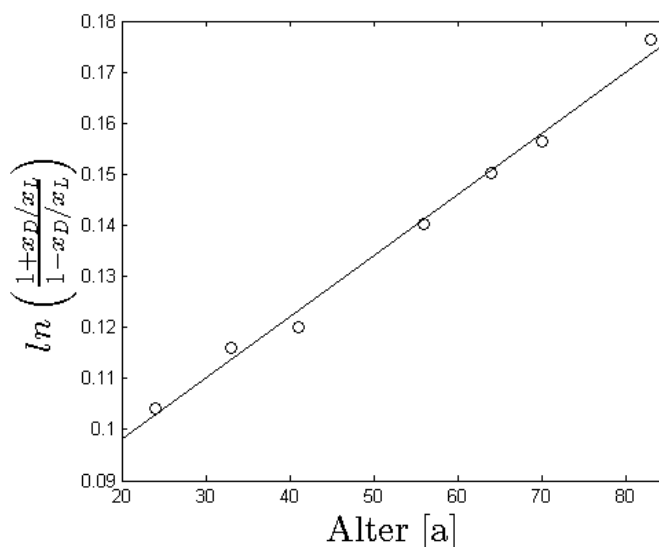
PROBLEM 12.3

Wenn wir das differenzielle Geschwindigkeitsgesetz integrieren, bekommen wir

$$\ln \left(\frac{1 + x_D/x_L}{1 - x_D/x_L} \right) = 2 \cdot k_{\text{rac}} \cdot (t - t_0) + \ln \left(\frac{1 + x_{D,0}/x_{L,0}}{1 - x_{D,0}/x_{L,0}} \right)$$

Dabei ist x der Molenbruch oder auch Stoffmengenanteil. Wie lautet die Definition des Molenbruchs?

Wenn wir Zähne nehmen, von welchen wir das Alter kennen, können wir damit k_{rac} bestimmen. Dazu bestimmen wir das Verhältnis x_D/x_L und machen folgenden Graphen:



Die eingezeichnete Gerade kommt von einer linearen Regressionsrechnung und hat die Gleichung

$$y = 0.074 + 1.20 \cdot 10^{-3} \cdot x$$

Wie gross ist die Geschwindigkeitskonstante k_{rac} (in s^{-1})?

PROBLEM 13 - KATIONENTRENNANG

6 PUNKTE

Der Kationentrenngang ist eine alte Methode zur qualitativen Bestimmung der in wässriger Lösung vorhandenen Kationen. Dabei nutzt man aus, dass man unter verschiedenen Bedingungen unterschiedliche Kationen aus einer Lösung ausfällen kann, wobei sich jeweils Fraktionen an ausgefallten Kationen bilden.

Unten wiedergegeben sind die zur Lösung zugegebenen Stoffe und die ausfallenden Ionen. Die Reihenfolge des Trennungsgangs ist von oben nach unten, d.h. zuerst Zugabe von HCl und Abfiltern des Ausfalls, dann H_2S und abfiltern, usw.

Zugegebener Stoff	Ausgefällte Ionen (Liste nicht vollständig)
HCl	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+
H_2S	Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , $\text{As}^{3+}/5+$, $\text{Sb}^{3+}/5+$, $\text{Sn}^{2+}/4+$
Urotropin	Fe^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , $\text{Cr}^{3+}/6+$, $\text{Ti}^{2+}/4+$
$\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$	Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/3+$, Al^{3+} , Zr^{4+} , $\text{Cr}^{3+}/6+$, $\text{Ti}^{2+}/4+$, V^{2+}
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

Anschliessend werden die Kationen der einzelnen Fraktionen weiter getrennt und mit Nachweisreaktionen spezifisch nachgewiesen.

PROBLEM 13.1

Aus welchen Substanzen bestehen die Ausfälle, wenn man eine Lösung mit den Kationen Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} und K^+ mit dem Kationentrenngang trennt?

PROBLEM 13.2

Urotropin wird zugegeben, damit sich ein pH von 5-6 einstellt. Aus welcher Substanz besteht der Ausfall, wenn Fe^{3+} vorhanden war?

PROBLEM 13.3

Man könnte sich ja vorstellen, einfach die Nachweisreaktionen durchzuführen ohne vorher den Trenngang zu durchlaufen. Warum macht man den Trenngang überhaupt?

PROBLEM 13.4

Beschreibe eine Nachweisreaktion für eines der in der oberen Tabelle aufgeführten Kationen.

3.2.5 ZENTRALPRÜFUNG 2013**PROBLEM 1 - KURZFRAGEN****18 PUNKTE****PROBLEM 1.1****0.5 PUNKTE**

Was ist die Summenformel eines Salzes bestehend aus Calcium und Stickstoff?

PROBLEM 1.2**0.5 PUNKTE**

Wie viele mol Fluoratome befinden sich in 100 mol Kryolith Na_3AlF_6 ?

PROBLEM 1.3**7.5 PUNKTE**

Zeichne die folgenden Moleküle dreidimensional und beschreibe ihre Struktur mit Worten. Welche Moleküle sind polar?

A) C_2H_4 B) CS_2 C) NH_3 D) H_2O E) SF_6 F) SO_2

PROBLEM 1.4**1 PUNKT**

Nenne ein Beispiel einer Lewisstruktur, bei welcher an ein Zentralatom fünf identische Atome gebunden sind.

PROBLEM 1.5**1.5 PUNKTE**

Hier ist eine Liste von 10 Substanzen: O_2 , H_2 , Fe, NaOH, Cl_2 , KClO_3 , NaCl, CaCO_3 , CH_4 , HCl.
Welche dieser Substanzen sind Oxidationsmittel?

PROBLEM 1.6**2 PUNKTE**

Welche der in Problem 1.5 genannten Substanzen enthalten mindestens eine ionische Bindung?

PROBLEM 1.7**2 PUNKTE**

Welche der in Problem 1.5 genannten Substanzen sind gut löslich in Wasser?

PROBLEM 1.8**1 PUNKT**

Ein Liter 0.1 M NaCl wird mit einem Liter 0.1 M KCl vermischt. In welchen Konzentrationen liegen die einzelnen Ionen in der Mischung vor?

PROBLEM 1.9**1 PUNKT**

Wie reagiert Natrium mit Wasser? Schreibe die Reaktionsgleichung auf.

PROBLEM 2**2 PUNKTE**

Hier sind einige experimentelle Angaben, welche später benötigt werden:

- Alle Natrium- und Kaliumsalze sind wasserlöslich.
- Alle Nitrate- und Bicarbonatsalze sind wasserlöslich.
- Chlorid-, Bromid- und Iodidsalze sind wasserlöslich, ausser Silberchlorid, Silberbromid und Silberiodid.

- Sulfatsalze sind wasserlöslich, ausser Bariumsulfat, Calciumsulfat und Silbersulfat.

Die folgenden Mischungen werden in wässrigen Lösung hergestellt.

- a) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$
- b) $\text{KI} + \text{NaNO}_3$
- c) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KBr}$
- d) $\text{NaHCO}_3 + \text{MgSO}_4$

In welcher Lösung wird ein Niederschlag ausfallen? Was ist die Summenformel des Fällungsprodukts?

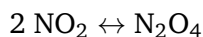
PROBLEM 3**7 PUNKTE**

Das Abwasser einer Fabrik enthält 9.0 mg l^{-1} Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ und $170 \mu\text{mol l}^{-1}$ Phenol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$.

- a) Zeichne die Strukturen der beiden Substanzen.
- b) Diese Substanzen werden biochemisch mit O_2 zu CO_2 und H_2O abgebaut. Schreibe die Reaktionsgleichungen dieses Abbaus auf.
- c) Berechne das Volumen von Sauerstoff (20°C und 1 bar), welches beim vollständigen Abbau der gelösten organischen Substanzen in einem Liter Wasser benötigt wird.

PROBLEM 4**12 PUNKTE**

In der Gasphase befindet sich NO_2 im Gleichgewicht mit seinem Dimer N_2O_4 .



Die Bildungsenthalpie beträgt für NO_2 33.9 kJ mol^{-1} und für N_2O_4 9.7 kJ mol^{-1} .

- a) Benenne die beiden Moleküle und zeichne die Lewisstrukturformeln.
- b) Berechne die Enthalpieänderung der Reaktion.
- c) In welche Richtung verändert sich das Gleichgewicht wenn
 - I) die Temperatur erhöht wird.
 - II) der Druck erhöht wird.

Begründe deine Antwort.

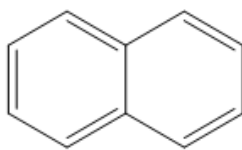
Ein 320 ml Rundhalskolben wiegt 110.0 g im Vakuum. Wenn der Rundhalskolben mit teilweise dimerisiertem NO_2 gefüllt (und abgeschlossen) wird, wiegt er 111.0 g bei 30°C und 1 atm.

- d) Berechne die Anzahl mol für jedes Gas im Gleichgewicht.
- e) Berechne die molare Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (mit Einheiten).
- f) NO_2 reagiert mit Wasser, dabei entstehen zwei verschiedene Säuren. Welche Reaktionsgleichung beschreibt die Reaktion? Wie heissen die beiden Säuren?

PROBLEM 5

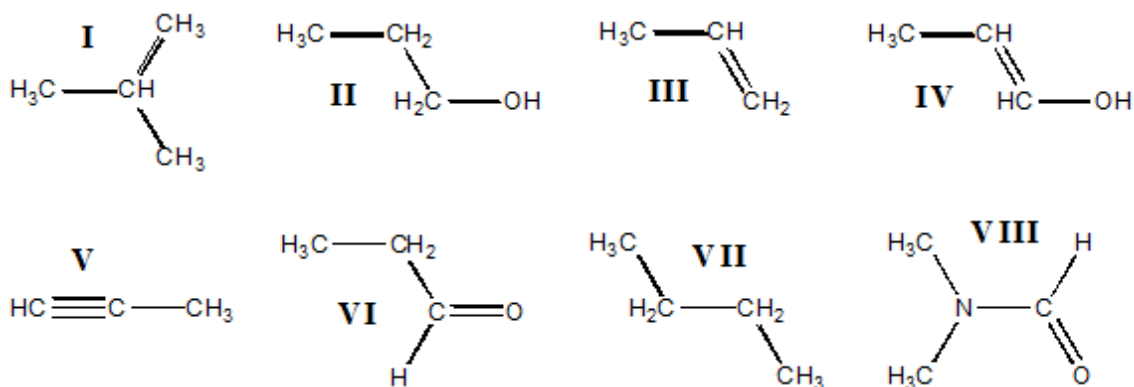
8 PUNKTE

- a) Die folgende Abbildung zeigt das Molekül Naphthalin. Welches ist die Summenformel? Gib die Hybridisierung der Kohlenstoffe an.

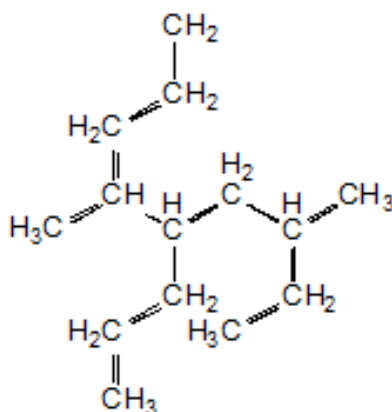


Für die nächsten Aufgaben werden die acht Moleküle (I-VIII) betrachtet.

- Welche der Moleküle sind einfache Kohlenwasserstoffe, Alkane, Alkene und/oder Alkohole?
- Welche der Moleküle haben die gleiche Summenformel?
- Welches sind Tautomere?



- e) Gib den systematische Namen des folgenden Moleküls an?



PROBLEM 6

6 PUNKTE

Wenn Calciumkarbonat über 800 °C erhitzt wird, zersetzt es sich zu Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid.

- a) Schreibe die dazugehörige Reaktion auf. Gib dabei die physikalischen Zustände der Verbindungen an.

- b) Calciumkarbonat wird in einem geschlossenen, leeren Behälter erhitzt. Bei Raumtemperatur beträgt der Druck ungefähr 0 bar, bei 855 °C 0.50 bar und bei 905 °C 1 bar.
Gib den Wert der Gleichgewichtskonstante bei 855 °C und 905 °C mit Druckeinheit an.
- c) Bei welcher der folgenden Temperaturen ist die Gleichgewichtskonstante grösser als 1? 800 °C, 900 °C oder 1000 °C? Begründe deine Antwort.
- d) Berechne die Änderung der freien Enthalpie (auch Gibbs-Energie) $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_p)$ dieser Reaktion bei den zwei erwähnten Temperaturen (855 °C und 905 °C).
- e) Nehme an, der geschlossene Behälter hat ein Volumen V und enthält 1 mol Calciumkarbonat. Bestimme das Volumen V , so dass 90% des Calciumkarbonates bei 905 °C zersetzt vorliegt.

PROBLEM 7**7.5 PUNKTE**

57 ml Essigsäure ($d = 1.05 \text{ g ml}^{-1}$) wird mit 58 ml Ethanol ($d = 0.78 \text{ g ml}^{-1}$) in einer Flasche gemischt. Die Flasche wird geschlossen um Verdampfung zu vermeiden. Achtung! Das Gesamtvolumen der Mischung beträgt 113 ml.

- a) Zeichne die Lewisstrukturformeln der beiden Substanzen.
- b) Wie viele mol der beiden Substanzen befinden sich am Anfang in der Flasche?
- c) Nach einem Monat befindet sich das System im chemischen Gleichgewicht. Notiere die Reaktionsgleichung.
- d) Die Flasche wird nach einem Monat geöffnet. Mit einer Pipette wird ein Aliquot von 2 ml in ein Becherglas mit 100 ml kaltem Wasser transferiert. Die erhaltene Lösung ist sauer. Diese wird mit NaOH titriert. Es werden 12.0 ml NaOH 1 M benötigt um die Säure zu neutralisieren. Was ist die Reaktion der Titration?
- e) Wie viele mol Essigsäure befinden sich 1. in dem Aliquot von 2 ml und 2. in der Flasche, bevor das Aliquot entnommen wurde?
- f) Bestimme für alle Substanzen in der finalen Mischung die Molzahl.
- g) Berechne die Gleichgewichtskonstante der Reaktion. Gib diese mit der richtigen Einheit an.

PROBLEM 8**5 PUNKTE**

- a) Normalerweise hat reines destilliertes Wasser im Labor einen pH von 5.5. Was sind die Konzentrationen der Protonen H^+ und Hydroxid Ionen OH^- im Wasser?
- b) Die Ungleichheit $[\text{H}^+] \neq [\text{OH}^-]$ stammt von einer Interaktion mit einer Komponente der Luft. Um welche Komponente handelt es sich? Wie kann dieser Effekt erklärt werden?
- c) Welche der folgenden Paare sind konjugierte Säure-Basen-Paare?
- H_3O^+ und OH^-
 - H_2CO_3 und HCO_3^-
 - H_2PO_4^- und PO_4^{3-}
 - NH_4^+ und NH_3

PROBLEM 9

6 PUNKTE

Eine Lösung von Zinksulfat ZnSO_4 wird mit einer Graphitelektrode elektrolysiert. An der Anode entstehen Gasblasen. An der Kathode formt sich eine grau-metallische Schicht.

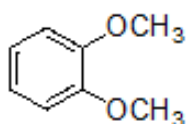
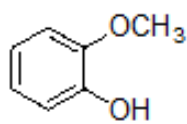
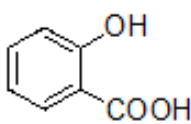
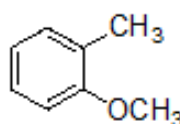
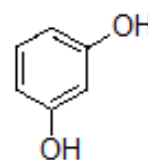
- a) Gib die beiden Reaktionen an, welche an den Elektroden beobachtet werden.
- b) Diese Elektrolyse wird in einem industriellen Bad durchgeführt mit einem Strom von 430 A in 24 h.
Berechne die Anzahl mol an Elektronen, welche dafür benötigt werden. Ein mol Elektronen entspricht dabei $96500 \text{ C} = 96500 \text{ A} \cdot \text{s}$.
- c) Berechne die Masse an Metall, welches an der Kathode abgelagert wird.
- d) Die Konzentration an ZnSO_4 beträgt 0.15M. Berechne den kleinsten Wert der elektromotorischen Kraft (EMK), welche zwischen den Elektroden aufgewendet werden muss, damit die Elektrolyse stattfindet. Die Potentiale E (in Volt) an den Elektroden sind durch die folgenden Ausdrücke definiert:
 $E(\text{Kathode}) = -0.76 \text{ V} + 0.0295 \cdot \log([\text{Zn}^{2+}]) \text{ V}$
 $E(\text{Anode}) = 1.23 \text{ V}$

PROBLEM 10

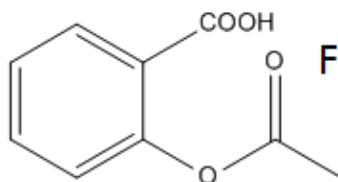
6 PUNKTE

Das medizinische Präparat Synthol kann durch das folgende Vorgehen erhalten werden: Wäge 0.26 g Menthol, 0.26 g Veratrol, 0.021 g Resorcinol und 0.30 g Salizylsäure ein. Löse alles unter Rühren in 100 ml einer Lösung aus 30% Ethanol und 70% Wasser. Resorcinol hat zwei Hydroxygruppen. Veratrol hat zwei Ethergruppen.

- a) Welche der folgenden Formel entspricht Veratrol, Resorcinol und Salizylsäure?

**A****B****C****D****E**

- b) 100 ml Synthol wird mit NaOH 0.1 M titriert. Was ist das benötigte Volumen an NaOH 0.1 M. Nimm an, dass nur Salizylsäure mit der Base reagiert.
- c) Gib eine Synthese an, welche C zu Aspirin F umwandelt.



PROBLEM 11

4 PUNKTE

- a) Berechne den pH einer Lösung in welcher 6 mmol HCl in 250 ml Wasser gelöst sind.

- b) Die Dissoziationskonstante von Essigsäure CH_3COOH beträgt $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$. Berechne den pH einer Lösung, in welcher 48 mmol CH_3COOH in 0.4 l Wasser gelöst sind.
- c) Die vorhergehende Lösung (von b) wird mit NaOH titriert. Welches Volumen an NaOH 0.6M wird benötigt um den pH-Wert zu erreichen, welcher der $\text{p}K_a$ -Konstante von Essigsäure entspricht?

PROBLEM 12**5.5 PUNKTE**

Zeichnen die Lewisstrukturformeln aller möglicher Substanzen, welche den folgenden Summenformeln entsprechen.

- a) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
b) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$
c) C_4H_8

PROBLEM 13**5 PUNKTE**

Eine saure Lösung von Zinn(II)chlorid SnCl_2 wird mit einer Lösung von Kaliumpermanganat vermischt. Es findet eine Redoxreaktion statt in welcher die Ionen Sn^{4+} und Mn^{2+} gebildet werden.

- a) Schreibe die Halbreaktionen der beiden Redoxreaktionen auf.
b) Schreibe eine ausgeglichene Reaktionsgleichung auf.
c) Welches Volumen an 1 M KMnO_4 wird benötigt, um 1 mol Sn^{2+} zu oxidieren?

PROBLEM 14**6 PUNKTE**

Das Element Quecksilber Hg kann zwei Chloride bilden.

In einem Experiment, wird eines dieser beiden Chloride in ein Becherglas eingewogen und anschliessend zu Quecksilber reduziert. Das Becherglas wird nach der Reaktion nochmals gewogen.

Masse des Becherglases: 45.23 g

Masse des Becherglases vor der Reaktion: 47.94 g

Masse des Becherglases nach der Reaktion: 47.23 g

- a) Was ist die Summenformel des Quecksilberchlorides?

Eine Probe von 0.5 mol Quecksilberchlorid wird in einem Würfel mit einer Seitenlänge von 3.20 cm hergestellt. Nennen wir die Masse des Chlorids m_0 , das Volumen V_0 und die Dichte ρ_0 .

Das Chlorid ist nicht wasserlöslich. Aber wenn genau 1000 ml Wasser hinzu gegeben werden, so hat das gesamte System ein Volumen V und eine Masse m , so dass die Dichte m/V (des Systems Würfel + Wasser) genau 1.197 g ml^{-1} beträgt.

- b) Was ist die Dichte ρ_0 dieses Quecksilberchlorids?
c) Was ist die Summenformel dieses Quecksilberchlorids?

PROBLEM 15**5 PUNKTE**

Ethylacetat $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ist ein Ester, der mit dem OH^- Ion reagiert. Dabei entsteht ein Acetation CH_3COO^- und Ethanol. Diese Reaktion ist allerdings sehr langsam.

- a) Schreibe die Reaktionsgleichung der Reaktion auf.

Drei Mischungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Ester und NaOH werden hergestellt. Nennen wir v_0 die Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. die Anzahl mol pro Liter jedes Reaktantens, welche am Anfang der Reaktion pro Sekunde umgewandelt werden. Dabei wurden die folgenden Werte experimentell bestimmt.

	[Ester]	[OH ⁻]	v_0
1	0.045 M	0.30 M	0.0011 M/s
2	0.090 M	0.30 M	0.0022 M/s
3	0.090 M	0.15 M	0.0011 M/s

Du sollst ein allgemeines Gesetz finden, welches für alle Messungen gilt und eine Relation zwischen v_0 und den Konzentrationen [Ester] und [OH⁻] herstellt. Das Gesetz sollte wie der folgende Ausdruck aussehen:

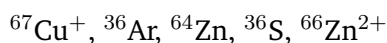
$$v_0 = k \cdot [\text{Ester}]^a \cdot [\text{OH}^-]^b$$

dabei ist k eine Konstante, a und b sind numerische Exponenten der Konzentration.

- b) Was sind die Werte der Exponenten a und b ?
- c) Was ist der Wert der Konstante k ?
- d) Schreibe eine endgültige Version des Gesetzes v_0 auf, welche die korrekten numerischen Werte enthält.

3.2.6 ZENTRALPRÜFUNG 2012**AUFGABE 1****1 PUNKT**

Gegeben sind folgende Atome und Ionen. Geben Sie an, welche die gleiche Anzahl Elektronen besitzen

**AUFGABE 2****1 PUNKT**

Was ist der Massenanteil an Nickel in $2.500 \text{ g NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

AUFGABE 3**1 PUNKT**

Wie viele Elektronen können maximal in der 3. Hauptschale (Hauptquantenzahl = 3) platziert werden?

AUFGABE 4**1 PUNKT**

Zeichnen Sie die Lewisformel für die ersten 8 Atome des Periodensystemes.

AUFGABE 5 - SCHWACHE SÄURE**5 PUNKTE**

Berechnen Sie den pH einer 0.01 M Essigsäure-Lösung. Der pK_a von Essigsäure beträgt 4.75 .
Führen Sie dabei zwei Berechnungen durch, eine mit und eine ohne Näherung.

AUFGABE 6 - GLEICHGEWICHT**3 PUNKTE**

Im Experiment wurde gezeigt, dass beim Mischen von 1.00 mol Wasser mit 2.60 mol Essigsäureethylester ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) eine Hydrolysereaktion stattfindet, die in einem Gleichgewicht endet. Die Wasserkonzentration im Gleichgewicht ist 0.40 mol .

- Schreiben Sie die Gleichung dieser chemischen Gleichgewichtsreaktion auf.
- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion.

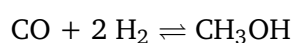
AUFGABE 7 - STÖCHIOMETRIE**4 PUNKTE**

Werden 35.0 ml einer AgNO_3 -Lösung (0.500 M) mit 40.0 ml einer NaCl -Lösung (0.600 M) gemischt, bildet sich ein weisser unlöslicher Niederschlag.

- Was ist die Formel dieses Niederschlages?
- Was ist die Masse des gebildeten Niederschlages?
- Was ist die Konzentration der Ionen, welche in Lösung verblieben sind? Sehr kleine Konzentrationen können gleich null gesetzt werden.

AUFGABE 8 - THERMODYNAMIK**3 PUNKTE**

Wir möchten Methanol (CH_3OH) mit Hilfe der folgenden Gleichgewichtsreaktion synthetisieren:



Die Temperatur des Systems ist so gewählt, dass sich alle Komponenten in der Gasphase befinden. Die Bildungsentalpie von CO ist -111 kJ mol^{-1} und die von CH_3OH ist -239 kJ mol^{-1} .

- a) Berechnen Sie die Enthalpieänderung der Reaktion.
Handelt es sich um eine endo- oder exotherme Reaktion?
- b) Wir möchten die Ausbeute von Methanol in dieser Reaktion maximieren. Muss die Temperatur erhöht oder erniedrigt werden? Begründen Sie Ihre Antwort.
- c) Wir möchten die Ausbeute von Methanol in dieser Reaktion maximieren. Muss die Druck erhöht oder erniedrigt werden? Begründen Sie Ihre Antwort.
- d) Gibt es einen anderen Weg, die Ausbeute zu erhöhen?

AUFGABE 9 - ORGANISCHE STRUKTUREN**8 PUNKTE**

- a) Zeichnen Sie die beiden Moleküle cis-Buten und trans-Buten, welche auch E-Buten und Z-Buten genannt werden. Beschriften Sie die beiden möglichen Namen für die jeweilige Struktur.
- b) Geben Sie den Namen und zeichnen Sie die Struktur des einfachsten Cycloalkans.
- c) Geben Sie den Namen und zeichnen Sie die Struktur der einfachsten Dicarbonsäure.
- d) Zeichnen Sie zehn ungeladene Moleküle mit der Summenformel C_3H_6O , inklusive Stereoisomere. Für jede weitere Struktur gibt es einen Zusatzpunkt.

AUFGABE 10 - KOHLENWASSERSTOFFE**6 PUNKTE**

2,2,4-Trimethylpentan ist ein Kohlenwasserstoff, welcher in Benzin vorkommt. Sein Gehalt wird als Kenngrösse zur Beurteilung der Benzinqualität genutzt.

- a) Was ist der Name dieser Kenngrösse? Geben Sie ausserdem einen alternativen Namen für 2,2,4-Trimethylpentan.
- b) Geben Sie die Summenformel dieses Kohlenwasserstoffes und zeichnen Sie die Strukturformel.
- c) Berechnen Sie die Wärme, die durch die vollständige Verbrennung von 5.70 g des Kohlenwasserstoffes an Luft entsteht. Die folgenden molaren Bildungsenthalpien sind gegeben:

$$\text{2,2,4-Trimethylpentan: } -204 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{CO}_2: -395 \text{ kJ mol}^{-1}$$

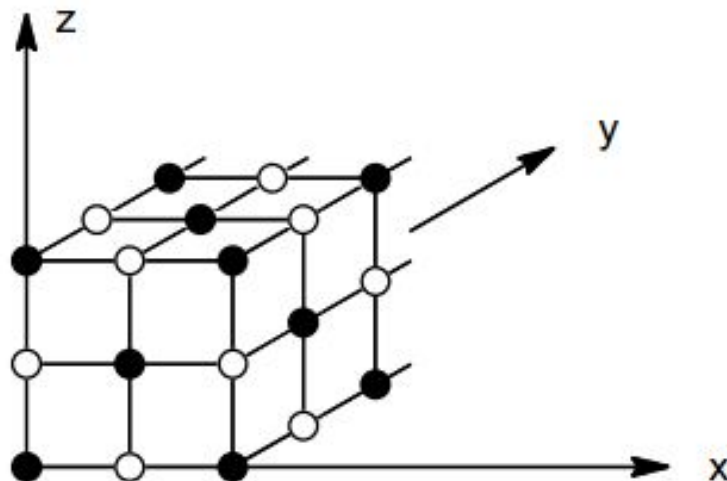
$$\text{H}_2\text{O(liq): } -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- d) Wieviel Wasser (in g) kann mit der Wärme, die aus der Verbrennung von 5.70 g des Brennstoffs gewonnen wurde, von 20°C auf 100°C erwärmt werden? Die Wärmekapazität von Wasser beträgt $4.185 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

AUFGABE 11 - KRISTALLOGRAFIE

5 PUNKTE

In einem NaCl-Kristall sind die Na- und Cl-Ionen alternierend auf den drei Achsen x , y und z angeordnet. Unten ist eine Elementarzelle dargestellt. Dabei repräsentieren die weissen Punkte Na-Ionen und die schwarzen Punkte Cl-Ionen.



- Zeichnen Sie eine Fläche des Würfels, welche 9 Atomen entspricht. Nehmen Sie an, dass die Atome alle gleich gross sind und sich berühren.
Wie viele Berührungspunkte haben diese 9 Atome?
- Wie viele Berührungspunkte gibt es, wenn man annimmt, dass die Na-Atome 10% kleiner sind als die Cl-Atome? (Anmerkung: Diese Darstellung existiert nicht)
- Der Radius der Na-Atome sei a . Der Radius der Cl-Atome sei b . Gesucht ist das Verhältnis $r = \frac{a}{b}$, für die Struktur, bei der sich die Cl-Atome auf der Diagonalen berühren.
- Wie viele Berührungspunkte gibt es für die Anordnung der 9 Kugeln, so wie sie unter Punkt c) angenommen wurde?

AUFGABE 12 - IDEALES GAS

4 PUNKTE

Man fügt 120 ml 2 M Salzsäure in ein Gefäss mit einem fixen Volumen von 1.25 Litern. Nachdem 17.0 g eines Zn-Cu-Gemisches mit einer Dichte von 8.50 g cm^{-3} dazu gegeben wurde, wird der Behälter geschlossen. Die Reaktion findet unter Gasentwicklung statt. Der Druck steigt von anfänglich 1 bar und stabilisiert sich bei 2.26 bar. Die Temperatur bleibt während der Reaktion konstant bei 25°C .

$$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.76 \text{ V}$$

Standardpotentiale: $E^\circ(\text{H}_2/2\text{H}^+) = 0.00 \text{ V}$

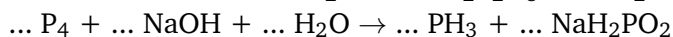
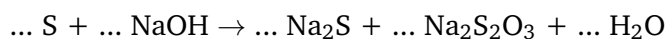
$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0.34 \text{ V}$$

- Schreiben Sie die Reaktionsgleichung dieser chemischen Reaktion auf.
- Berechnen Sie die prozentualen Massenanteile der beiden Metalle in der Legierung.

AUFGABE 13 - ANORGANISCHE CHEMIE

4 PUNKTE

- Gleichen Sie die folgenden Reaktionen aus:



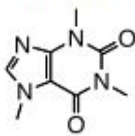
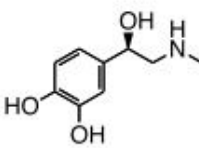
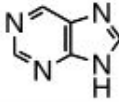
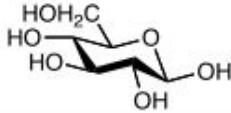
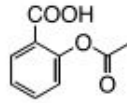
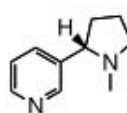
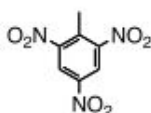
- b) Die oben genannten Reaktionen bilden drei Natriumsalze. Eines von ihnen ist Na_2S . Die beiden anderen heissen Natriumthiosulfat und Natriumhypophosphit. Zeichnen Sie die Lewis-Struktur der beiden letztgenannten Salze.

AUFGABE 14 - ORGANISCHE MOLEKÜLE**5 PUNKTE**

Die folgende Tabelle enthält 10 chemische Formeln. Die Namen und die Eigenschaften sind im folgenden Abschnitt aufgelistet. Füllen Sie die Kästchen mit den richtigen Informationen.

Namen: Adrenalin, Aspirin, Benzol, Dewar-Benzol, Koffein, Cuban, Glukose, Nikotin, Purin und TNT.

Eigenschaften: Schmerzmittel, Stimulierungsmittel, welches weltweit am häufigsten konsumiert wird, Organisches Lösungsmittel, Hormon, DNA-Fragment, Energiequelle der Zellen, Bestandteil von Tabak und verursacht Suchtphänomene, Explosionsmittel, keine spezielle Anwendung (2x).

Chemische Formel	Namen	Eigenschaften
		
		
		
		
		
		
		
		
		
		

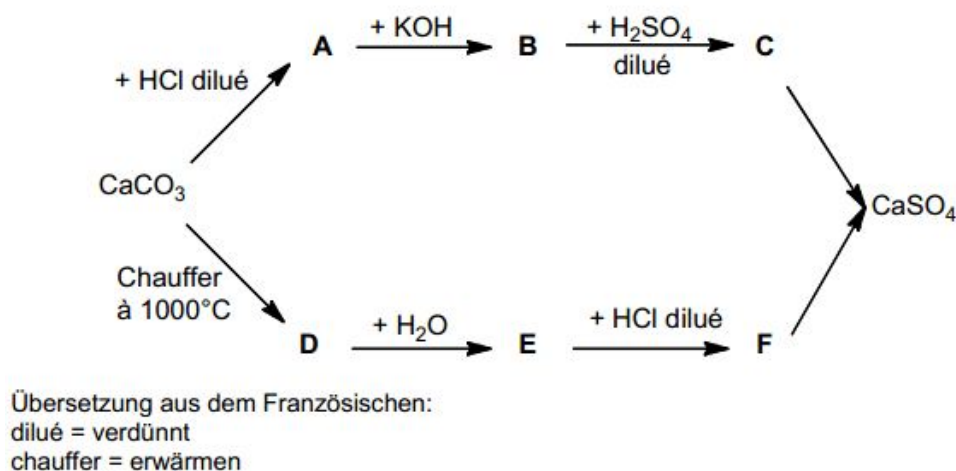
AUFGABE 15 - ANORGANISCHE KETTENREAKTIONEN

7 PUNKTE

Schreiben Sie die chemischen Gleichgewichte (ohne Ionen) für die Bildung der Produkte A bis F, sowie der Bildung von CaSO_4 auf.

Beachte:

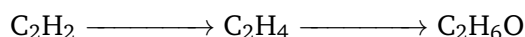
- Die Produkte A bis F sind alle unterschiedlich.
- Die Reaktionen zur Bildung von A bis F können auch andere Produkte bilden, welche jedoch im Schema nicht aufgezeichnet sind.
- C und F enthalten gelöste Stoffe, welche zusammen zu CaSO_4 weiterreagieren.



AUFGABE 16 - ORGANISCHE CHEMIE

5 PUNKTE

- a) Zeichnen Sie die Struktur der 3 aufgeführten Moleküle. Geben Sie für alle Kohlenstoffatome die Hybridisierung an.



- b) Notieren Sie die durch die Reaktionspfeile gekennzeichneten Reaktionen und ergänzen Sie diese. Geben Sie auch die notwendigen Bedingungen an.

AUFGABE 17 - EIERSCHALEN

3 PUNKTE

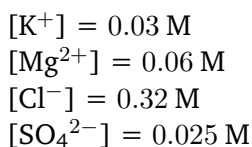
Ein Huhn legt 220 Eier pro Jahr. Jedes dieser Eier hat eine Schale, die 10 g CaCO_3 enthält.

- a) Welche Masse an Calcium braucht es pro Jahr, um die Eierlegung sicherzustellen?
- b) Man gibt den Hühnern eine Kreide, die aus einer Mischung von 1.103 mol CaSO_4 pro mol CaCO_3 besteht. Man geht davon aus, dass der Organismus in der Lage ist, das Calcium aus den beiden Komponenten zu extrahieren. Wie gross ist die Masse an Kreide die ein Huhn pro Jahr aufnehmen muss, damit der Calcium-Bedarf für die Eierproduktion gedeckt ist?

AUFGABE 18 - ANALYSE VON SALZIGEM WASSER

3 PUNKTE

Eine salzige Lösung enthält die Ionen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- und SO_4^{2-} . Die Analyse ergibt folgende Konzentrationen:



Die Konzentration von Na^+ wurde nicht bestimmt.

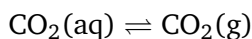
Die Verdampfung der Lösung führt zur ausschliesslichen Bildung folgender vier Substanzen: NaCl , KCl , MgCl_2 und MgSO_4 .

Berechnen Sie die Anzahl mol an NaCl , KCl , MgCl_2 und MgSO_4 , welche nach der Verdampfung von einem Liter dieser Lösung zurück bleiben.

AUFGABE 19 - CHEMIE VON COLA UND MENTOS

4 PUNKTE

Wenn ein Mentosstück in eine Coca Cola Flasche gegeben wird, läuft eine Reaktion mit heftiger Gasentwicklung ab. Diese Reaktion ist ein Beispiel für eine heterogene Katalyse. Die Oberfläche des Mentos wirkt als Katalysator in der Freisetzung des im Cola gelösten CO_2 . Diese Reaktion wird durch das folgende Gleichgewicht beschrieben. Dabei wird die Reaktion von CO_2 mit Wasser nicht berücksichtigt.



Dieses Gleichgewicht ist von links nach rechts thermodynamisch bevorzugt. Wegen der hohen Aktivierungsenergie der Gasblasenbildung ist die entsprechende chemische Reaktion kinetisch langsam. Die raue Oberfläche des Mentos erlaubt eine schnelle Bildung der CO_2 -Blasen, und wirkt somit als Katalysator durch die Senkung der Aktivierungsenergie für diesen Prozess. Die Reaktionsgeschwindigkeit v (in $\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$) kann wie folgt beschrieben werden, wobei die resultierende Gleichung charakteristisch für eine Reaktion 2. Ordnung ist:

$$v = k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot S$$

S ist ein Mass für die Oberfläche des Mentosstück.

Da die Oberfläche S des Katalysators während der Reaktionszeit konstant bleibt, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion mit Kinetik pseudo 1. Ordnung abläuft. Das Geschwindigkeitsgesetz v kann mit einer neuen Geschwindigkeitskonstante k_1 umgeschrieben werden.

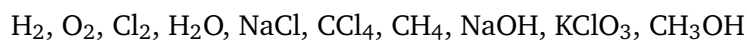
- Schreiben Sie die Formel für die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit dieser neuen Geschwindigkeitskonstante k_1 .
- Eine Flasche Soda von 1 l enthält 3 Liter CO_2 (25 °C und 1 atm) bevor das Mentos dazugegeben wird. Es dauert 3.7 s von der Zugabe des Mentos bis die Hälfte des gelösten CO_2 entwichen ist. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ einer Reaktion 1. Ordnung ist mit dem folgenden Ausdruck gegeben:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Berechnen Sie den numerischen Wert der Geschwindigkeitskonstante k_1 und die Anfangsgeschwindigkeit für die Freisetzung von CO_2 .

3.2.7 ZENTRALPRÜFUNG 2011**AUFGABE 1****7 PUNKTE**

Gegeben sind die nachfolgenden Substanzen:



- Welche Substanzen sind Oxidationsmittel?
- Welche Substanzen sind ionisch?
- Welche Substanzen sind löslich in Wasser ($> 10 \text{ g l}^{-1}$)?

AUFGABE 2**1 PUNKT**

Der gesuchte Kohlenwasserstoff hat sowohl eine gerade Anzahl Kohlenstoffatome wie auch Wasserstoffatome. Die Elementaranalyse ergab 6.54% Wasserstoff. Wie lautet die einfachst mögliche Summenformel?

AUFGABE 3**2.5 PUNKTE**

Ein Auto verbraucht 8 Liter Benzin auf 100 km. Angenommen, das Benzin bestehe nur aus reinem Octan (C_8H_{18}) mit der Dichte von 0.75 g ml^{-1} und wird vollständig verbrannt, welche Masse an CO_2 wird pro zurückgelegtem Kilometer gebildet?

AUFGABE 4**2 PUNKTE**

Wie lautet die ausgeglichene Reaktionsgleichung der Reaktion von Methan CH_4 , H_2O und Luft (Mischung aus $1 \text{ O}_2 + 4 \text{ N}_2$) zu CO_2 und NH_3 ; das Verhältnis von O_2 zu N_2 soll dem der Luft entsprechen?

AUFGABE 5**2 PUNKTE**

Welchen pH hat eine 2 molare Lösung von Essigsäure (CH_3COOH , $K_A = 1.8 \cdot 10^{-5}$)?

AUFGABE 6**2 PUNKTE**

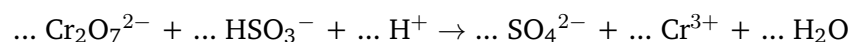
- Wie lautet die Summenformel und die Lewisformel von Ethen?
- Welche organische Substanz erhält man bei der Reaktion von Ethen mit Chlor?

AUFGABE 7**2 PUNKTE**

Man löst x Gramm NaOH in Wasser und verdünnt auf 200 ml. 10 ml dieser Lösung werden genommen und mit HCl titriert. Es werden 12 ml einer 0.1 M HCl Lösung verbraucht bis zur Neutralisation. Berechne x .

AUFGABE 8**2 PUNKTE**

Gleiche die folgende Redoxgleichung aus:



AUFGABE 9**2 PUNKTE**

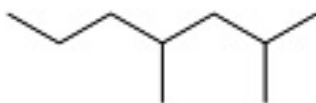
- a) Gib die Summenformeln von Substanzen an, welche aufgelöst werden müssen, damit die in der vorigen Aufgabe vorkommenden Ionen $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und HSO_3^- vorhanden sind.
- b) Welche chromhaltige Substanz erhält man beim Eindampfen der in der vorigen Reaktion erhaltenen Lösung?

AUFGABE 10**1 PUNKT**

Welche Masse an Wasserstoffgas ist in einem Zylinder mit 20 l Volumen bei einem Druck von $2.5 \cdot 10^6$ Pa und einer Temperatur von 20 °C?

AUFGABE 11**2 PUNKTE**

Wie lautet der systematische IUPAC-Name und die molare Masse der unten gegebenen Verbindung?

**AUFGABE 12****4.5 PUNKTE**

Zeichne alle Isomere mit der Summenformel C_4H_6 .

AUFGABE 13**1 PUNKT**

Zeichne ein chirales Molekül mit der Summenformel $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCl}$ (es gibt mehrere Möglichkeiten - eine einzige genügt)

AUFGABE 14**2 PUNKTE**

- a) Wie lautet die Summenformel von Propanal?
- b) Welche Säure wird bei der Oxidation von Propanal gebildet?

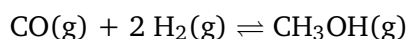
AUFGABE 15**4 PUNKTE**

Eine Tablette gegen Sodbrennen wiegt 0.550 g. Sie enthält ein Gemisch von Magnesiumhydroxid und Aluminiumhydroxid. Bei einer Titration werden 0.02 mol bis zur Neutralisation der Hydroxide benötigt.

- a) Gib die Verhältnisformeln der beiden Inhaltsstoffe.
- b) Wie lauten die Reaktionsgleichungen der Neutralisierungsreaktionen?
- c) Berechne die Massen der beiden Inhaltsstoffe in einer Tablette.

AUFGABE 16**3 PUNKTE**

Methanol (CH_3OH) kann durch folgende Reaktion hergestellt werden:



Am Anfang der Reaktion werden 0.06 mol CO und 0.06 mol H_2 in einen Autoklaven mit einem konstantem Volumen von 1 l gegeben. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes wird die Konzentration von Methanol gemessen; sie beträgt 0.01 mol l^{-1} .

- a) Wie viele Mol von CO und H₂ sind im Gleichgewicht noch vorhanden?
- b) Wie lautet der formale Ausdruck der Gleichgewichtskonstanten K ?
- c) Welchen numerischen Wert hat die Gleichgewichtskonstante?

3.2.8 ZENTRALPRÜFUNG 2010**AUFGABE 1**

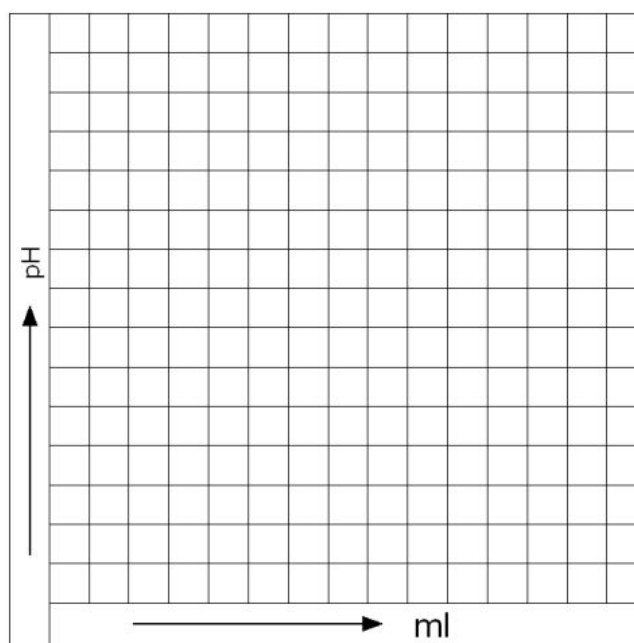
Zeichne die Strichformeln folgender Moleküle:

- a) 2-Methylbutan
- b) Pent-2-in
- c) 3-(2-Chlorpropyl)-cyclohexanon
- d) Anilin
- e) Nitrobenzol
- f) (Z)-Hept-3-en

AUFGABE 2

Die Phosphorsäure kann in wässriger Lösung verschiedene Ionen bilden.

- a) Gib eine Formel für diese Ionen an.
- b) Welches dieser Ionen ist keine Säure nach Brønsted?
- c) Zeichne die Titrationskurve von Phosphorsäure mit NaOH, die genauen pH-Werte der Äquivalenzpunkte spielen keine Rolle.

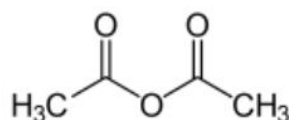
**AUFGABE 3**

Gib die Gleichung für die Halbreaktion der Reduktion von KIO_3 zu KI .

AUFGABE 4

Welche wässrigen Lösungen der folgenden Stoffe sind basisch? Welche Stoffe reagieren mit Wasser?

- a) NaNH_2
- b) AlCl_3
- c) NaOH
- d) NH_4Cl
- e) CH_3COOH
- f) Glukose
- g) NaCl
- h) Essigsäureanhydrid

**AUFGABE 5**

Zeichne zwei aromatische Moleküle deiner Wahl.

AUFGABE 6

Zeichne die dreidimensionale Struktur von PCl_3 , PCl_5 , CHCl_3 , NH_4^+ , COCl_2 .

AUFGABE 7

Man gibt zu einem Liter 1 molarer Essigsäure 0.5 mol NaOH . Gib an, welche der folgenden Antworten zutrifft.

- a) Es entsteht 0.5 mol Wasser.
- b) Der pH der Lösung entspricht dem pK_s von Essigsäure.
- c) Es entsteht eine Pufferlösung.
- d) Beim Abdampfen bleibt nur das Salz und Wasser übrig.
- e) Die Lösung enthält gleich viele Acetationen wie Essigsäuremoleküle.
- f) Die Säure ist stärker dissoziiert als vor der Zugabe von NaOH .

AUFGABE 8

Stelle die Gleichung der Oxidation von Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zu Essigsäure CH_3COOH auf; es wird Kaliumdichromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in saurer Lösung zur Oxidation verwendet, wobei es zu Cr^{3+} reduziert wird.

AUFGABE 9

Ein Kohlenwasserstoff enthält 6.54% Wasserstoffatome. Wie lautet die einfachste mögliche Summenformel für diesen Stoff?

AUFGABE 10

Zeichene alle möglichen Moleküle mit der Formel $C_3H_4Cl_2$.

AUFGABE 11

Ein Calciumsalz X enthält 1 Atom Ca und andere Atome, aber kein N und kein H. Man erhitzt 192 g von diesem Salz auf 500 °C, wobei es ein Gas W abspaltet, nach folgender, schematischer Gleichung bleibt ein Stoff Y übrig. Y ist ein Calciumsalz und wiegt 150 g.



Wenn man Y auf 900 °C erhitzt, spaltet sich ein anderes Gas Z ab und es bleibt 84 g CaO übrig. Welches sind die Formeln der Calciumsalze X und Y?

AUFGABE 12

Man hat folgende Chemikalien zur Verfügung:

HCl 6 M, H_2SO_4 6 M, NaOH 6 M, $AgNO_3$, $CuCl_2$, NaCl, NH_4Cl , $BaCl_2$, Zn, NaOH fest

Wie liessen sich mit den richtigen Mischungsverhältnissen folgende Produkte herstellen? (Reaktionsgleichungen?)

- a) Metallisches Kupfer, Cu
- b) Bariumsulfat (unlöslich)
- c) Ammoniak (NH_3)

AUFGABE 13

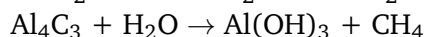
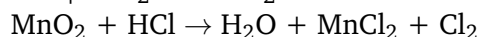
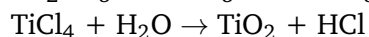
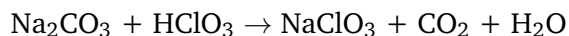
Es liegt ein Gemisch von NaCl und NaBr vor, das Mischungsverhältnis ist jedoch unbekannt. Es wird 1.00 g von diesem Gemisch entnommen und in 100 ml Wasser aufgelöst, dann wird genug Silbernitrat $AgNO_3$ zugesetzt, damit alle Bromid- und Chloridionen ausgefällt werden (Es entsteht unlösliches AgCl und AgBr). Das Gemisch der ausgefallenen Stoffe wird abfiltriert und gewogen. Das Gewicht betrug 2.00 g. Wie waren die Masseverhältnisse der ursprünglichen Salzmischung?

AUFGABE 14

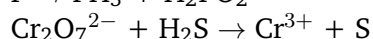
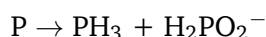
0.5 g Gips (Calciumsulfat, $M = 136.141 \text{ g mol}^{-1}$) wird in 1 l Wasser aufgelöst. Wieviel Natriumsulfat ($M = 142.04 \text{ g mol}^{-1}$) muss mindestens zu dieser Lösung gegeben werden, damit wieder Calciumsulfat auszufallen beginnt? Das Löslichkeitsprodukt von Calciumsulfat beträgt $4.93 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$.

3.2.9 ZENTRALPRÜFUNG 2009**AUFGABE 1****2 PUNKTE**

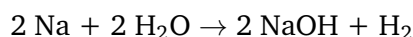
a) Gleiche die folgenden Reaktionsgleichungen aus:



b) Vervollständige die folgenden Redoxgleichungen in wässriger Lösung. Welche Atome werden reduziert, welche oxidiert?

**AUFGABE 2****3 PUNKTE**

Bei der Reaktion von Natrium mit Wasser entsteht nach der folgenden Reaktionsgleichung gasförmiges H_2 :



Wenn man diese Reaktion in einer gut verschlossenen PET-Flasche durchführt (aus mehreren Gründen ausschliesslich als Gedankenexperiment zu empfehlen), platzt die Flasche, sobald der Berstdruck erreicht ist. Eine handelsübliche 1.5 l-PET-Flasche birst bei einem Überdruck von etwa 10 bar.

Wieviel Gramm Natrium und Wasser sind nötig, um diesen Überdruck aufzubauen?

AUFGABE 3**2 PUNKTE**

Die Menge an Essigsäure in Apfelessig soll bestimmt werden. Zur Bestimmung werden 5 ml des Essigs auf 100 ml verdünnt und mit einer 1 M NaOH-Lösung titriert. Der Äquivalenzpunkt wird nach Zugabe von 3.75 ml der NaOH-Lösung erreicht.

- Wieviel Gramm NaOH muss eingewogen werden, um 1 Liter der Titrierlösung herzustellen?
- Wieviel Gramm Essigsäure sind in einer Flasche (5 dl) des Apfelessigs vorhanden?

AUFGABE 4**5 PUNKTE**

10 g einer organischen Säure werden mit einem Überschuss von Ethanol (Dichte 0.79 g cm^{-3}) und einem Katalysator zur Reaktion gebracht. Dabei entsteht Wasser und ein organisches Produkt X mit einer molaren Masse von 116 g mol^{-1} . Bei der Verbrennung von 1.74 g X mit O_2 entstehen 3.96 g CO_2 und 1.62 g H_2O .

- Gib die Verhältnisformel und die Summenformel des Produktes X an.
- Formuliere die Reaktionsgleichung für die Bildung von X.
- Was ist der Überschuss an Ethanol wenn 100 ml davon eingesetzt werden?
- Wie gross ist die Ausbeute in % der Reaktion, wenn 10 g des Produktes X isoliert wurden?

AUFGABE 5**(2 PUNKTE)**

In $0.0005 \text{ mol l}^{-1}$ Bleichlorid-Lösung wird H_2S eingeleitet. Dabei fällt Bleisulfid aus der Lösung aus, da dessen Löslichkeitsprodukt mit $7 \cdot 10^{-29} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ kleiner ist als dasjenige von Bleichlorid.

- Wie sieht die Reaktionsgleichung für diese Reaktion aus (Die Protolysengleichgewichte für H_2S spielen keine Rolle)?
- Welchen pH erreicht die Lösung ungefähr unter der Annahme, dass kein überschüssiger Schwefelwasserstoff in der Lösung vorhanden ist?
- Wie gross ist die Konzentration von Blei in der Lösung am Ende des Ausfalls?
- Es ist aber immer noch ein Restgehalt Blei in der Lösung vorhanden. Kann sich ein 70kg schwerer Mensch aufgrund des Bleigehaltes mit 1 l dieses Wassers vergiften? ($\text{LD}_{50} = 100 \text{ mg kg}^{-1}$)

AUFGABE 6**(2 PUNKTE)**

- Wieviel Gramm Silberchlorid sind in einem Liter einer gesättigten Lösung von AgCl enthalten? (Löslichkeitsprodukt von AgCl : $1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^2$)
- Wieviel einer 0.001 mol l^{-1} NaCl -Lösung muss zugegeben werden, um die Silberkonzentration der gesättigten Silberchloridlösung auf 0.001 g l^{-1} einzustellen?

Die Volumenänderung bei der Zugabe kann vernachlässigt werden.

AUFGABE 7**(3 PUNKTE)**

Zeichne die Strukturen der folgenden Produkte aus:

- 2-Chlor-1,4-dinitrobenzen
- 2-Hydroxybenzencarbonsäure
- 2-Chlorethan-1-ol
- 4-(2-Chlorethyl)-heptan
- 1-Chlor-2,2-dimethylhexan
- 3-Bromcyclohexanon

AUFGABE 8**(3 PUNKTE)**

Zu was reagiert (Strukturformeln der Edukte/Produkte zeichnen):

- Ethanol + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in saurer Lösung?
- 2-Hydroxy-2-methylpropan in Bromwasserstoffsäure (HBr) ($\text{pH} = 1$)?
- Essigsäurebutylester + NaOH ?

AUFGABE 9

(4 PUNKTE)

Viele Grundchemikalien für Farbstoffe werden aus Nitroaromaten wie Nitrobenzol, Nitrotoluol oder Nitronaphthalin hergestellt. Dazu wird ein Aromat mit Nitriersäure, einem Gemisch aus konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure, zur Reaktion gebracht. Verantwortlich für die Reaktion zum Nitroaromaten ist das Nitroniumion, NO_2^+ .

- Wie sieht die Strukturformel von NO_2^+ aus?
- Wie kommt dessen Bildung zustande? (Die konz. Schwefelsäure wirkt stark wasseranziehend)
- Skizziere die einzelnen Reaktionsschritte einer aromatischen elektrophilen Substitution am Beispiel von Toluol (= Methylbenzol).
- Welche Isomere werden bevorzugt gebildet?

AUFGABE 10

(4 PUNKTE)

- Was besagt die Markownikow-Regel?
- Welches Produkt entsteht bei der Addition von HBr an Propen?

AUFGABE 11

(1 PUNKTE)

Eine Fabrik produziert aus Ammoniak (NH_3) und Phosphorsäure (H_3PO_4) Phosphatdünger. Dazu wird gasförmiges Ammoniak in verdünnte Phosphorsäure eingeleitet, wobei je nach Bedarf verschiedene Phosphate produziert werden können.

Welche Phosphate können erhalten werden?

AUFGABE 12

(2.5 PUNKTE)

Berechne die pH-Werte der folgenden Lösungen:

- $0.023 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$
- $0.31 \text{ mol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ mit 0.21 mol l^{-1} Ammoniak ($\text{pK}_a = 9.2$).
- 500 ml einer 0.1 mol l^{-1} Buttersäure ($\text{pK}_a = 4.83$), nachdem 250 ml $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ zugesetzt wurde.

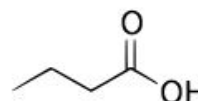
AUFGABE 13

(2.5 PUNKTE)

- Wie lässt sich erklären, dass die Säurestärke von Butan-1-ol viel geringer ist als die von Buttersäure (2 Gründe)?



Butan-1-ol



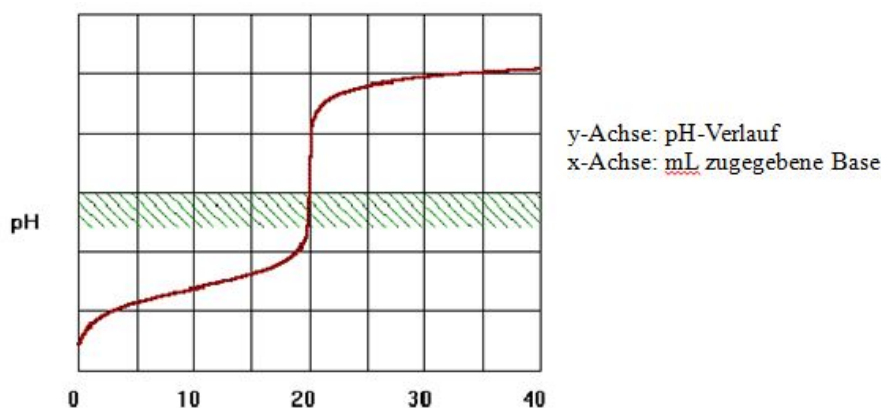
Buttersäure

- Wieviel % der Buttersäuremoleküle liegen in einer 0.1 molaren, wässrigen Lösung dissoziiert vor?
- Wieviel von einer 0.1 mol l^{-1} Natronlauge müsste hinzugegeben werden, um einen Liter einer Lösung aus b) mit einem pH von 4.83 einzustellen?

AUFGABE 14

(3 PUNKTE)

In einem Labor soll der Säuregehalt einer unbekannten Lösung per Titration bestimmt werden. Es wird mit dem pH-Meter eine Titrationskurve aufgezeichnet:

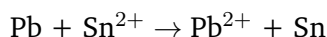


- Handelt es sich um eine starke oder eine schwache Säure?
- Wurde mit einer starken oder schwachen Base titriert?
- Woran ist dies ersichtlich und wie lässt sich der Kurvenverlauf erklären?

AUFGABE 15

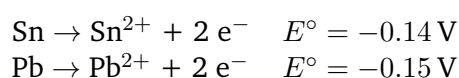
(3 PUNKTE)

Die folgende Zellreaktion ist gegeben:



Berechne unter Benützung der Nernst'schen Gleichung das Konzentrationsverhältnis $\text{Sn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, für das bei Raumtemperatur $\Delta E = 0$ gilt.

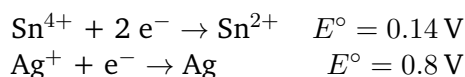
Standardpotentiale:



AUFGABE 16

(4 PUNKTE)

Die folgenden Standardpotentiale sind gegeben:



- Gib die Halbreaktionen an, die an der Kathode und an der Anode ablaufen.
- Berechne das Potential der Zelle (bei Raumtemperatur):

$$\text{Pt} \mid \text{Sn}^{2+} (1 \text{ M}), \text{Sn}^{4+} (1 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+ (1 \text{ M}) \mid \text{Ag}$$
- Berechne ΔG° der Zellreaktion.
- Wie würde eine Erhöhung der Ag^+ -Ionen die Zellspannung beeinflussen?

3.2.10 ZENTRALPRÜFUNG 2008

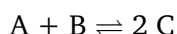
AUFGABE 1 - MULTIPLE CHOICE

(11 PUNKTE)

Die Aufgaben a-f sind Multiple Choice Aufgaben; es kann auch mehr als eine Antwort richtig sein.

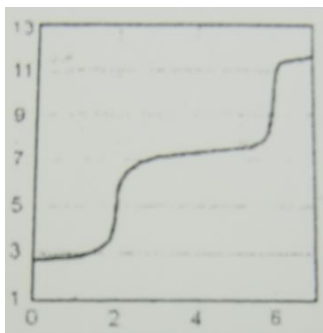
- a) Katalysatoren sind Stoffe, die
- a) die Reaktionsgeschwindigkeit verändern.
 - b) eine Reaktion zu einer spontanen Reaktion machen.
 - c) das Gleichgewicht einer Reaktion zu den Produkten hin verlagern.
 - d) die Aktivierungsenergie einer Reaktion ändern.

- b) A, B und C sind Gase, die nach



reagieren, die Massenwirkungskonstante ist $K = 3.6$ (Einheit weggelassen). In einem Gemisch $c(A) = 2.3 \text{ mol l}^{-1}$, $c(B) = 4.0 \text{ mol l}^{-1}$ und $c(C) = 3.6 \text{ mol l}^{-1}$ beobachtet man

- a) das System befindet sich im Gleichgewicht (im folgenden: GG).
 - b) das System befindet sich nicht im GG, A und B reagieren zu C.
 - c) das System befindet sich nicht im GG, C reagiert zu A und B.
 - d) das System befindet sich im GG, dennoch reagieren etwas A und B zu C.
 - e) das System befindet sich im GG, dennoch reagiert etwas C zu A und B.
- c) Die folgenden Ionen sind isoelektronisch (= besitzen gleich viele Elektronen). In welcher der Sequenzen sind sie der Grösse nach geordnet?
- a) $\text{I}^- < \text{Te}^{2-} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+$
 - b) $\text{Ba}^{2+} < \text{Te}^{2-} < \text{Cs}^+ < \text{I}^-$
 - c) $\text{Cs}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Te}^{2-} < \text{I}^-$
 - d) $\text{Te}^{2-} < \text{I}^- < \text{Cs}^+ < \text{Ba}^{2+}$
 - e) $\text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+ < \text{I}^- < \text{Te}^{2-}$
- d) Wie viele Isomere kann die Verbindung mit der Formel C_4H_8 haben?
- a) 2
 - b) 3
 - c) 4
 - d) 5
 - e) 6
- e) 3 Lösungen (i-iii), die H_3PO_4 und/oder NaH_2PO_4 enthalten, werden mit einer starken Base wie NaOH titriert.
- i) Die Lösung enthält nur H_3PO_4 .
 - ii) Die Lösung enthält H_3PO_4 und NaH_2PO_4 im Molverhältnis 2:1.
 - iii) Die Lösung enthält H_3PO_4 und NaH_2PO_4 im Molverhältnis 1:1.
- H_3PO_4 : $\text{p}K_1 = 2.1$, $\text{p}K_2 = 7.2$, $\text{p}K_3 = 12.0$



Die abgebildete Titrationskurve entspricht der Lösung:

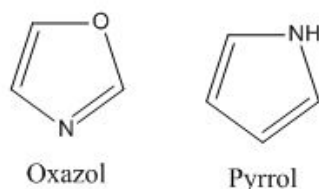
- a) i
- b) ii
- c) iii
- d) Keiner der angegebenen

- f) 30 ml einer $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Lösung (0.1 mol l^{-1}) werden zu 30 ml H_2SO_4 Lösung (0.1 mol l^{-1}) gegeben. Die Temperatur steigt um ΔT_1 . Das Experiment wird mit je 90 ml der gleichen Lösungen wiederholt und ΔT_2 gemessen. Welche Beziehung gilt?

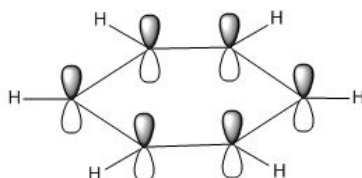
- a) $\Delta T_2 = \Delta T_1$ b) $\Delta T_2 = 3 \cdot \Delta T_1$ c) $\Delta T_2 = 6 \cdot \Delta T_1$ d) $\Delta T_2 = \frac{1}{3} \Delta T_1$

AUFGABE 2 - AROMATISCHE HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN**(7 PUNKTE)**

Oxazol ist eine Verbindung mit einem aromatischen heterocyclischen Fünfring.



- a) Zeichnen Sie das Ringsystem mit den p-Orbitalen und den Orbitalen mit freien Elektronenpaaren analog dem Orbitalmodell von Benzol.



- b) Begründen Sie den aromatischen Charakter von Oxazol.
- c) Vergleichen Sie die Bereitschaft ein Proton aufzunehmen (Basizität) zwischen Oxazol und Pyrrol. Welches der beiden N-Atome, das in Oxazol oder das in Pyrrol ist stärker basisch? Begründen Sie ihre Entscheidung mit Hilfe der Orbitalmodelle von Oxazol und Pyrrol. Hinweis: Überlegen Sie, wo die Mesomerie erhalten bleibt.

AUFGABE 3 - ESSIGSÄURE**(3 PUNKTE)**

In einer wässrigen Lösung von Essigsäure ist die Essigsäure zu 10% protolysiert.

- a) Bestimmen Sie die Konzentration c_0 der Essigsäure ($K_S = 1.74 \cdot 10^{-5}$).
- b) Berechnen Sie den pH Wert.

AUFGABE 4 - VSEPR MODELL**(7 PUNKTE)**

Das Valenz-Elektronen-Paar-Abstoßungs-Modell von Gillespie (VSEPR-Modell) ist zur stereochemischen Beschreibung von Molekülverbindungen gut geeignet.

- a) Geben Sie die möglichen räumlichen Strukturen (Zeichnung) von CCl_4 , TeCl_4 und XeCl_4 an. Sollte für ein Molekül mehrere Möglichkeiten existieren, geben Sie die wahrscheinlichere an.

Erklären Sie mit Hilfe des VSEPR Modells die Veränderungen bei den folgenden Bindungswinkeln:

- b) NH_3 $107^\circ \rightarrow \text{PH}_3$ 93.6°
- c) PH_3 $93.6^\circ \rightarrow \text{PF}_3$ 96.3°

AUFGABE 5 - KINETIK

(3 PUNKTE)

Borphosphid ist eine verbreitete abriebbeständige Beschichtung. Es wird durch Reaktion von Bortribromid und Phosphortribromid in einer Wasserstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen ($> 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) hergestellt. Dieses keramische Material wird als Schutzfilm auf Metalloberflächen benutzt.

- a) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Borphosphid an.
- b) Die Bildungsgeschwindigkeit r von Borphosphid hängt von den Konzentrationen der Ausgangsstoffen ab wie in der folgenden Tabelle angegeben.

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	$c(\text{BBr}_3)$ [mol l^{-1}]	$c(\text{PBr}_3)$ [mol l^{-1}]	$c(\text{H}_2)$ [mol l^{-1}]	r [$\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$]
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.070	$4.60 \cdot 10^{-8}$
800	$4.50 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.070	$9.20 \cdot 10^{-8}$
800	$9.00 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.070	$18.40 \cdot 10^{-8}$
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$2.25 \cdot 10^{-6}$	0.070	$1.15 \cdot 10^{-8}$
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$4.50 \cdot 10^{-6}$	0.070	$2.30 \cdot 10^{-8}$
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.035	$4.60 \cdot 10^{-8}$

Geben Sie die Geschwindigkeitsgleichung und die Reaktionsordnung für die einzelnen Reaktanten sowie für die Gesamtreaktion an.

AUFGABE 6 - ORGANISCHE STRUKTUR

(9 PUNKTE)

Ein organisches Molekül X enthält 65.2% Kohlenstoff, 8.75% Wasserstoff und der Rest ist Sauerstoff. Die Masse beträgt 184 u und es ist eine Monosäure.

- a) Bestimme die Summenformel von X.
- b) Welches ist die funktionelle Gruppe, welche für den sauren Charakter verantwortlich ist?
- c) Wieviele Doppelbindungen enthält das Molekül?

Man macht eine Reihe von Transformationen mit dem Molekül X.

- Zunächst lässt man X mit Wasserstoffgas H_2 unter Druck und in Gegenwart eines Platinkatalysators reagieren. Man bekommt ein Molekül A, welches keine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen mehr enthält.
- Danach gibt man Natriumborhydrid NaBH_4 in Ethanol zu A. Man erhält ein neues Molekül B.
- Man behandelt B mit Schwefelsäure, worauf Wasser abgespalten wird und ein Molekül C mit einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung entsteht.
- Dieses Molekül C besitzt eine Methylgruppe neben der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung.

- d) Welches sind die funktionellen Gruppen der Moleküle A und B?

Man macht eine Ozonolyse mit C und X mit oxidativer Aufarbeitung. Ozonolyse von C ergibt Essigsäure und Octan-1,8-disäure. Ozonolyse von X ergibt zwei Substanzen; die eine davon ist Ethandisäure und die andere Substanz E enthält eine Säuregruppe.

- e) Gib die Strukturen von A, B, C und X.
- f) Das Molekül X hat zwei Isomere. Um welche Form von Isomerie handelt es sich?

AUFGABE 7 - REDOX-VERHALTEN VON INDIUM**(6 PUNKTE)**

Gegeben sind die folgenden Normalpotentiale (in wässriger Lösung):

	E° in V
$\text{In} \rightarrow \text{In}^+ + \text{e}^-$	-0.147
$\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^{3+} + 2 \text{e}^-$	-0.434
$\text{In} \rightarrow \text{In}^{3+} + 3 \text{e}^-$	-0.338

- Disproportioniert das In^+ -Ion in wässriger Lösung? Begründen Sie ihre Antwort.
- Welches Ion entsteht bei der Reaktion von In-Metall mit $\text{H}^+(\text{aq})$?
- E° für $2 \text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ ist +1.36 V. Reagiert In mit Cl_2 ? Was ist das Reaktionsprodukt?
- Geben Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für alle Vorgänge an.

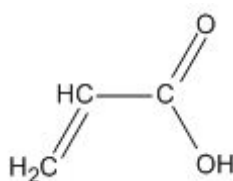
AUFGABE 8 - ZWEITSUBSTITUTION AN AROMATEN**(3 PUNKTE)**

- Toluol (Methylbenzol) wird mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure substituiert. Welche Verbindung(en) erwarten Sie bei einfacher Substitution als Hauptprodukt(e)?
- Phenol (Hydroxybenzol) wird mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure substituiert. Welche Verbindung(en) erwarten Sie bei einfacher Substitution als Hauptprodukt(e)?
- Bei der Substitution von p-Methylphenol mit Brom entsteht 2-Brom-4-methylphenol als Hauptprodukt. Begründen Sie die Bildung dieser Bromverbindung.

3.2.11 ZENTRALPRÜFUNG 2007**AUFGABE 1 - MULTIPLE CHOICE****(7 PUNKTE)**

Die folgenden Aufgaben a bis g sind multiple choice Aufgaben; es kann auch mehr als eine Antwort richtig sein. Unterstreichen Sie die richtigen Antworten:

- a) Die Analyse einer wässrigen Lösung ergibt, dass sie ausschliesslich Na^+ , Cl^- und SO_4^{2-} Ionen enthält. Die Konzentration von Na^+ wurde zu 1 mol l^{-1} und diejenige von Cl^- zu 0.2 mol l^{-1} bestimmt. Ist die Konzentration an SO_4^{2-} -Ionen in mol l^{-1} :
- a) 0.8 b) 0.5 c) 0.4 d) 0.3 e) 0.2
- b) Eine Lösung, die gleiche Konzentrationen an schwacher Säure und ihrer konjugierten Base enthält, ist am besten beschrieben als
- a) equivalent b) dissoziiert c) protolysiert d) gepuffert e) neutralisiert
- c) Wie sind in der folgenden Verbindung die C-Atome (von links nach rechts) hybridisiert?



- a) sp sp^2 sp b) sp^2 sp sp^3 c) sp^2 sp^2 sp^2 d) sp^3 sp^2 sp^3 e) sp^3 sp^3 sp^3
- d) Gegeben sind die Elektronegativitäten der Elemente P, Q, R, S, T (keine wirklichen Elementsymbole!) Welche Bindung besitzt dann den grössten Ionencharakter?
- | Element | P | Q | R | S | T |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Elektronegativität | 0.7 | 1.1 | 1.6 | 2.5 | 1.7 |
- a) P-T b) P-Q c) R-S d) T-S e) Q-T
- e) Für die Synthese von p-Nitrophenol gehen Sie aus von
- a) Phenol b) Nitrobenzol c) Keines von beiden d) Spielt keine Rolle
- f) Das Hauptprodukt der Reaktion von 1-Buten mit HBr ist
- a) 2-Brombutan b) 1-Brombutan c) 3-Brombutan d) Reagiert nicht
- g) Bei der Elektrolyse einer wässrigen NaCl Lösung an Graphitelektroden entsteht an der Kathode
- a) Cl_2 b) Na(s) c) Nur H_2 d) $\text{H}_2 + \text{NaOH(aq)}$ e) O_2

AUFGABE 2 - BINDUNGSENERGIEN**(3 PUNKTE)**

- a) Man berechne mit Hilfe der unten angegebenen Bindungsenergien die Standardbildungswärme für ein Mol gasförmiges Cyclopropan aus Graphit und Wasserstoffgas.
- b) Der experimentelle Wert für die Bildungswärme von Cyclopropan ist angegeben. Wie lässt sich der grosse Unterschied zwischen berechnetem und beobachtetem Wert erklären?

Bindungsenergien:

Energie zur Überführung der Elemente in die Atome (kJ mol^{-1} isolierte Atome)

C (Graphit): 719

H: 217.9

Ungefähre Bindungsenergie bei 298 K (kJ mol^{-1} für jeweils eine Bindung)

C-H: 413.4

C-C: 347.7

Gemessene Bildungswärme für Cyclopropan(g): 53 kJ mol^{-1}

AUFGABE 3 - STRUKTURFORMEL

(5 PUNKTE)

Eine organische Säure X ist aus C, H und O aufgebaut und hat eine molare Masse von 134 g mol^{-1} .

- Um 2 g der Säure zu neutralisieren benötigt man 29.85 ml einer 1 mol l^{-1} Natronlauge. Wie viele Protonen kann die Säure X abgeben?
- 0.5 mol der Säure entwickeln bei der Zugabe von metallischem Natrium 0.75 mol Wasserstoffgas. Schlagen Sie eine Struktur für die Säure X vor, die mit den gegebenen Angaben übereinstimmt.

AUFGABE 4 - ESSIGSÄURE

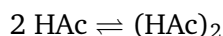
(7 PUNKTE)

Im Dampfzustand ist Essigsäure eine Mischung aus monomeren und dimeren Molekülen.

Der Druck einer unbekannten Menge von Essigsäure beträgt bei 50°C in einem 1 Liter Gefäss 5.92 kPa.

Der Dampf wird kondensiert und die Flüssigkeit mit 45.2 ml einer $0.0413 \text{ mol l}^{-1}$ Bariumhydroxid Ba(OH)_2 Lösung neutralisiert.

- Erklären Sie die Bildung von dimeren Molekülen in der Dampfphase.
- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_c für die Reaktion



unter den angegebenen Bedingungen.

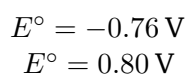
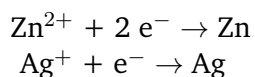
AUFGABE 5 - ELEKTROMOTORISCHE ZELLE

(5 PUNKTE)

Eine elektromotorische Zelle besteht aus zwei getrennten Halbzellen, die durch eine Salzbrücke verbunden sind. Die eine Seite besteht aus einem Zinkstab, der in eine 0.200 mol l^{-1} Zinksulfatlösung eintaucht, die andere aus einem Silberstab, der in eine 0.100 mol l^{-1} Silbernitratlösung eintaucht. Jede der beiden Lösungen hat das Volumen $V = 1.00$ Liter und eine Temperatur von 25°C .

- Geben Sie die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen an. Wo findet Oxidation, wo Reduktion statt?
- Berechnen Sie die elektromotorische Kraft (EMK) der Zelle in Volt und geben Sie die bei der Zellentladung ablaufende Gesamtreaktion an.
- Nehmen Sie an, die Zelle kann sich ganz entladen und Zink ist im Überschuss vorhanden. Berechnen Sie für diesen Fall die insgesamt transportierte Ladung (in Coulomb).

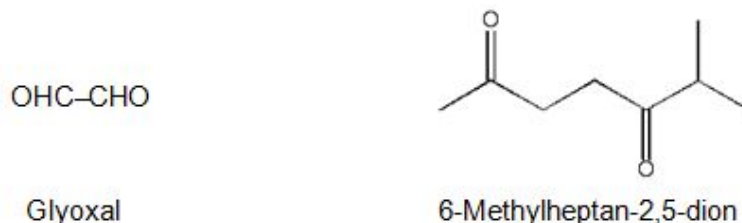
Standardpotentiale:



AUFGABE 6 - α -TERPINEN**(5 PUNKTE)**

α -Terpinen ist ein natürliches etherisches Öl, das aus Majoran und anderen Pflanzen isoliert werden kann. Seine Summenformel ist $C_{10}H_{16}$. Es kann mit Hilfe eines Pd-Katalysators hydriert werden, wobei 2 mol Wasserstoff pro mol Terpinen angelagert werden und der neue Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ entsteht.

Die Ozonolyse von α -Terpinen gefolgt von einer reduzierenden Aufarbeitung mit Zn/H_2O liefert die beiden folgenden Carbonylverbindungen:



- Wieviel Doppelbindungen enthält α -Terpinen?
- Wieviel Ringe besitzt α -Terpinen?
- Schlagen Sie eine Struktur vor, die im Einklang mit den gegebenen Informationen steht.

AUFGABE 7 - STRUKTURISOMERIE**(9 PUNKTE)**

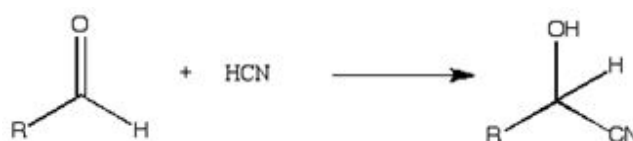
Es gibt 8 monozyklische Strukturisomere von C_5H_8 , die keine Ethylgruppe aufweisen.

- Geben Sie die Strukturformeln der 8 Verbindungen an.
- Sie erhalten 3 dieser Verbindungen in den mit A, B und C bezeichneten Flaschen. Sie lassen diese drei Verbindungen mit $KMnO_4$ reagieren, wobei Sie die im folgenden beschriebenen Produkte erhalten. Ordnen Sie auf Grund dieser Ergebnisse den Flaschen A, B und C die entsprechenden Verbindungen zu.
 - Verbindung A ergibt eine Dicarbonsäure D, die ein chirales C-Atom enthält.
 - Verbindung B bildet ein Diketon E, das kein chirales C-Atom enthält.
 - Verbindung C ergibt die Verbindung F, die sowohl eine Carboxyl- als auch eine Carbonylgruppe, sowie ein chirales C-Atom enthält.

AUFGABE 8 - SYNTHESE EINES CYANHYDRINS

Zu einer Mischung von Benzaldehyd (C_7H_6O) und Natriumcyanid wird Schwefelsäure hinzu gegeben. Neben Cyanwasserstoff (Blausäure) entstehen die beiden Verbindungen A1 und A2, die gleiche Summenformel und Schmelzpunkt besitzen.

Die Bildung eines Cyanhydrins erfolgt nach folgender Reaktion:



- Geben Sie die Reaktionsgleichung mit den 3-D Formeln von A1 und A2 an.
- Erläutern Sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung von A1.

3.3 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG

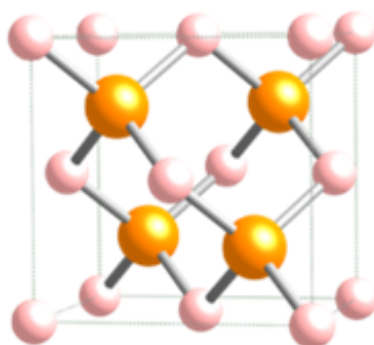
3.3.1 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2016

AUFGABE 1 - BORPHOSPHID

8 PUNKTE

Borphosphid, BP, ist ein wertvolles keramisches Beschichtungsmaterial, das sehr hart und abnützungs-resistent ist und daher in Bohr- und Schleifgeräten Verwendung findet. Darüber hinaus ist es auch ein Halbleitermaterial, das für spezielle Leuchtdioden benutzt wird. Es wird durch die Reaktion von Bortribromid und Phosphortribromid in einer Wasserstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen ($> 750^{\circ}\text{C}$) hergestellt.

- a) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von BP an.



Bor ist in gelb dargestellt.

- b) Wie viele BP Einheiten bilden die Elementarzelle?
- c) Berechnen Sie die Dichte von BP in kg m^{-3} . Die Gitterkonstante a der Einheitszelle beträgt 478 pm ($= 4.78 \text{ \AA}$).
- d) Berechnen Sie den Abstand zwischen einem B- und einem P-Atom in BP. Der P-B-P Winkel entspricht dem Tetraeder-Winkel.

Die Gitterenergie einer kristallinen Verbindung bestimmt massgeblich Eigenschaften wie Schmelzpunkt und Härte dieser Verbindung. Man kann sie auf verschiedene Arten bestimmen. Unter anderem kann die Born-Landé Gleichung benutzt werden um die Gitterenergie zu berechnen:

$$E_{\text{Gitter}} = -f \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot A \cdot e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Der Faktor $f \cdot e^2$ beträgt 1390, wenn die Ionenradien des Kations und des Anions in $\text{\AA}$ angegeben werden. Die Madelung Konstante A beträgt 1.638. Der Born Exponent n ist 7. Die Ladungen Z_+ und Z_- sind ganzzahlig.

- e) Berechnen Sie die Gitterenergie von BP.
- f) Stellen Sie mit Hilfe der Tabelle das Reaktionsgeschwindigkeits-Gesetz für die Bildung von BP auf.

Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	$c(\text{BBr}_3)$ [g mol^{-1}]	$c(\text{PBr}_3)$ [g mol^{-1}]	$c(\text{H}_2)$ [g mol^{-1}]	r [mol s^{-1}]
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.070	$4.60 \cdot 10^{-8}$
800	$4.50 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.070	$9.20 \cdot 10^{-8}$
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$4.50 \cdot 10^{-6}$	0.070	$2.30 \cdot 10^{-8}$
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.035	$4.60 \cdot 10^{-8}$



AUFGABE 2 - STRUKTURANALYSE EINER ORGANISCHEN VERBINDUNG**7 PUNKTE**

Coniferol, ein Bestandteil des Lignins, hat die Molekülformel $C_{10}H_{12}O_3$. Es ist nicht in Wasser oder wässriger $NaHCO_3$ Lösung löslich.

Brom in CH_2Cl_2 entfärbt sich unter Bildung von **A**, $C_{10}H_{12}O_3Br_2$.

Reduktive Ozonolyse von Coniferol liefert Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd) und Verbindung **B** ($C_2H_4O_2$).

Mit Benzoylchlorid (C_6H_5COCl) reagiert es in Gegenwart einer Base schnell zur Verbindung **C**. Diese Verbindung entfärbt rasch $KMnO_4(aq)$ und ist unlöslich in verdünnter Natronlauge.

Heisse HI überführt $ArOR$ in $ArOH$ und RI. Coniferol wird auf diese Weise in **D** ($C_9H_9O_2I$) und $ArOH$ überführt.

In einer wässrigen basischen Lösung von CH_3I bildet Coniferol die Verbindung **E** ($C_{11}H_{14}O_3$), die nicht in starken Basen löslich ist, jedoch eine $Br_2/CHCl_3$ Lösung entfärbt.

Im Folgenden ist das NMR Spektrum von Coniferol angegeben. Beim Schütteln mit D_2O verschwinden die Peaks bei 2.58 t (1H) und 5.71 s (1H).

NMR Spektrum von Coniferol:

Peaks: 2.58 t (1H); 3.8 s (3H); 4.36 m (2H); 5.71 s (1H); 6.14 m (1H); 6.37 d (1H); 6.86 s (1H); 6.94 d (1H); 7.20 d (1H)

a) Zeichnen Sie die Strukturen von

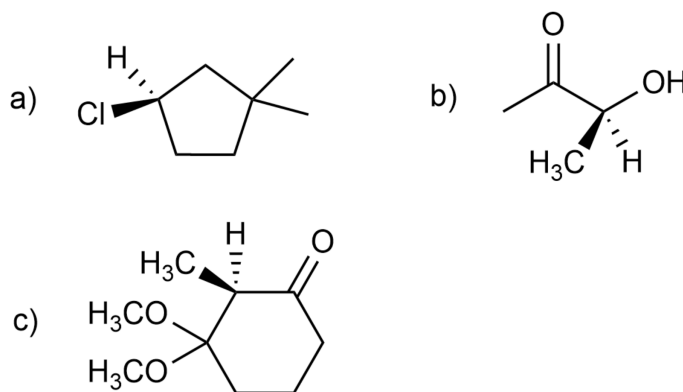
- Coniferol
- Verbindungen **A**, **B**, **C**, **D** und **E**

b) Es gibt eine Reihe von Stereoisomeren der Verbindung **A**.

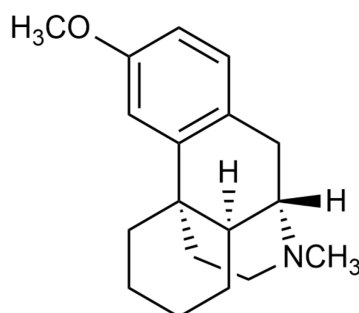
Zeichnen Sie die Fischerprojektion aller Stereoisomeren und bezeichnen Sie jedes Stereozentrum mit R oder S.

AUFGABE 3 - STEREOCHEMIE**10 PUNKTE**

1. Bestimmen Sie in jedem der folgenden Moleküle die richtige Konfiguration (R oder S) des Chiralitätszentrums.



2. Zeichnen Sie die Struktur- oder Skelettformeln der folgenden Moleküle. Achten Sie darauf, dass die Formel deutlich die Konfiguration am Stereozentrum zeigt:
- (2R,3S)-2-Brom-3-methylpentan
 - (S)-1,1,2-Trimethylcyclopropan
 - (1R,2R,3S)-1,2-Dichlor-3-ethylcyclohexan
3. Morphan ist die Stammverbindung einer grossen Klasse von chiralen Molekülen, die als Morphin-Alkaloide bekannt sind. Die (+) und (–) Enantiomere der Verbindungen haben recht unterschiedliche physiologische Eigenschaften. Die (–) Verbindungen wie Morphinan sind „narkotische Analgetika“, die (+) Verbindungen Hustenmittel. Eines der bekanntesten Mitglieder der zweiten Gruppe ist Dextromorphan.

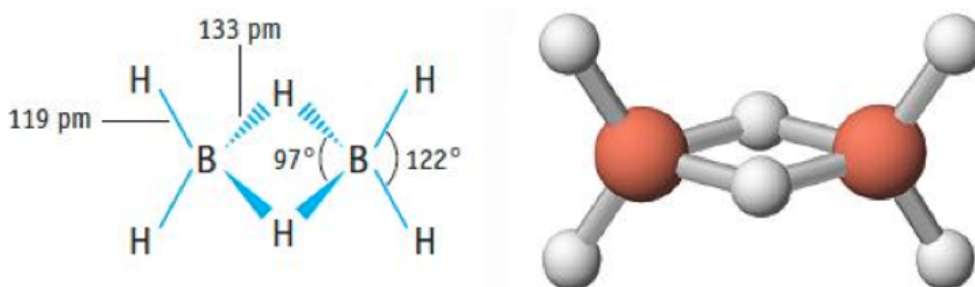


- Lokalisieren und identifizieren Sie alle Chiralitätszentren in Dextromorphan.
- Zeichnen Sie das Enantiomer von Dextromorphan.
- Bestimmen Sie die absolute Konfiguration aller Chiralitätszentren.

AUFGABE 4 - BORANE UND BORVERBINDUNGEN

12 PUNKTE

1. Die Chemie der Borane wurde zuerst von Alfred Stock (1876 – 1946) erforscht. Mehr als 20 neutrale Borane mit der allgemeinen Formel B_xH_y sind seither charakterisiert worden. Das einfachste Boran ist B_2H_6 und wird auch als Diboran bezeichnet. Die Elektronenmangel-Natur von BX_3 Verbindungen führt zu ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen, wie z. B. B-H-B Brücken im Diboran.



- Leiten Sie die molekularen Formeln von zwei weiteren Boran-Verbindungen **A** und **B** mit Hilfe der unten angegebenen Daten ab.

Substanz	Aggregatzustand (25°C, 1 bar)	Massenprozent an Bor	Molare Masse (g mol ⁻¹)
A	Flüssig	84.4	64.05
B	Fest	88.5	122.2

Walter Lipscomb, Nobelpreis 1976, erkannte, dass in allen Boranen jedes Bor-Atom mindestens eine kovalente 2-Elektronenbindung zu einem Wasserstoff-Atom (B-H) eingeht. Aufgrund des ausgeprägten Elektronenmangel-Charakters der Borverbindungen können jedoch zusätzliche Bindungstypen auftreten. Zur Beschreibung der Struktur von Boranen entwickelte er ein Schema, das jedem Boran eine sogenannte *styx*-Zahl zuordnet, mit

- s = Anzahl der B-H-B Brücken im Molekül
 t = Anzahl der 3-Zentren-B-B-B Bindungen im Molekül
 y = Anzahl der 2-Zentren-B-B-Bindungen im Molekül
 x = Anzahl der BH₂-Gruppen im Molekül

Die *styx*-Zahl für B₂H₆ lautet 2002.

b) Zeichnen Sie die Struktur eines Tetraborans, B₄H₁₀, mit der *styx*-Zahl 4012.

Eine Borverbindung enthält Bor, Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff (B₄CCl₆O). Spektroskopische Messungen zeigen, dass im Molekül tetraedrische und trigonal-planare Borzentren im Verhältnis von 1 : 3 vorliegen. Die Spektren sind konsistent mit einer CO-Dreifachbindung.

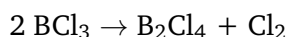
c) Zeichnen Sie die Struktur des Moleküls B₄CCl₆O.

2. Thermochemie von Borverbindungen:

Ermitteln Sie die Dissoziationsenthalpie der B-B Einfachbindung in B₂Cl₄(g) mit Hilfe eines Hess-Diagramms unter Verwendung der folgenden Informationen:

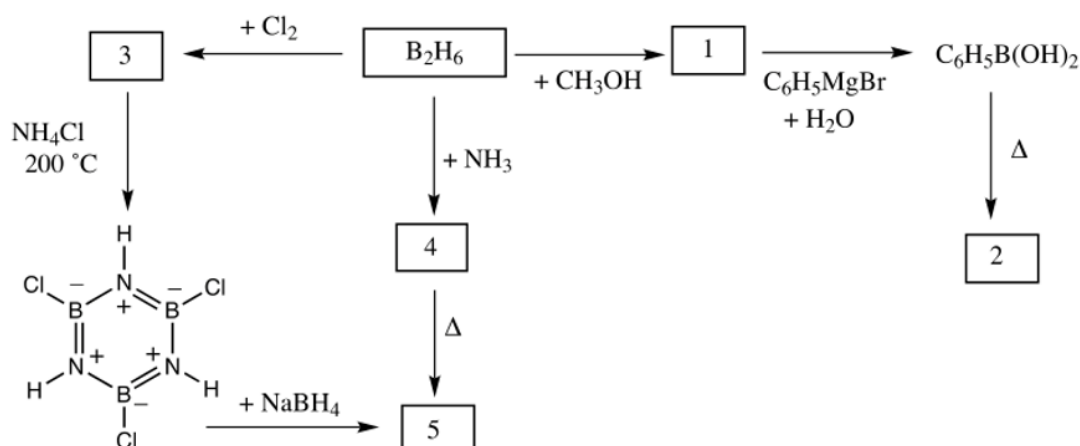
Bindung	Dissoziationsenthalpie [kJ mol ⁻¹]	Verbindung	$\Delta_f H^0$ [kJ mol ⁻¹]
B-Cl	443	BCl ₃ (g)	-403
Cl-Cl	242	B ₂ Cl ₄ (g)	-489

Hinweis: Bildung von B₂Cl₄ lässt sich formal so schreiben:



3. Chemie von Diboran:

Zeichnen Sie die Strukturen aller unten im Schema nummerierten Verbindungen 1 – 5. Alle Verbindungen 1 – 5 enthalten Bor-Atome.



Beachten Sie:

- Der Siedepunkt von Verbindung 5 ist 55°C.
- Alle Reagenzien in den Reaktionen werden im Überschuss eingesetzt.
- Verbindung 2 entsteht unter Wasserabspaltung.

Die Gefrierpunktserniedrigung von 0.312 g der Verbindung 2 in 25.0 g Benzen ist 0.205°C . Die Gefrierpunktserniedrigungskonstante für Benzen ist $5.12^{\circ}\text{C/molal}$.
(molal = mol kg^{-1} ; $\Delta T_g = E_g \cdot b$ mit b in mol kg^{-1} Lösungsmittel)

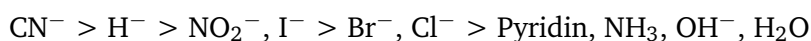
AUFGABE 5 - PLATIN(II) KOMPLEXE

13 PUNKTE

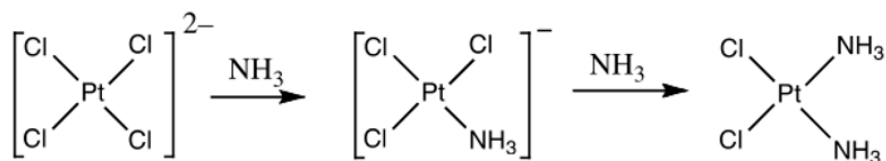
1. Platin(II)-Verbindungen, Isomere und der *trans*-Effekt:

Platin und andere Metalle der Gruppe 10 bilden quadratisch-planare Komplexe, deren Bildungsmechanismen intensiv erforscht wurden. Es ist zum Beispiel bekannt, dass Substitutionsreaktionen an diesen Komplexen unter Erhaltung der Stereochemie ablaufen.

Die Geschwindigkeit der Substitution des Liganden X durch den Liganden Y hängt auch von dem zu X *trans*-ständigen Liganden, im Beispiel T, ab. Dieses Phänomen ist als *Trans-Effekt* bekannt. Wählt man für T ein Molekül oder Ion aus der folgenden Liste, so nimmt die Geschwindigkeit einer Substitution in der *Trans*-Stellung von links nach rechts ab.



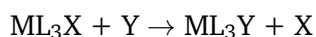
Die Synthesen von *cis*- und *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ basieren auf dem *trans-Effekt*. Die Herstellung des *cis*-Isomers (Cisplatin, ein Chemotherapeutikum für Krebs) beinhaltet die Reaktion von K_2PtCl_4 mit Ammoniak.



- Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere quadratisch-planarer Platin(II)-Verbindungen mit der Summenformel $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (py = Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).
- Geben Sie die Reaktionsgleichung mit dem (den) möglichen Zwischenprodukt(en) für die Herstellung beider Stereoisomere von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ in wässriger Lösung, ausgehend von PtCl_4^{2-} , NH_3 und NO_2^- als Reagenzien an. Die Reaktionen sind kinetisch durch den *trans*-Effekt kontrolliert.

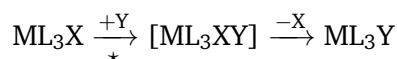
2. Kinetische Untersuchung der Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Komplexen:

Substitutionen des Liganden X durch Y in quadratisch-planaren Komplexen



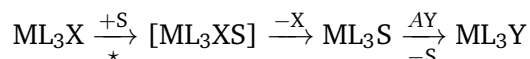
können nach einem oder beiden der folgenden Mechanismen ablaufen:

- Direkte Substitution:** Der angreifende Ligand Y koordiniert an das zentrale Metallatom. Dabei entsteht ein fünffach koordinierter Komplex, der rasch einen Liganden X eliminiert. Dabei wird das Produkt ML_3Y gebildet.



$\star$ = Geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Geschwindigkeitskonstante k_Y

- Lösungsmittel-unterstützte Substitution:** Ein Lösungsmittelmolekül S koordiniert an das zentrale Metallatom. Dabei entsteht ML_3XS , von welchem der Ligand X eliminiert wird und sich dabei ML_3S bildet. Y verdrängt dann S schnell und bildet ML_3Y .



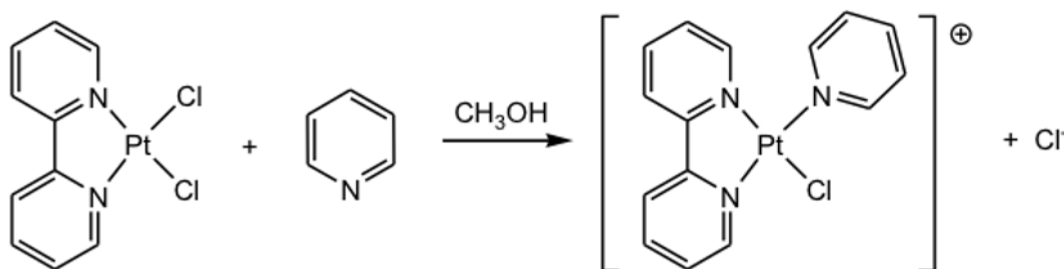
$\star$ = Geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Geschwindigkeitskonstante k_S

Das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz für solche Substitutionen lautet insgesamt:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k_S \cdot [\text{ML}_3\text{X}] + k_Y \cdot [\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Falls $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit $= k_{\text{obs}} \cdot [\text{ML}_3\text{X}]$.

Die Werte von k_S und k_Y hängen von den Edukten und dem eingesetzten Lösungsmittel ab. Ein Beispiel ist die Verdrängung eines Cl^- -Liganden in einem quadratisch-planaren Platin(II)-Komplex, ML_2X_2 , durch Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (Das obige Schema für ML_3X gilt auch für ML_2X_2 .)



Die Werte für eine Reaktion bei 25°C in Methanol sind in der Tabelle unten angegeben. Hierbei gilt $[\text{Pyridin}] \gg$ Konzentration des Platin Komplexes.

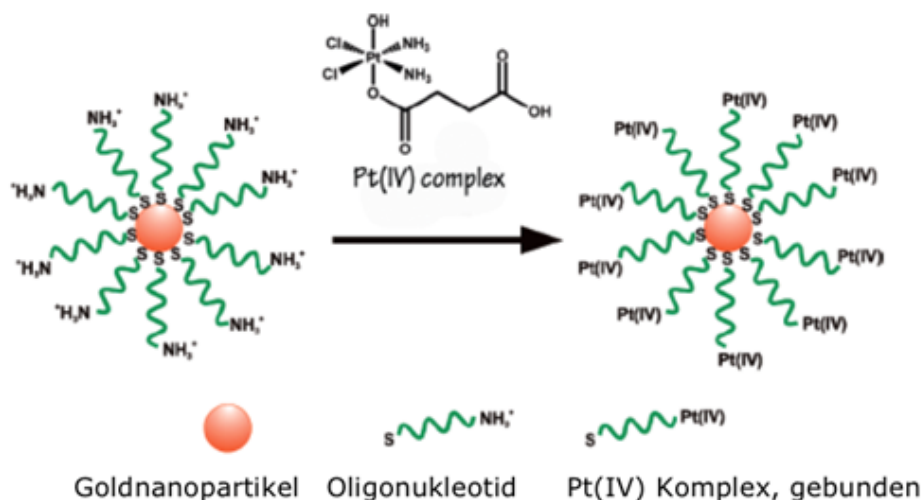
- Leiten Sie aus den beiden Gleichungen einen Ausdruck für k_{obs} als Funktion von k_S und k_Y ab.
- Berechnen Sie die (Mittel-)Werte von k_S und k_Y mit Hilfe der Daten in der untenstehenden Tabelle.

Konzentration von Pyridin (mol l^{-1})	k_{obs} (s^{-1})
0.122	$7.20 \cdot 10^{-4}$
0.061	$3.45 \cdot 10^{-4}$
0.030	$1.75 \cdot 10^{-4}$

3. Ein Chemotherapeutikum:

Beim Versuch Cisplatin gezielter auf Krebszellen anzusetzen, hat die Gruppe um Professor Lip-pard am MIT einen Oligonucleotid-Platin(IV)-Komplex an Goldnanopartikel gebunden.

In den Experimenten werden (kugelförmige) Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 13 nm verwendet. An jedem Nanopartikel befinden sich 90 Oligonukleotidgruppen, von denen 98% an einen Pt(IV)-Komplex gebunden sind. Nehmen Sie an, dass das Reaktionsgefäss zur Behandlung der Zellen mit dem Pt(IV)-Nanopartikelreagenz ein Volumen von 1.0 ml hat und dass die Lösung eine Platinkonzentration von $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ hat.



- Berechnen Sie die Anzahl der Nanopartikel.
- Welches Volumen hat ein Goldnanopartikel?
- Berechnen Sie die Masse an Gold, die in diesem Experiment eingesetzt wird. (Die Dichte von Gold ist 19.3 g cm^{-3})

AUFGABE 6 - KINETIK**11 PUNKTE**

Die folgenden zwei Lösungen werden für die unten beschriebene Reaktion benutzt: Eine 0.004 mol l^{-1} KMnO_4 Lösung und zweitens eine farblose Lösung, die 0.2 mol l^{-1} MnSO_4 und 0.2 mol l^{-1} Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ enthält.

Wenn man gleiche Volumina dieser beiden Lösungen mischt, reagieren die Mn^{2+} und die MnO_4^- Lösung sofort miteinander unter Bildung des braunen Mn^{3+} Ions als einzigem Mangan-haltigem Teilchen. Die Oxalsäure ist an dieser Reaktion nicht beteiligt.

- Geben Sie die Reaktionsgleichung für diese Reaktion an.
- Berechnen Sie die Konzentration an Mn^{3+} Ionen in der Reaktionsmischung.

In Gegenwart von Oxalsäure ist das Mn^{3+} Ion nicht stabil. Es reagiert langsam unter Bildung von farbllosem Mn^{2+} und CO_2 .

- Geben Sie die Reaktionsgleichung für diese Reaktion an.

Die Reaktion lässt sich spektrophotometrisch durch Abnahme der Konzentration der braunen Mn^{3+} Ionen verfolgen.

Die Absorption A der Reaktionslösung wird gegen die Zeit mit grünem Licht und in einer Küvette mit einer optischen Weglänge von 1 cm gemessen. Die Zeit $t = 0$ ist der Augenblick, in dem die beiden Lösungen zu Beginn gemischt wurden.

Folgende Werte wurden bei 21°C und 29°C erhalten:

Zeit t in min	A bei 21°C	A bei 29°C
0	0.458	0.463
2	0.370	0.310
4	0.300	0.210
6	0.245	0.140
8	0.200	0.095
10	0.160	0.064
12	0.130	0.049

- d) Bestimmen Sie die Reaktionsordnung der Reaktion für Mn^{3+} .
- e) Bestimmen Sie die Reaktionsgeschwindigkeit bei den beiden Temperaturen.
- f) Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der Reaktion.
- g) Berechnen Sie den Extinktionskoeffizienten ϵ des Mn^{3+} Ions.

AUFGABE 7 - THERMODYNAMIK**17 PUNKTE**

Zunächst einige wichtige Formeln für die Aufgaben 7 und 8:

$$p = p_{\text{ref}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right)$$

$$K_p = \prod_j \left(\frac{p_j}{p_0} \right)^{v_j'' - v_j'}$$

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}} \right)$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(Q)$$

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

$$\ln \left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)} \right) = -\frac{\Delta_R H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Sie haben einen Versuchsaufbau, wo sich 17.75 g $\text{Cl}_2(g)$ bei $T = 273 \text{ K}$ in einem massiven Glasreaktor von 12 l befinden.

- a) Berechnen Sie den Druck im Gefäss.

Sie fügen nun 7 g $\text{Br}_2(l)$ hinzu. Es findet noch keine Reaktion statt.

- b) Berechnen Sie den Dampfdruck von Brom im Gefäss. Bei 293 K ist der Dampfdruck $p_{\text{sat}} = 2.2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.
- c) Wie hoch ist der totale Druck im System? Falls sie den Dampfdruck in der vorherigen Aufgabe nicht berechnen konnten nehmen Sie einen Druck von $p_{\text{sat}} = 8.5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ an.

Sie schalten nun eine UV Blitzlampe ein um eine Reaktion zu initiieren.

- d) Wie lautet die Reaktionsgleichung der Hauptreaktion, die jetzt auftritt?
- e) Berechnen Sie die Standardreaktionsenthalpie, Standardreaktionsentropie und mit diesen die freie Enthalpie bei 273 K für diese Reaktion.
- f) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei 273 K. Unterscheiden sich K_p und K_c in diesem Fall? Begründen Sie Ihre Antwort. Auf welcher Seite liegt das Gleichgewicht?
- g) Was sind die Partialdrücke von $\text{Cl}_2(g)$, $\text{Br}_2(l)$ und dem Produkt im Gleichgewicht bei 273 K?
- h) Wie sind die Partialdrücke nach der Reaktion bei 273 K, wenn ursprünglich anstatt 7 g 159.8 g flüssiges Brom hinzugegeben wurde?

Thermodynamische Daten:

$$S^0(\text{Br}_2(g)) = 245 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad \Delta H_v^0(\text{Br}_2(g)) = 29.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^0(\text{BrCl}(g)) = 240 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad \Delta_f H^0(\text{BrCl}(g)) = 14.65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^0(\text{Cl}_2(g)) = 223 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

AUFGABE 8 - ELEKTROCHEMIE

15 PUNKTE

Sie haben billiges Besteck aus Inox Stahl erworben, das eigentlich seinen Zweck erfüllt. Leider ist nun am nächsten Wochenende ein Besuch Ihrer Schwiegermutter angesagt und um diese gütig zu stimmen beschliessen Sie, dass Sie dieses Besteck nun versilbern möchten. Als Chemieolympiadeteilnehmer ist das natürlich ein Leichtes für Sie und Sie finden auch prompt einen Silberbarren und einen Zinkstab im Keller, doch keine Ag und Zn Salze. Den Versuch führen Sie bei Standardbedingungen in ihrer Küche durch.

- Welche Säure würden Sie verwenden, um die meist gebrauchten Salze von Zn und von Ag herzustellen, die Sie benötigen um eine Ag/Ag⁺ und eine Zn/Zn²⁺ Halbzelle zu bauen?
- Formulieren Sie die beiden Halbreaktionen sowie die Gesamtreaktionsgleichung.
- Berechnen Sie aus den Standardpotentialen das elektrochemische Standardpotential der Gesamtzelle.
- Berechnen Sie das Potential der Silberhalbzelle, wenn die Ag⁺ Konzentration für die Silberhalbzelle 0.1 M ist.
- Sie schliessen die beiden Halbzellen mit einer Anionentauschmembran zusammen und messen ein Gesamtpotential von 1.4938 V. Wie hoch ist die Zinkionenkonzentration?
- Wie viele Gramm Silber können Sie maximal abscheiden, wenn das Volumen ihrer Zelle 0.1 l beträgt? Wie viel Strom (in Coulomb) ist dabei geflossen? Handelt es sich um einen spontanen Vorgang oder müssen Sie elektrische Energie in die Zelle bringen?
- Wie viel elektrische Energie wurde während dieses Vorgangs gebraucht?

Leider fällt ihnen kurz vor Beginn des Versuchs die Kochsalzdose in die Silberhalbzelle und ein weisser Niederschlag bildet sich. Sie messen eine Spannung von 1.2655 V der Gesamtzelle.

- Was ist die neue Silberionenkonzentration und was ist das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid (Ihnen ist glücklicherweise genau 0.1 mol Natriumchlorid in die Silberhalbzelle gefallen)?

Thermodynamische Daten:

$$E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = +0.7991 \text{ V}, \quad E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.7628 \text{ V}$$

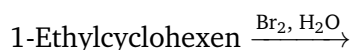
AUFGABE 9 - ORGANISCHE REAKTIONEN

14 PUNKTE

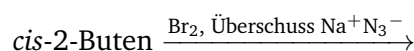
1. Additionen:

Geben Sie die Produkte an, die Sie für die folgenden Reaktionen erwarten, und berücksichtigen Sie die Stereochemie.

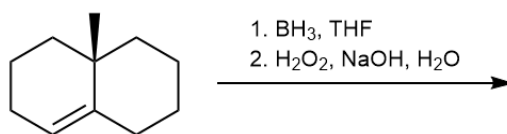
a)



b)



c)



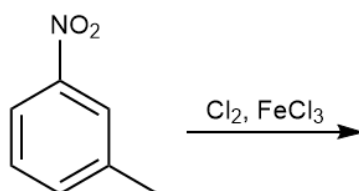
Welche Produkte sind bei der Reaktion von 2-Methyl-1-penten mit den folgenden Reagenzien jeweils zu erwarten:

- d) H_2 , PtO_2 , Ethanol
- e) ICl
- f) O_3 , dann Zn und HAc
- g) *meta*-Chlorperoxobenzoesäure (mCPBA)

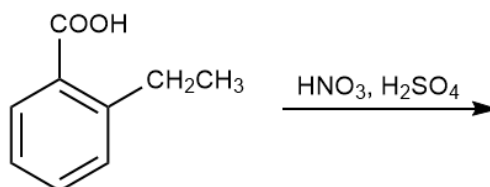
2. Elektrophile Substitution:

Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei folgenden Reaktionen?

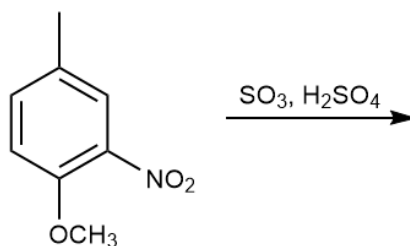
a)



b)

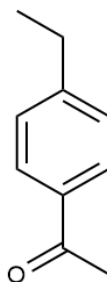


c)

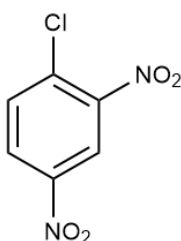


Entwerfen Sie eine Synthese der folgenden Verbindungen aus Benzol.

d)



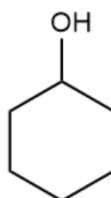
e)



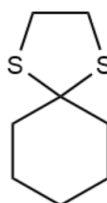
3. Reaktionen der Carbonyl-Gruppe (Addition, Reduktion, Reaktion mit metallorganischen Verbindungen):

Schlagen Sie Reagenzien vor, um Cyclohexanon in jede der nachfolgenden Verbindungen zu überführen:

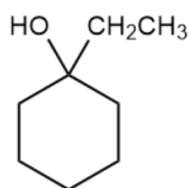
a)



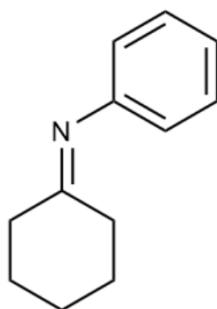
b)



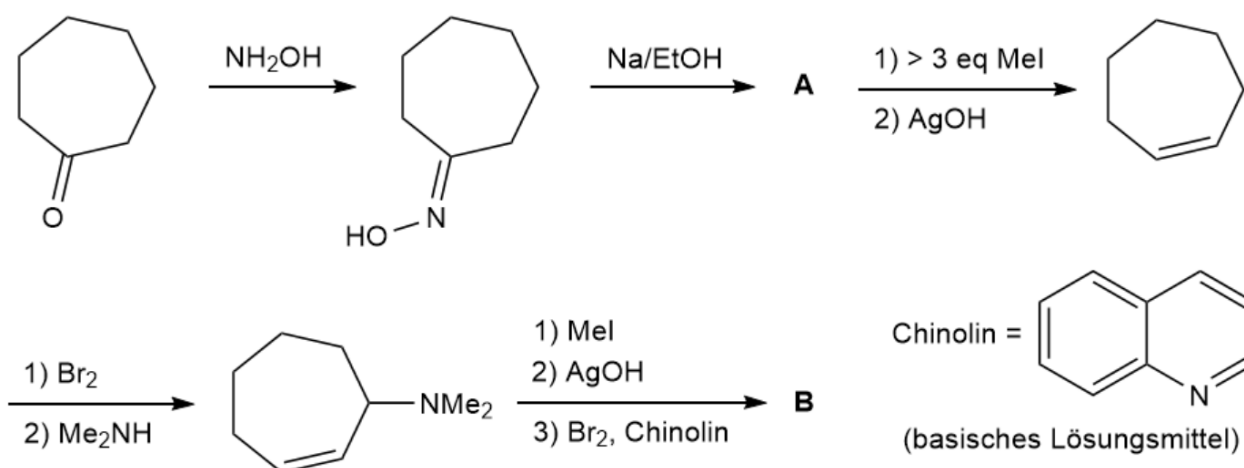
c)



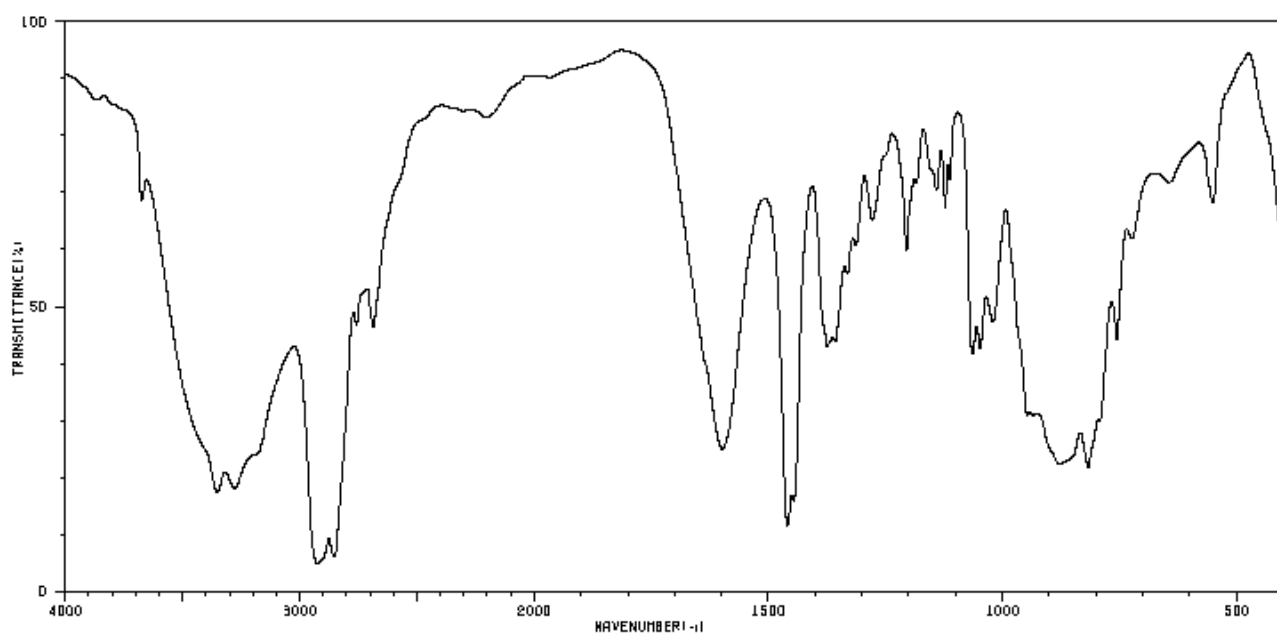
d)


AUFGABE 10 - STRUKTURANALYSE MIT NMR UND IR
9 PUNKTE

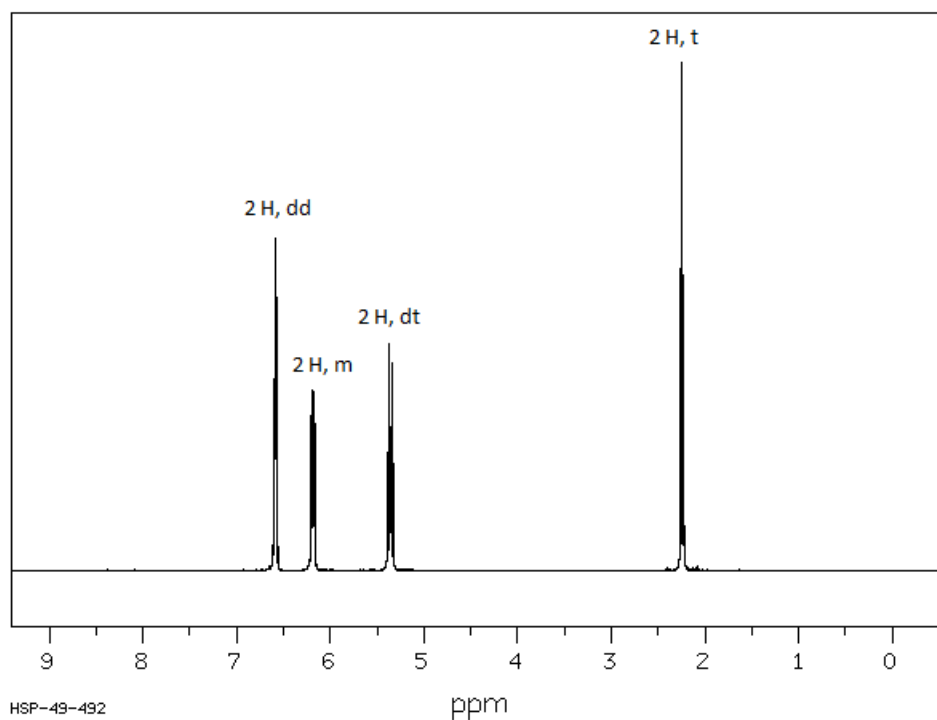
Produkte **A** und **B** sind Ausgangsstoffe für die Synthese von Tropanalkaloiden wie beispielsweise Atropin (Gift der Tollkirsche). Untenstehend ist eine Reaktionssequenz gegeben, die über/zu diesen Produkten führt.



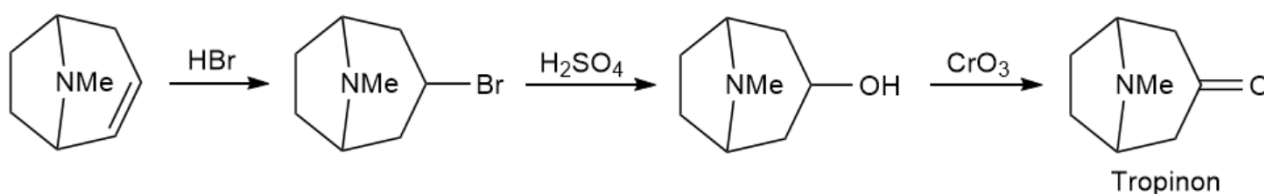
- Zeichnen Sie den Mechanismus des ersten Reaktionsschrittes (Umsetzung von Cyclopentanon mit Hydroxylamin).
- Von Produkt **A** wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Zeichnen Sie dessen Struktur und ordnen Sie 2 markante Signale im IR-Spektrum den betreffenden funktionellen Gruppen zu.



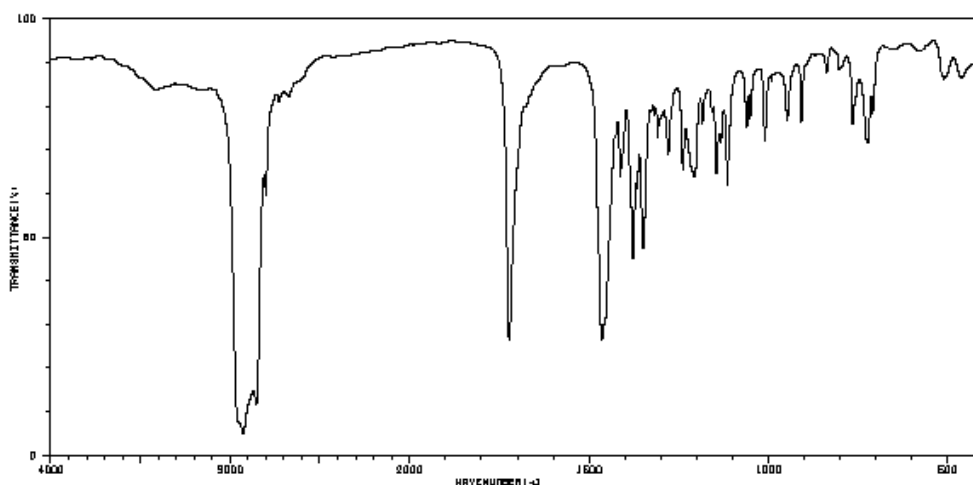
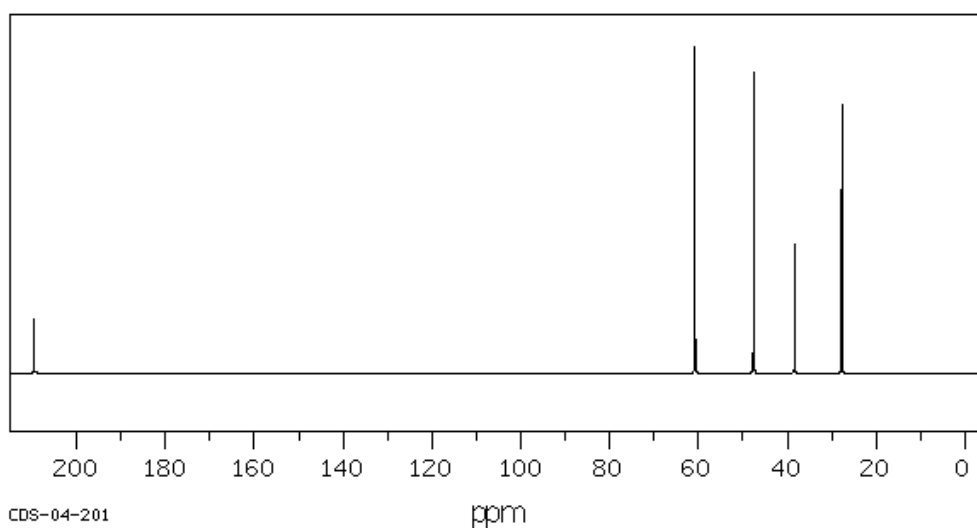
- c) Zeichnen Sie die Struktur von Produkt **B** und ordnen Sie die Signale des ^1H -NMR-Spektrums zu.
Hinweis: Die Multiplizitäten sind nur von sekundärer Bedeutung für die Zuordnung.
t = Triplet, d = Dublett, dt = Dublett von Triplet, dd = Dublett von Dublett, m = Kopplung



- d) Ausgehend von **B** wollte die Forschungsgruppe um Richard Willstätter um 1900 Tropinon synthetisieren. Unten sind die letzten Schritte dieser Synthese angegeben.



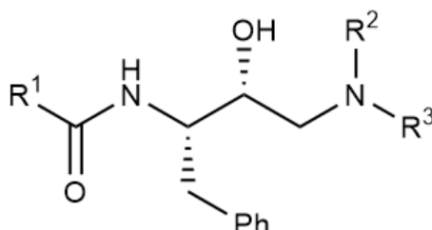
Ist sie gelungen? Begründen Sie Ihre Antwort anhand von charakteristischen Signalen im IR- und im ^{13}C -NMR-Spektrum des Endprodukts (max. 2 Sätze). Markieren Sie die Signale in den Spektren.



AUFGABE 11 - SYNTHESE VON AMPRENAVIR

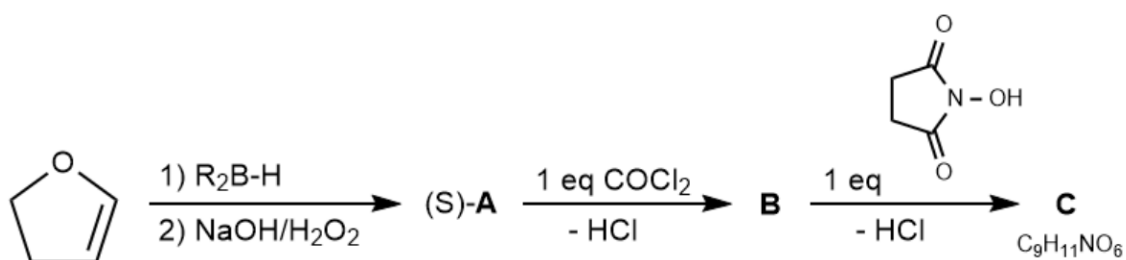
10 PUNKTE

Protease Inhibitoren sind eine Klasse von anti-HIV Wirkstoffen. Sie wirken indem sie die aktive Stelle eines Enzyms blockieren. Das Virus benötigt dieses Enzym für seinen Aufbau in der Wirtszelle. Zwei erfolgreiche Wirkstoffe, Saquinavir und Amprenavir, enthalten die unten abgebildete Struktureinheit, die den Übergangszustand innerhalb des Enzyms nachahmt. In der folgenden Strukturformel können die Reste R^1 , R^2 und R^3 alle Atome oder Gruppen ausser Wasserstoff sein.

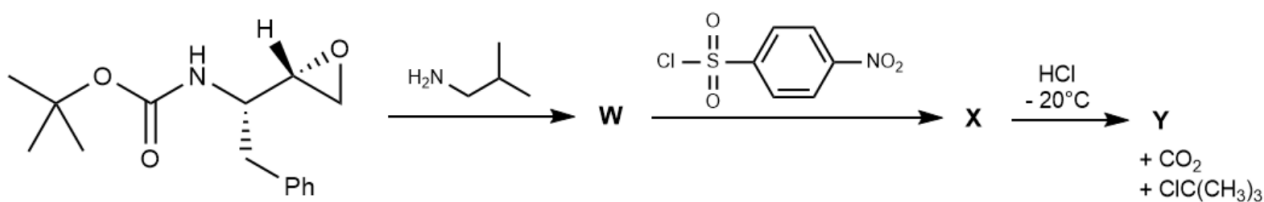


Im folgenden Schema ist eine mögliche Synthese von Amprenavir gezeigt. Die Herstellung erfolgt in zwei Teilsynthesen, die erste führt zur Verbindung **C**, die zweite zur Verbindung **Y**. **Y** und **C** reagieren dann schlussendlich zu Amprenavir. Dieses Vorgehen bezeichnet man als konvergente Synthese.

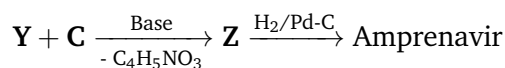
Teilsynthese von **C**:



Teilsynthese von **Y**:



Zusammenfügen der Teilstücke **C** und **Y**:



Anmerkungen zur Synthese:

Das im ersten Schritt verwendete Reagenz R2B-H ist chiral. Produkt **A** wird als (*S*)-Enantiomer gebildet.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **Z** verschwinden zwei Signale beim Schütteln mit D_2O : δ 4.9 (1H) und δ 5.1 (1H).

Im ^1H -NMR-Spektrum von Amprenavir verschwinden hingegen drei Signale beim Schütteln mit D_2O : δ 4.2 (2H), δ 4.9 (1H) und δ 5.1 (1H).

- Geben Sie Strukturformeln an für die Zwischenstufen **A**, **B**, **C**, **W**, **X**, **Y** und **Z**.
- Geben Sie Strukturformeln an für Amprenavir. Die Stereochemie an jedem Stereozentrum muss klar erkennbar sein.
- Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei der ersten Reaktion zur Bildung von **A** in der Teilsynthese von **C**? Und was passiert bei der Reaktion von **A** zu **B**?
- Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei der Reaktion von **Z** zu Amprenavir?

3.3.2 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2015

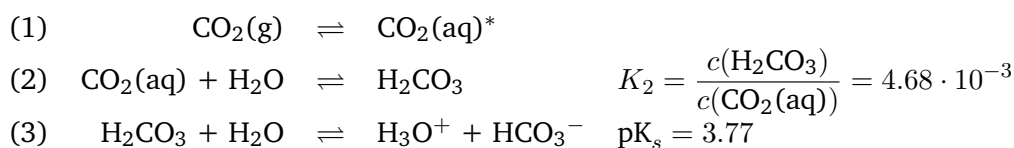
AUFGABE 1 - GLEICHGEWICHTE

4 PUNKTE

Zu einer wichtigen Aufgabe des menschlichen Blutsystems gehört der Gastransport. Dadurch werden die Zellen mit Sauerstoff versorgt, das dort entstehende Kohlenstoffdioxid wird zur Lunge transportiert, wo der Gasaustausch mit der eingeatmeten Luft stattfindet. Der Gehalt an Kohlenstoffdioxid beeinflusst den pH -Wert des Blutes maßgeblich. In der Literatur findet man für den pH -Wert von Blut im Körper häufig zwei Werte, 7.40 und 7.37.

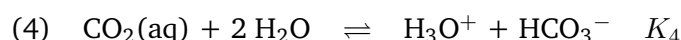
- a) Ordnen Sie diese Werte sauerstoffarmem bzw. sauerstoffreichem Blut zu und begründen Sie Ihre Zuordnung kurz.

Für die Pufferung im Blut seien die folgenden Gleichgewichte verantwortlich:



*Es gelte das Henrysche Gesetz mit $K_H = 3.40 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Da die Einstellung des Gleichgewichtes (2) kinetisch gehemmt ist und viel langsamer abläuft als (1) und (3), wird in Zellen durch das Enzym Carboanhydrase gelöstes CO_2 direkt in HCO_3^- umgesetzt:



- b) Berechnen Sie K_4 .

Im Blut mit dem pH -Wert 7.40 wurde $c(\text{HCO}_3^-) = 24.0 \text{ mmol l}^{-1}$ bestimmt.

- c) Bestimmen Sie $c(\text{CO}_2(\text{aq}))$ im Gleichgewicht in diesem Blut.
(Falls Sie b) nicht lösen konnten, nehmen Sie hier und später $K_4 = 8.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$).
- d) Berechnen Sie den CO_2 -Partialdruck, der im Mittel in der Lunge herrscht.
(Falls Sie c) nicht lösen konnten, nehmen Sie hier $c(\text{CO}_2(\text{aq})) = 2 \text{ mmol l}^{-1}$ im Blut mit $pH = 7.40$.)

AUFGABE 2 - KOMPLEXE

10 PUNKTE

In den letzten Jahren wurden viele Halogenplatinate mit verschiedenen Halogenliganden synthetisiert.

Ausgehend von dem oktaedrischen Komplex-Ion $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ kann man die Bromliganden schrittweise durch Chlorliganden substituieren. Dabei werden die Komplexe $[\text{PtBr}_5\text{Cl}]^{2-}$, $[\text{PtBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{PtBr}_3\text{Cl}_3]^{2-}$, $[\text{PtBr}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{PtBrCl}_5]^{2-}$ und $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ gebildet.

- a) Einige dieser Komplexe können als verschiedene Stereoisomere vorliegen. Zeichnen Sie sie.
- b) Welche dieser Komplexe sind chiral?
- c) Bestimmen Sie die Oxidationszahl von Pt in $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ und geben Sie die Elektronenkonfiguration der 5d-, 6s- und 6p-Orbitale von Pt mit dieser Oxidationszahl an.

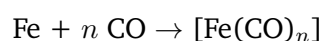
Bindungen zwischen einem Metallzentrum und seinen Liganden werden oft als dative kovalente Bindungen bezeichnet, da sie normalerweise zwischen gefüllten Ligandorbitalen und leeren Valenzorbitalen des Metallzentrums ausgebildet werden.

Viele besonders stabile Metallkomplexe haben die Eigenschaft, dass alle Valenzorbitale des Metallzentrums $((n-1)d, ns$ und np) jeweils mit 2 Elektronen besetzt sind. In diesem Fall befinden sich N Elektronen in den Valenzorbitalen des Metallatoms und man spricht von der N -Elektronenregel (ähnlich zur Oktettregel wenn keine d -Elektronen beteiligt sind).

d) Welchen Wert hat N ?

e) Erfüllen die oben aufgelisteten Halogenplatinate diese N -Elektronenregel?

Metallcarbonylkomplexe sind Übergangmetallkomplexe mit Kohlenmonoxidliganden. Sehr gut bekannte Metallcarbonylkomplexe sind z.B. die Eisencarbonylkomplexe. Sie können durch eine Reaktion von fein gepulvertem Eisen und CO hergestellt werden.



f) Bestimmen Sie den Wert für n , mit dem der Komplex die N -Elektronenregel erfüllt.

g) Zeichnen Sie die Konfiguration dieses Komplexes.

Wenn man diesen Komplex mit UV-Licht bestrahlt reagiert $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$ zu einem zweikernigen Carbonylkomplex $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\mu(\text{CO})_3-\text{Fe}(\text{CO})_3]$ und einem Gas. $\mu(\text{CO})_3$ bedeutet, dass es 3 verbrückte CO-Moleküle gibt. Verbrückte CO-Moleküle sind solche, welche von beiden Metallzentren 'geteilt' werden.

h) Geben Sie die Gleichung für diese Reaktion an.

i) Zeichnen Sie die Strukturformel von $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\mu(\text{CO})_3-\text{Fe}(\text{CO})_3]$.

AUFGABE 3 - DER HARMONISCHE OSZILLATOR

9 PUNKTE

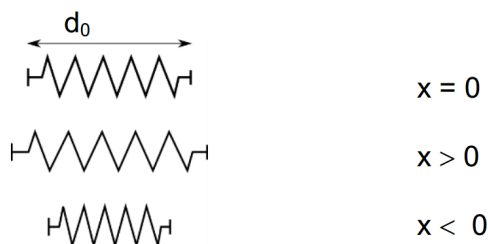
Die klassische Mechanik kann die meisten Phänomene, denen wir im täglichen Leben begegnen, zufrieden stellend erklären. Im Gegensatz dazu muss man für die Beschreibung von Prozessen im mikroskopisch kleinen Massstab berücksichtigen, dass die Energie quantisiert sein kann.

Das einfachste Beispiel zur Illustration dieses Unterschiedes ist der eindimensionale harmonische Oszillator, in dem die potentielle Energie eines System quadratisch zunimmt, wenn sich die Geometrie des Systems um den Abstant x vom Gleichgewichtsabstand d_0 verändert

$$V(x) = k \cdot x^2, \quad k > 0$$

k ist eine systemspezifische Konstante.

In der klassischen Mechanik können Federn ziemlich gut durch einen harmonischen Oszillator beschrieben werden (siehe untenstehende Figur). Dasselbe gilt auch in der Quantenmechanik für kovalente Bindungen, solange die Abweichungen der Bindungslängen vom Gleichgewichtsabstand klein sind.



Eine klassische Feder kann jegliche Abweichung x besitzen und daher sind alle Energien $E_{\text{pot}} > 0$ erlaubt. Bei einem quantenmechanischen Oszillator hingegen sind nicht alle Energien erlaubt und nur bestimmte Energiezustände sind möglich; man sagt die Energie ist quantisiert.

Die Energiezustände E_n eines quantisierten harmonischen Oszillators mit $n = 0, 1, 2, \dots$ sind das Ergebnis einer längeren Herleitung. Die resultierende Formel zur Berechnung von E_n lautet

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

dabei ist h die Plancksche Konstante und ν spezifisch für das untersuchte System.

Für kovalente Bindungen beschreiben diese Energiezustände den Schwingungszustand der Bindung und ν hängt zu einem grossen Teil von den an der Bindung beteiligten Elementen ab.

- Zeichnen Sie eine Skizze der Funktion $V(x)$ und kennzeichnen Sie darin die Energien E_0 , E_1 , E_2 , E_3 und E_4 mit horizontalen Linien.
- Ein quantisierter harmonischer Oszillator weist immer eine von 0 verschiedene Energie auf, genannt Nullpunktsenergie, sogar bei $T = 0$ K. Geben Sie den Ausdruck für die Nullpunktsenergie eines solchen harmonischen Oszillators an.

Die Vibrationsschwingung einer kovalenten Bindung kann in guter Näherung durch eine harmonische Potentialwand beschrieben werden.

Der momentane Energiezustand n eines harmonischen Oszillators kann in den Zustand $n + 1$ durch ein Photon der richtigen Wellenlänge angeregt werden.

- Die Vibration von Cl_2 wurde experimentell zu $\nu = 1.6781013 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Welche Wellenlänge λ (in nm) und welche Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) hat das Photon, das für den Übergang von n nach $n + 1$ absorbiert wird.

Bei einer bestimmten Temperatur $T > 0\text{K}$ gibt es genügend thermische Energie, so dass sich ein System manchmal in einem angeregten Vibrationszustand mit $n > 0$ befindet. Es kann nützlich sein, den Besetzungszustand eines jeden Energiezustandes vorauszusagen, da dies Einblicke in die Reaktivität gewähren kann.

Der Besetzungszustand eines Energielevels (dies entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass das System sich in diesem Zustand befindet) ist durch folgende Formel gegeben

$$p_m = \frac{\exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}{Q}$$

mit

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante und die Formel für E_n ist weiter oben gegeben.

d) Unter der Berücksichtigung von

$$a^{bc} = (a^b)^c$$

und

$$\sum_{n=0}^{\infty} a \cdot b^n = \frac{a}{1-b}, \quad 0 < b < 1$$

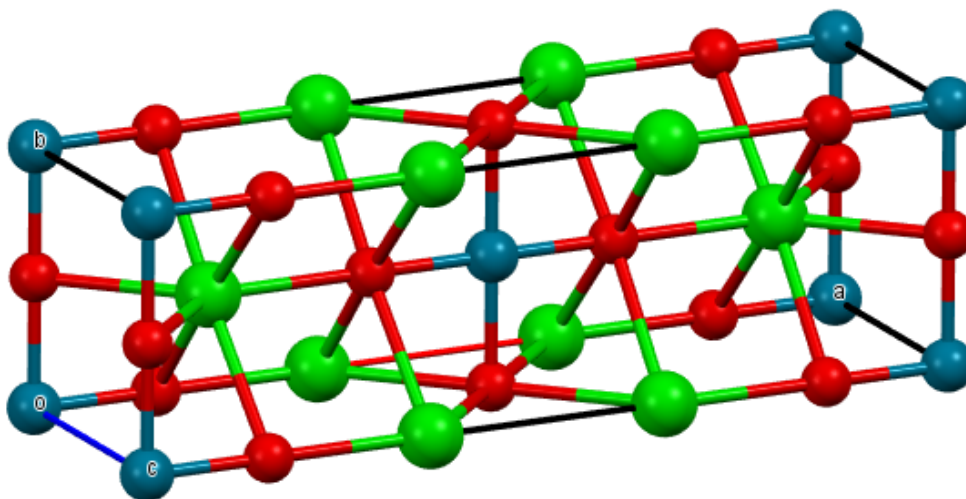
vereinfachen Sie den Ausdruck für Q so, dass in dem Ausdruck keine Summe mehr enthalten ist.

e) Berechnen Sie mithilfe dieser Formel die Wahrscheinlichkeit, dass Cl_2 sich bei $T = 273 \text{ K}$ nicht im Vibrationsgrundzustand befindet.

AUFGABE 4 - KRISTALLOGRAPHIE

?? PUNKTE

Die Massenanalyse eines synthetisierten Kristalls hat als Summenformel Ba_2PdO_3 ergeben. Unten abgebildet ist die gemessene Kristallstruktur. Dabei bedeutet 0 der Ursprung des Koordinatensystems und a , b und c die jeweiligen Gitterparameter.



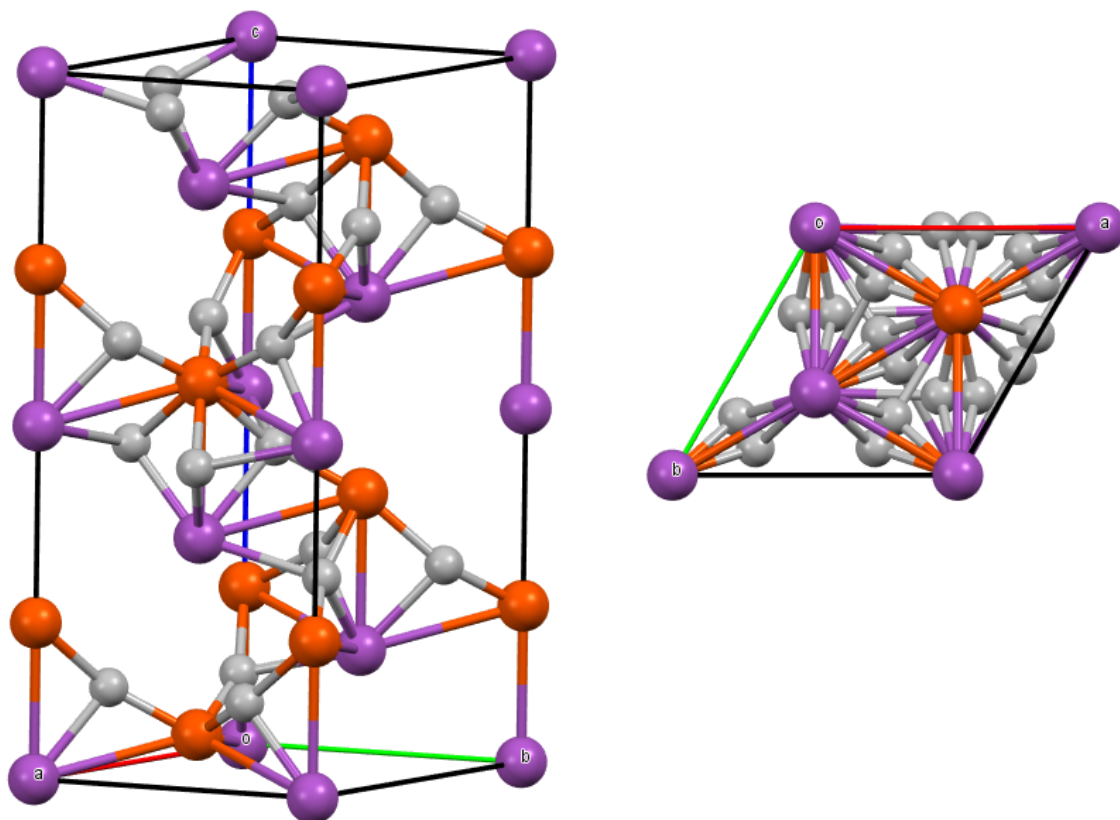
Zusätzlich gegeben sind folgende gemessenen Parameter.

a	$13.335 \text{ \AA}$
b	$4.08 \text{ \AA}$
c	$3.8362 \text{ \AA}$
α	90°
β	90°
γ	90°

- Identifiziere die roten, blauen und grünen Atome mit denjenigen der Summenformel (Ba , Pd und O). Begründe deine Antwort.
- Bestimme das Kristallsystem und die Zentrierung.
- Berechne die Dichte des Kristalls.

Auf der nächsten Seite ist die Kristallstruktur von BiFeO_3 gegeben. Die Bismutatome sind violett, die Eisenatome orange und die Sauerstoffatome grau gefärbt. Die gemessenen Parameter sind

a	$5.5877 \text{ \AA}$
b	$5.5877 \text{ \AA}$
c	$13.867 \text{ \AA}$
α	90°
β	90°
γ	120°

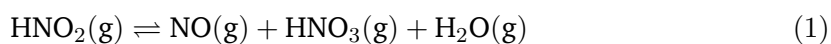


d) Bestimme die Dichte von BiFeO_3 .

AUFGABE 5 - THERMODYNAMIK

12 PUNKTE

Wir betrachten folgende Reaktion



Alle Gase werden als ideal betrachtet. Thermodynamische Daten sind in der Tabelle unten gegeben. Das Zeichen ° bedeutet Standardbedingungen (1 bar, 298.15 K)

- Gleiche Reaktion (1) stöchiometrisch aus und gib die Oxidationszahlen aller Atome an. Welcher Reaktionstyp liegt vor? Zeichne die Geometrien von HNO_2 und HNO_3 nach dem VSEPR-Modell.
- Auf welche Seite verändert sich das Gleichgewicht, wenn
 - der Druck erhöht wird?
 - die Temperatur erhöht wird?
 - mehr HNO_2 dazugegeben wird?
 - H_2O aus dem Gasgemisch entfernt wird?

- c) Berechne die Gleichgewichtskonstante $K^\dagger$ bei Raumtemperatur und 500 K.
- d) Wie gross ist die Standardreaktionsenthalpie für den Zerfall von NO in die Elemente nach $2 \text{ NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$? Was bedeutet das für die Reaktion (1)?
- e) Wir haben 6.0 g gasförmiges NO bei Raumtemperatur. Welches Volumen nimmt das NO ein?

Die Beziehung zwischen der inneren Energie U und der Enthalpie H lautet $H = U + p \cdot V$ und in differentieller Form $dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$. Für die beiden weiteren Teilaufgaben gilt ein konstanter Druck von $p = 1 \text{ bar}$.

- f) Wir erhitzen das Gas aus e) isobar mit einer Leistung von 10W für 10s. Wie gross ist die Änderung der inneren Energie ΔU ?

	$\Delta_f H^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$	$S^\circ [\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	$C_p [\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
HNO_2	-79.5	254.1	
NO	91.3	210.8	29.9
HNO_3	-133.9	266.9	
H_2O	-241.8	188.8	

AUFGABE 6 - ELEKTROCHEMIE

7 PUNKTE

Lösung A mit $\text{pH} = 4$ enthalte Mn^{2+} -Ionen ($c = 0.01 \text{ mol l}^{-1}$) und MnO_4^- -Ionen ($c = 0.004 \text{ mol l}^{-1}$). Taucht man eine Platinelektrode hinein, entsteht die Halbzelle A.

Die alkalische Lösung B enthalte Kaliumchromat ($c = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) über einem Bodensatz von Ag_2CrO_4 . Taucht man eine Silberelektrode ein, entsteht Halbzelle B.

Die Halbzellen werden mit einer Salzbrücke verbunden und die Zellspannung bei 25°C gemessen als 0.573 V.

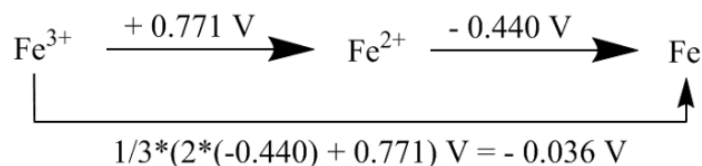
$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.491 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.800 \text{ V}$$

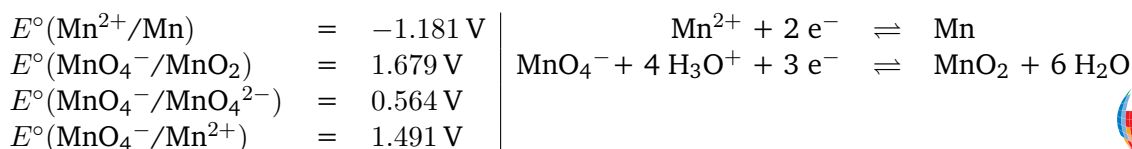
- a) Wie gross ist das Potential der Halbzelle B?
- b) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberchromat.

Bei Elementen, die in mehreren Oxidationszahlen vorkommen, ist es manchmal nicht einfach, das Potential eines bestimmten Redox-Paares zu messen. In diesem Fall kann man mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpie ΔG° aus zwei E° Werten den gesuchten dritten E° Wert berechnen, da nicht die Normalpotentiale additiv sind, sondern nur die freien Reaktionsenthalpien.

Grafisch kann man dies anschaulich in einem sogenannten Latimerdiagramm darstellen, hier am Beispiel von Fe^{3+} , Fe^{2+} und Fe dargestellt.



Mangan kommt in vielen unterschiedlichen Oxidationszahlen vor. Man findet in Tabellen



- c) Bestimmen Sie $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ und $E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)$ mithilfe eines Latimerdiagramms.

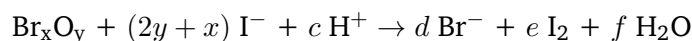
AUFGABE 7 - BROMOXIDE**11 PUNKTE**

Bei der Ozonisierung einer Lösung von Brom in Trichlorfluormethan bei -78°C entsteht ein gelb-orange gefärbtes Bromoxid **A**. Wird diese Verbindung von -78°C auf -5°C erwärmt, entstehen zwei andere Bromoxide, ein goldgelbes Oxid **B** und ein tiefbraunes Oxid **C**.

Die allgemeine Formel für ein Bromoxid lautet Br_xO_y .

- a) Geben Sie die Oxidationszahl von Brom in Br_xO_y in Abhängigkeit von x und y an.

Die Reaktion dieser Oxide mit Iodidionen in saurer Lösung wurde für die Analyse dieser Oxide benutzt:



- b) Bestimmen Sie die stöchiometrischen Faktoren c bis f ebenfalls in Abhängigkeit von x und y .

Das entstandene Iod wurde mit Thiosulfatlösung ($c = 0.065 \text{ mol l}^{-1}$) bestimmt, das entstandene Bromid derselben Probe durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung ($c = 0.020 \text{ mol l}^{-1}$). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

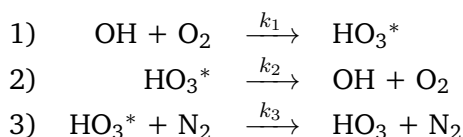
	$V(\text{Thiosulfat } (c = 0.065 \text{ mol l}^{-1}))[\text{ml}]$	$V(\text{Silbernitrat } (c = 0.020 \text{ mol l}^{-1}))[\text{ml}]$
Oxid A	10.3	6.7
Oxid B	17.7	14.4
Oxid C	8.74	14.2

- c) Geben Sie die Gleichungen der bei den Titrationen ablaufenden Reaktionen an.
- d) Bestimmen Sie die Formeln der Oxide **A**, **B** und **C**.
- e) Geben Sie die Gleichungen der Reaktionen von **A**, **B** und **C** mit Iodidionen an. Es dürfen auch nicht-ganzzahlige Koeffizienten auftreten.
- f) Zeichnen Sie für die Bromoxide **A**, **B** und **C** eine Lewis-Strukturformel (im Falle von möglichen mesomeren Grenzstrukturen ist eine Struktur ausreichend. Tipp: Substituieren Sie gegebenenfalls die Wasserstoffatome der entsprechenden Sauerstoffsäuren).

AUFGABE 8 - KINETIK**7 PUNKTE**

Das OH Radikal spielt eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie. Es ist sehr instabil und deshalb auch sehr kurzlebig. Da es mit vielen Luftschadstoffen reagiert und dabei oft als die erste Stufe zu deren Entfernung agiert, wird es auch als 'Reinigungsmittel der Troposphäre' bezeichnet. Es spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Entfernung einiger Treibhausgase wie Methan und Ozon.

Es kann ebenso mit O_2 reagieren, wobei das HO_3 Radikal entsteht. Die Reaktion zwischen O_2 und OH wurde näher untersucht und der folgende Mechanismus für die Bildung von HO_3 vorgeschlagen:



HO_3^* stellt dabei einen angeregten Zustand von HO_3 dar. Für die folgenden Berechnungen betrachten Sie HO_3^* und HO_3 als zwei verschiedene chemische Verbindungen.

- a) Geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz für jede Elementarreaktion an.

Im Prinzip genügt das Geschwindigkeitsgesetz der dritten Gleichung um die Bildungsgeschwindigkeit von HO_3 anzugeben. $[\text{HO}_3^*]$ ist jedoch schwierig zu bestimmen, weshalb man die Bildungsgeschwindigkeit von HO_3 als Funktion von $[\text{OH}]$, $[\text{O}_2]$ und $[\text{N}_2]$ angibt.

Dazu kann man die steady-state Näherung verwenden. Diese besteht darin, dass man die Konzentration der Zwischenverbindung, in unserem Fall von HO_3^* , als konstant annimmt, und deshalb gilt

$$\frac{d[\text{HO}_3^*]}{dt} \approx 0$$

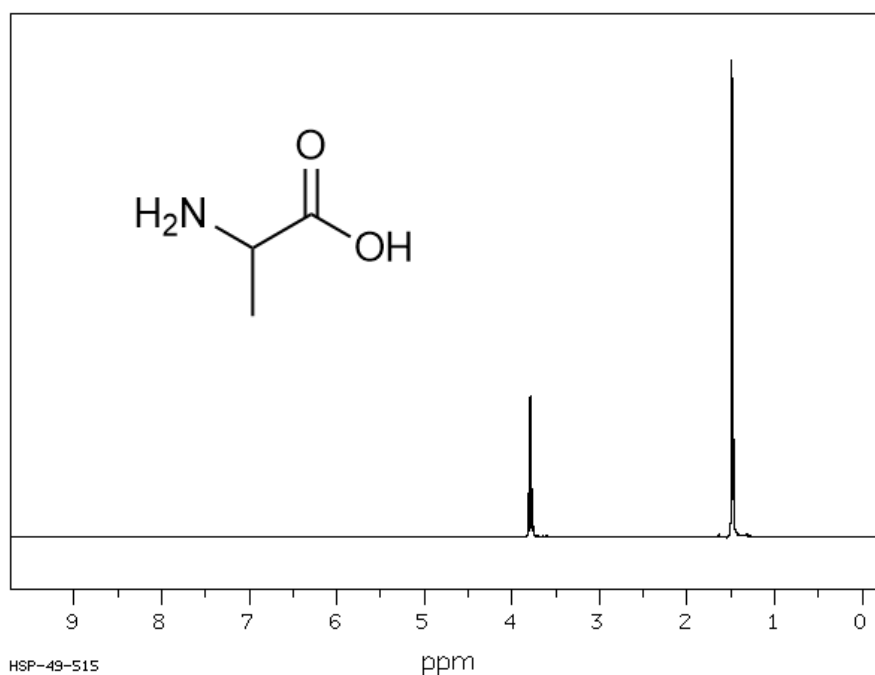
- b) Drücken Sie, ausgehend von den Geschwindigkeitsgesetzen aus Aufgabe a), $\frac{d[\text{HO}_3^*]}{dt}$ als Funktion von OH , O_2 , N_2 und HO_3^* aus.
- c) Setzen Sie dann diesen Ausdruck in die steady-state Näherung $\frac{d[\text{HO}_3^*]}{dt} = 0$ ein und geben Sie die Konzentration von HO_3^* als Funktion von $[\text{OH}]$, $[\text{O}_2]$ und $[\text{N}_2]$ an.
- d) Jetzt können Sie diesen Ausdruck in das Geschwindigkeitsgesetz für die dritte Gleichung einsetzen und so die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von HO_3 angeben.
- e) Dieser Ausdruck wird einfacher, wenn wir annehmen, dass k_2 verschwindend klein ist. Wie lautet der vereinfachten Ausdruck?

AUFGABE 9 - NMR

10 PUNKTE

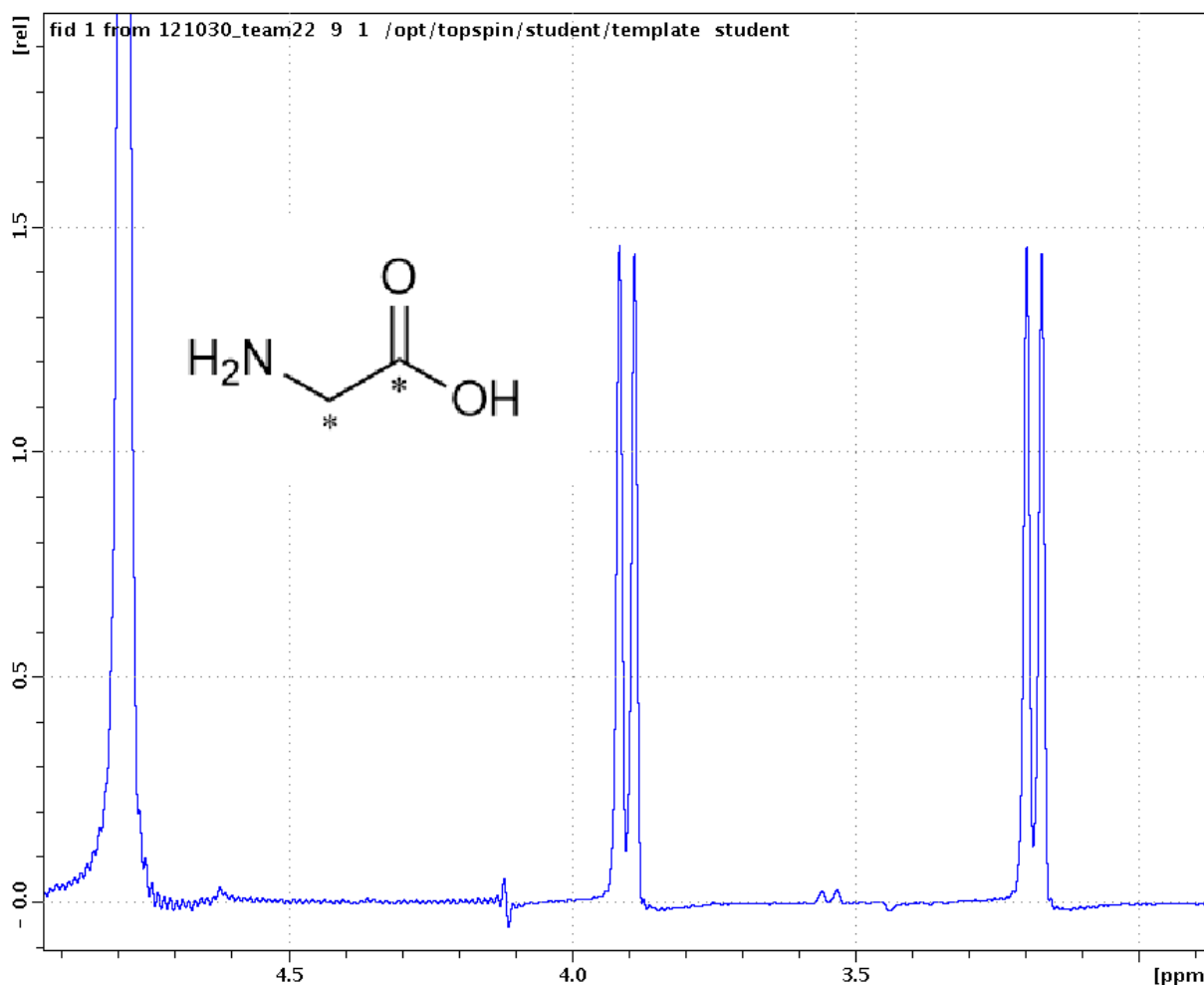
Unten gegeben ist das ^1H -NMR Spektrum der Aminosäure Alanin in D_2O mit unterdrücktem Lösungsmittelpeak¹. Das Integralverhältnis beträgt 1:3.

- a) Von welchen ^1H -Atomen in Alanin kommen die sichtbaren Signale (mit Begründung)?



¹Spectral Database for Organic Compounds SDBS

- b) In dieser Abbildung ist das Aufspaltungsmuster nicht deutlich sichtbar. Wie würden die Aufspaltungsmuster aussehen, wenn man den Bereich zwischen $\delta = 1$ ppm und $\delta = 4$ ppm vergrössern würde?
- c) Wenn man nur die Strukturformel anschauen würde, welche Anzahl an Signalen würde man erwarten? Wie kommt das oben gezeigte Spektrum zustande?



Oben gegeben ist das ^1H -NMR Spektrum von doppelt ^{13}C markiertem Glycin (gekennzeichnet mit einem Stern), gemessen in einer 200 MHz NMR-Maschine. Das Signal bei 4.8 ppm stammt vom Lösungsmittel D_2O .

- d) Wie kommt das Aufspaltungsmuster zustande?
- e) Bestimme die Kopplungskonstanten und gib an, zwischen welchen Atomen die Kopplungen sind (mit Begründung).

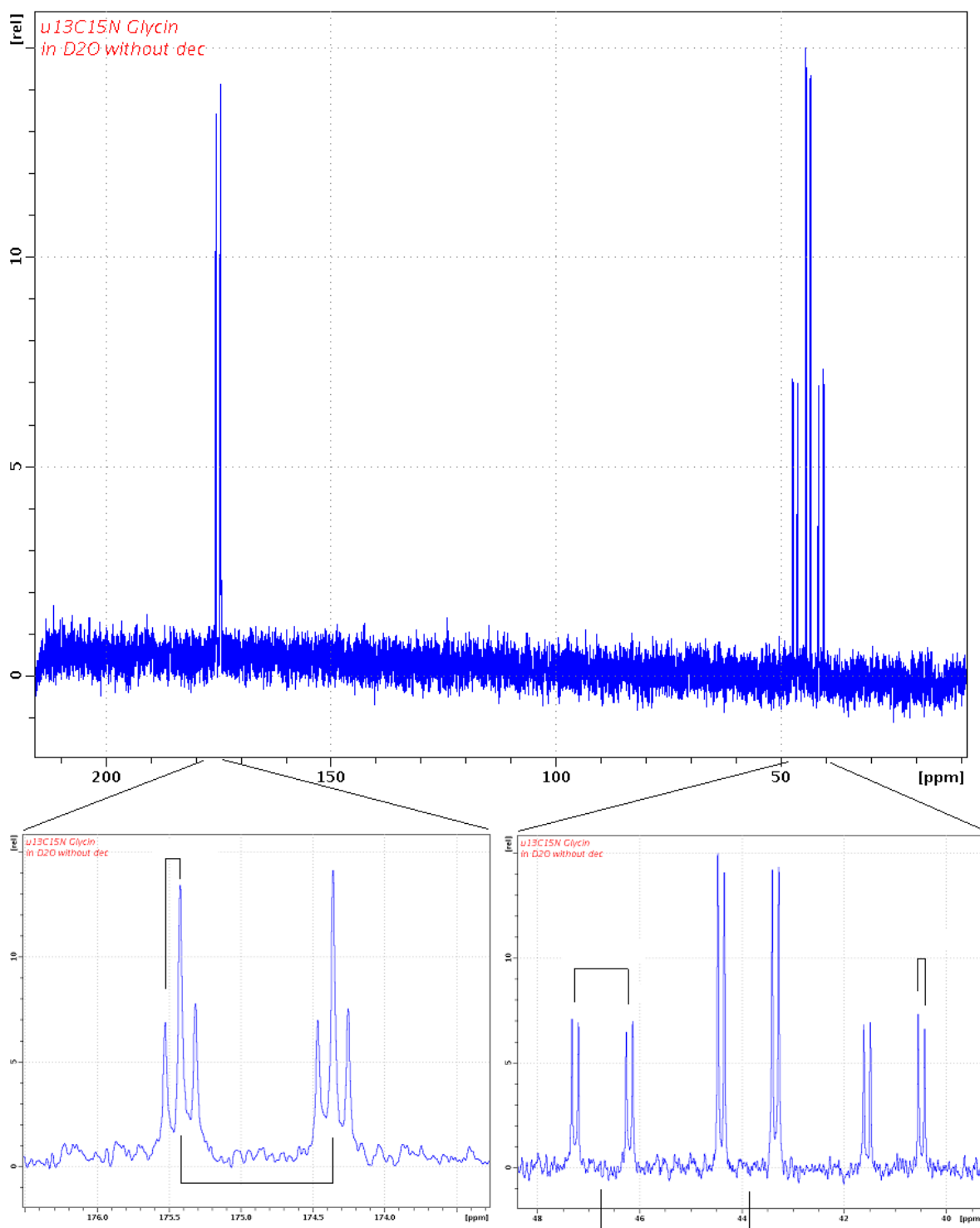
Auf der nächsten Seite ist das ^{13}C -NMR Spektrum ohne Breitbandentkopplung des markierten Glycins gegeben. Zusätzlich ist noch das Stickstoffatom durch ^{15}N ($I = 1/2$) markiert.

- f) Von welchen C-Atomen kommen die beiden Signale jeweils (mit Begründung)?
- g) Bestimme die Kopplungskonstanten der in den unteren Bildern angegebenen Kopplungen. Finde heraus zwischen welchen Atomen diese Kopplungen sind. Verwende dazu auch die Ergebnisse aus e).

Beachte dass ein Magnet, der in ^1H -Atomen eine Frequenz von 200 MHz induziert bei ^{13}C -Atomen eine Frequenz von

$$200 \text{ MHz} \cdot \frac{\gamma_{\text{C}}}{\gamma_{\text{H}}} = 50 \text{ MHz}$$

induziert (γ ist das gyromagnetische Verhältnis).



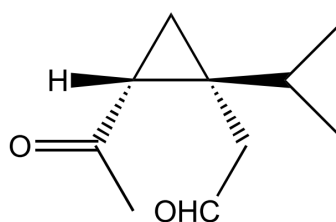
AUFGABE 10 - STRUKTURBESTIMMUNG

3 PUNKTE

Thujen, welches in vielen Pflanzenölen, z.B. im abendländischen Lebensbaum, vorkommt, hat die Summenformel $C_{10}H_{16}$ und ist ein Monoterpen.

Was sagen ihnen die folgenden Informationen über die Struktur von Thujen?

- Thujen reagiert sofort mit einem Äquivalent von $KMnO_4$ in wässriger Lösung, wobei die violette Farbe verschwindet und sich ein brauner Niederschlag bildet. Weiteres $KMnO_4$ wird nicht entfärbt.
- Die Hydroborierung-Oxidation von Thujen bildet die Verbindung $C_{10}H_{18}O$, genannt Thujylalkohol. Dieser zeigt im 1H -NMR Spektrum unter anderem ein einzelnes H-Atom bei $\delta = 3.40$ ppm.
- Die Ozonolyse von Thujen ergibt



- Zeichnen Sie Struktur von Thujen und markieren Sie die chiralen Atome.
- Zeichnen Sie die Struktur von Thujylalkohol.

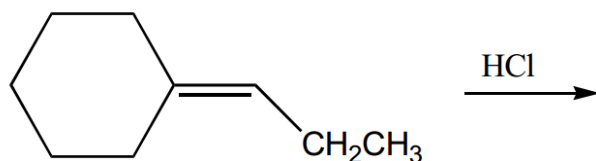
AUFGABE 11 - EINIGE ORGANISCHE REAKTIONEN

14 PUNKTE

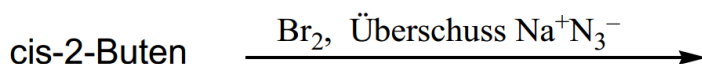
11.1

Geben Sie die Produkte an, die Sie für die folgenden Reaktionen erwarten (berücksichtigen Sie dabei die Stereochemie)

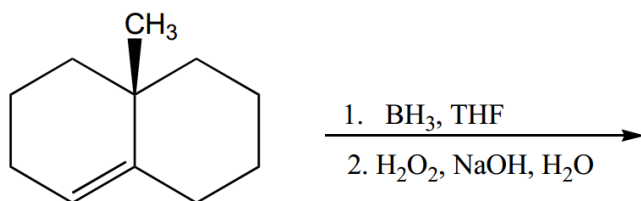
a)



b)



c)

**11.2**

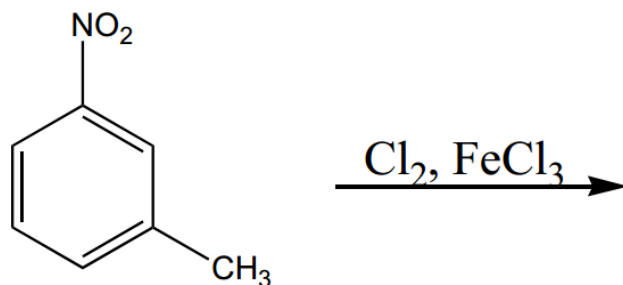
Welche Produkte (Strukturformeln) sind bei der Reaktion von 2-Methyl-1-penten mit den folgenden Reagenzien jeweils zu erwarten?

- a) D_2 , Pd/C
- b) HBr + Peroxid
- c) OsO_4 , dann H_2S
- d) Iodchlorid (I-Cl)
- e) *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA)

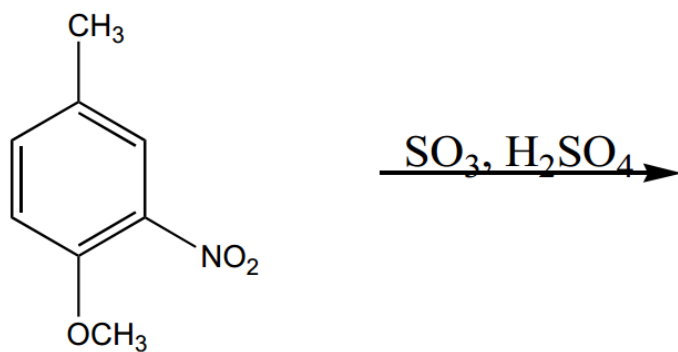
11.3

Welche Hauptprodukte (Strukturformeln) erwarten Sie bei den folgenden Reaktionen?

a)



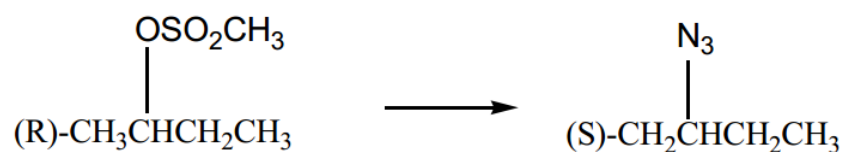
b)



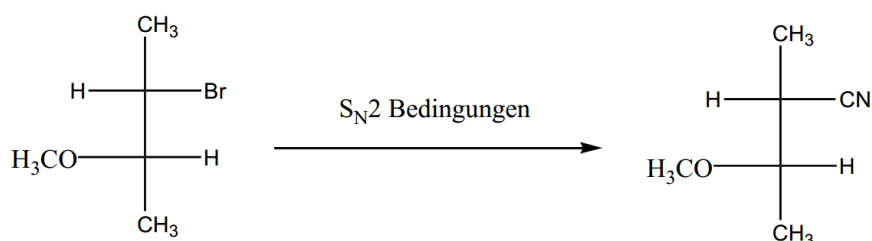
11.4

Wie können die folgenden Umwandlungen ermöglicht werden?

a)



b)



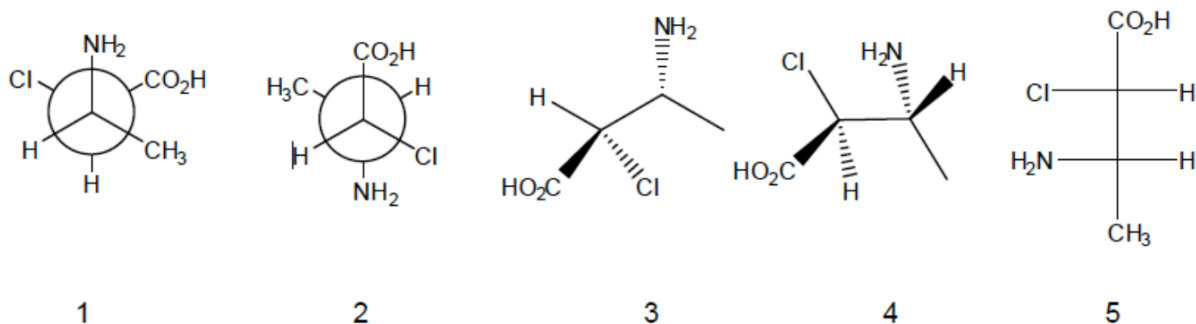
c)



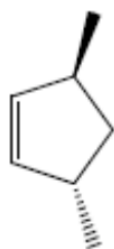
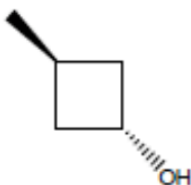
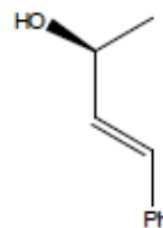
AUFGABE 12 - STEREOCHEMIE

9 PUNKTE

- a) Bestimmen Sie für jede der folgenden Abbildungen von 2-Chlor-3-aminobutansäure die absolute Konfiguration der beiden asymmetrischen C-Atome nach den CIP-Regeln. Geben Sie ihre Antwort in der Form (2*S*, 3*R*) und machen Sie die Nummerierung der Kohlenstoffkette deutlich. Welche Verbindungen sind Enantiomere?



Gegeben sind die folgenden Moleküle

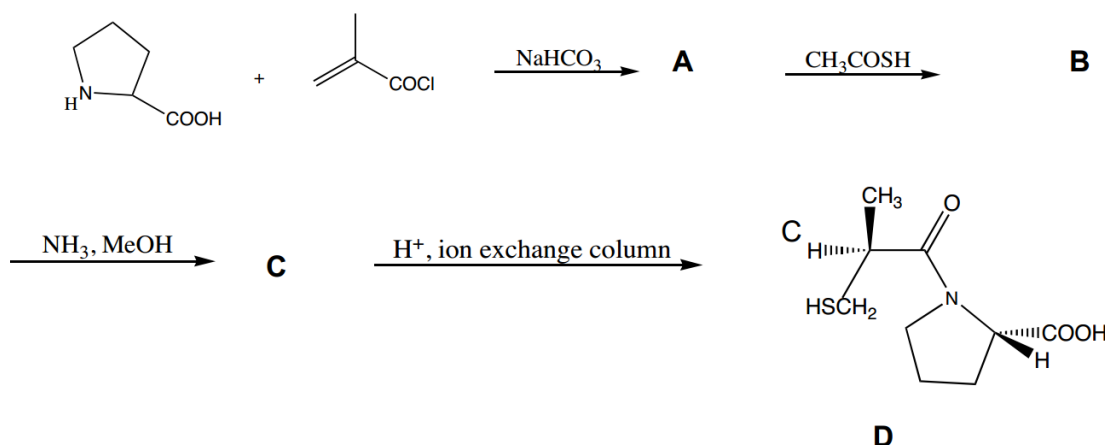
**A****B****C**

- b) Wie viele Stereoisomere existieren jeweils von den Verbindungen **A** bis **C**? Zeichnen Sie diese jeweils so, dass die räumliche Struktur gut erkennbar ist.

AUFGABE 13 - SYNTHESE EINES MEDIKAMENTS

5 PUNKTE

Verbindung **D** ist ein Medikament gegen Bluthochdruck mit einer relativ einfachen Molekülstruktur. Es kann auf dem folgenden Weg synthetisiert werden:



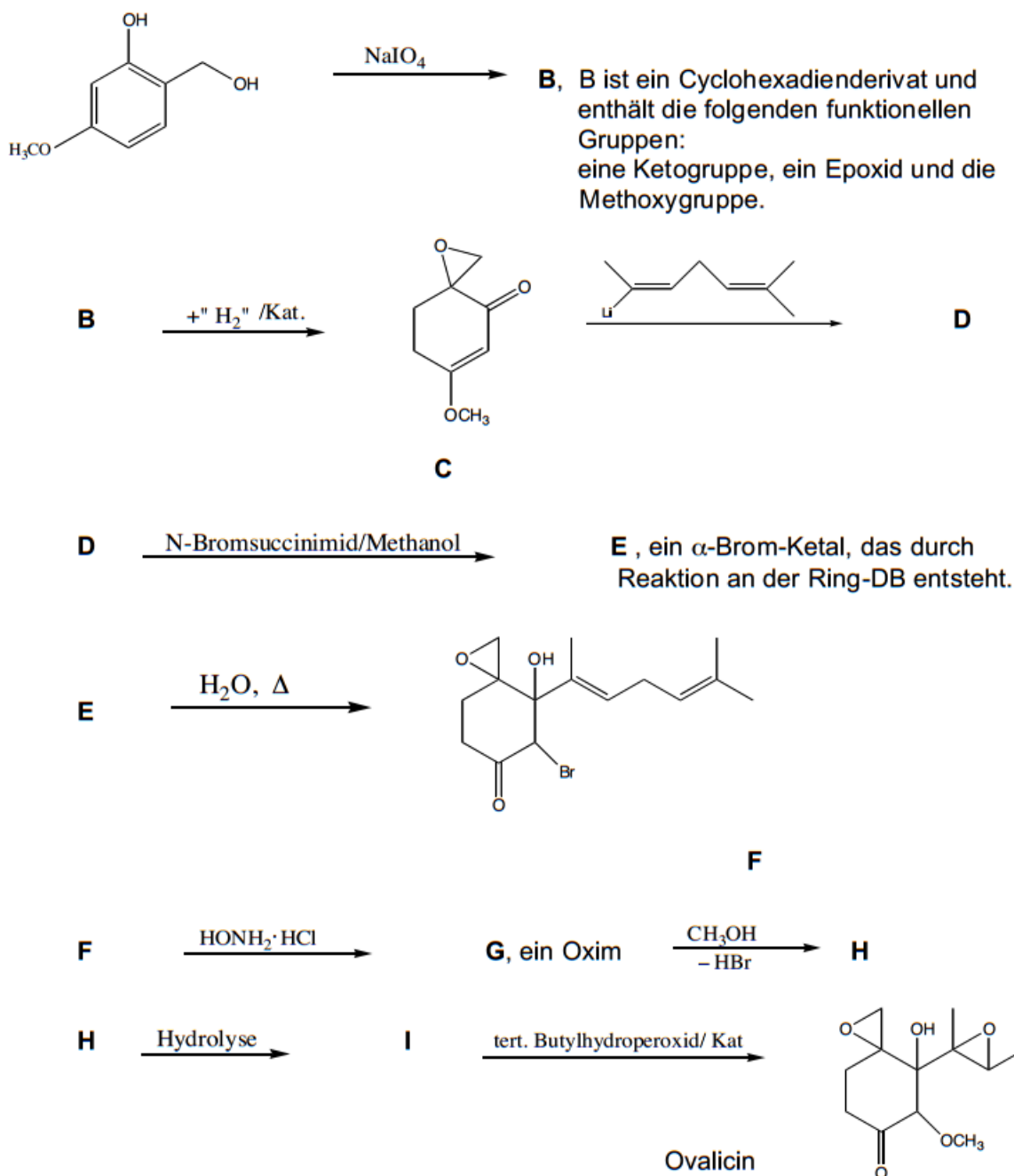
- a) Geben Sie die Strukturformeln für **A**, **B** und **C** an.
- b) Geben Sie die *R*- bzw. *S*-Konfigurationen der chiralen C-Atome in Verbindung **D** an.

AUFGABE 14 - SYNTHESE VON OVALICIN

Ovalicin ist ein Sesquiterpen, das aus Kulturen des Pilzes *Pseudorotium ovalis* Stolk extrahiert werden kann. Es zeigt antibiotische, antitumorale und immunsuppressive Eigenschaften, warum es eingehenden biochemischen Untersuchungen unterzogen wurde. Schon bald nach der Entdeckung der Eigenschaften gab es daher auch verschiedene Ansätze Ovalicin zu synthetisieren. Der folgende Syntheseweg wurde 1984 von Corey (Harvard) entwickelt.



Die Strukturen sind im Folgenden ohne die stereochemischen Details wieder gegeben.



Geben Sie die Strukturformeln (ohne Stereochemie) von **B**, **D**, **E**, **G**, **H** und **I** an.

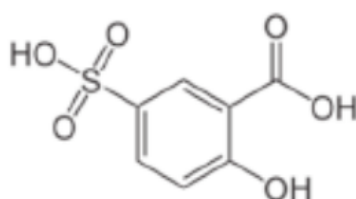
3.3.3 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2014**PROBLEM 1 - VERSCHIEDENE SÄUREN****6 PUNKTE**

- a) Welchen pH-Wert hat Salzsäure mit $c(\text{HCl}) = 0.0200 \text{ mol l}^{-1}$?
- b) Welchen pH-Wert hat Schwefelsäure mit $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ mit $0.0200 \text{ mol l}^{-1}$?
($\text{pK}_S(\text{HSO}_4^-) = 1.92$)

1 l Schwefelsäure ($c = 0.0500 \text{ mol l}^{-1}$) und 1 l Salzsäure ($c = 0.0250 \text{ mol l}^{-1}$) werden gemischt.

- c) Welchen pH-Wert hat die Mischung dieser beiden Säuren?

Sulfosalicylsäure ist eine dreiprotonige Säure, die im 1. Protolyseschritt eine starke Säure ist. Für den 2. und 3. Protolyseschritt sind die pK_S Werte 2.60 bzw. 11.70.



- d) Geben Sie an, welche H-Atome zu welchem Protolyseschritt gehören.

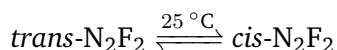
PROBLEM 2 - POLYSTICKSTOFFVERBINDUNGEN**10 PUNKTE**

Polystickstoffverbindungen haben grosse Bedeutung als Materialien mit hoher Energiedichte. Sie sind thermodynamisch instabil. Bei der Zersetzung instabiler Produkte wird eine sehr grosse Menge an Energie frei. Die einzigen bekannten Polystickstoffverbindungen sind N_2 , N_3^- und N_5^+ , die in den Jahren 1772, 1890 und 1999 isoliert wurden, sowie das kürzlich beschriebene cyclische Anion N_5^- .

- a) (i) Zeichnen Sie für N_5^+ die Lewis-Strukturen der drei energetisch bevorzugten Resonanzformeln mit den freien Elektronenpaaren und den formalen Ladungen. Zeichnen Sie die Molekülgestalt von N_5^+ .
- (ii) Zeichnen Sie für das cyclische N_5^- die Lewis-Struktur mindestens zwei der fünf energetisch bevorzugten Resonanzformeln mit den freien Elektronenpaaren und den formalen Ladungen. Zeichnen Sie die Molekülgestalt des cyclischen N_5^- .
- b) $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$, ein weisser ionischer Feststoff, wurde durch die Reaktion von $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ mit Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 in flüssigem HF bei -78°C erhalten. Geben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung an.

Für die Darstellung von $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ benötigt man N_2F_2 , das als *trans*- und als *cis*-Isomer vorkommt, wobei das *trans*-Isomer thermodynamisch weniger stabil ist als das *cis*-Isomer. Die Umwandlung von *trans*- N_2F_2 zu *cis*- N_2F_2 findet unter Überwindung der hohen Energiebarriere von 251 kJ mol^{-1} statt. Die Ausbildung des Gleichgewichts zwischen der *cis*- und der *trans*-Form findet allerdings ohne einen geeigneten Katalysator nur in vernachlässigbarem Ausmass statt.

Wird *trans*-N₂F₂ für 6 Tage bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Behälter gelagert, stellt sich bei Vorhandensein einer kleinen Menge von SbF₅ als Katalysator das thermische Gleichgewicht zwischen der *cis*- und der *trans*-Form ein.



- c) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturen der *trans*- und *cis*-Isomeren von N₂F₂ sowie des N₂F⁺-Ions mit der geometrischen Anordnung, den freien Elektronenpaaren und den formalen Ladungen. Geben Sie die Hybridisierung für jedes Stickstoffatom in N₂F₂ und N₂F⁺ an.

Die Standardbildungsenthalpie von *trans*- und *cis*-N₂F₂ betragen 67.31 bzw. 62.03 kJ mol⁻¹. Die Standardentropien bei 25 °C betragen 262.10 bzw. 266.50 J mol⁻¹ K⁻¹.

- d) Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante für die obige Umwandlung.

Festes [N₅⁺][AsF₆⁻] ist bei Raumtemperatur kaum stabil. Es reagiert mit Wasser explosionsartig unter Bildung von Arsenpentafluorid, Fluorwasserstoff, molekularem Stickstoff und molekularem Sauerstoff.

- e) Schreiben Sie eine abgestimmte Gleichung für die Reaktion von [N₅⁺][AsF₆⁻] und Wasser.

PROBLEM 3 - STRUKTUR VON WÜSTIT

8 PUNKTE

Eisen ist das wichtigste Gebrauchsmetall. Bei der Erzeugung von Roheisen in Hochöfen werden oxidische Eisenerze durch Kohlenstoffmonoxid reduziert. Das benötigte Kohlenstoffmonoxid entsteht u.a. im unteren Teil des Hochofens nach dem so genannten Boudouard Gleichgewicht. Das gebildete Kohlenstoffmonoxid reduziert in der Reduktionszone Eisenoxide, die an dieser Stelle aus Hämatit, Magnetit, hauptsächlich aber aus der nicht-stöchiometrischen Verbindung Wüstit (Fe_xO) bestehen, mit $x < 1$.

Die Struktur des idealen stöchiometrischen Eisen(II)-oxids entspricht der NaCl-Struktur: Kubisch dichteste Packung der O²⁻ Ionen mit Fe²⁺ Ionen in den Oktaederlücken.

- a) Zeichnen Sie diese Struktur und machen Sie eine Oktaederlücke kenntlich.
- b) In dieser Struktur gibt es auch Tetraederlücken. Machen Sie eine Tetraederlücke in der Zeichnung kenntlich und geben Sie an, wie viele solcher Tetraederlücken in einer Elementarzelle existieren.
- c) Eisen(II)oxid kommt unter normalen Bedingungen nicht in reinem Zustand vor. Bei der Reduktion von Eisen(III)-oxid entsteht ein schwarzes Produkt, Wüstit, Fe_xO. Es kristallisiert wie FeO in einem Gitter vom NaCl-Typ. Die Dichte einer Wüstitprobe beträgt $\rho = 5.71 \text{ g cm}^{-3}$, die Seitenlänge der Elementarzelle ist $a = 423.4 \text{ pm}$.
Ermitteln Sie x in Fe_xO.
- d) Den Ladungsausgleich im Wüstit erklärt man sich dadurch, dass nicht nur Fe²⁺, sondern auch Fe³⁺ Ionen vorliegen.
Geben Sie eine Formel des Typs Fe(II)_uFe(III)_vO an, indem Sie u und v berechnen. Falls Sie für x in Aufgabe c) keine Ergebnis bekommen haben, rechnen Sie mit $x = 0.9$.

PROBLEM 4 - TEMPERATURMESSUNG DURCH KINETIK

8 PUNKTE

Zur Temperaturmessung von Erdböden haben Pallmann *et al.* 1940 folgende Methode entwickelt: Mit Saccharose-Lösung bekannter Konzentration $c_S(0)$ gefüllte Glasampullen werden während eines bestimmten Zeitraums τ (typischerweise mehrerer Wochen) im Boden verteilt. Die Saccharose wird dann - je höher die Temperatur, umso rascher - gespalten gemäss der folgenden Reaktion:





Die Geschwindigkeitskonstante k ist bei zwei Temperaturen bekannt:

$k [10^{-3} \text{ d}^{-1}]$	$\theta [^{\circ}\text{C}]$
10.1	25
43.8	35

- Welche Reaktionsordnung hat die Reaktion?
- Formulieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion und zeichnen Sie schematisch den Konzentrationsverlauf von Saccharose und Glucose in die Grafik ein (d = day):



- Wenn k dem Arrhenius-Gesetz folgt, wie gross sind dann der präexponentielle Faktor A und die Aktivierungsenergie E_A ?
- Im Sommer 1939 wurde nach einer Expositionszeit von $\tau = 45 \text{ d}$ ein Konzentrationsverhältnis von $c_S(\tau)/c_S(0) = 0.846$ gemessen. Was ist die dazugehörige Temperatur, und auf was lässt diese Zahl schliessen?

PROBLEM 5 - STRUKTUREN UND SAUERSTOFFSPEZIES

9 PUNKTE

- Barium bildet verschiedenartige Oxide. Als ausgewählte Beispiele lassen sich BaO , BaO_2 sowie $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ nennen.
Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen, die zur Bildung der drei Bariumoxide führen.

Die bei der Bildung eines Ionenkristalls freiwerdende Energie lässt sich mit Hilfe der Kaputinskii-Gleichung abschätzen. In ihrer einfachsten Form lautet diese:

$$\Delta U_{\text{Gitter}} = -107000 \frac{v \cdot |z_+| \cdot |z_-|}{r_+ + r_-}$$

v ist die Gesamtzahl der Ionen in der Summenformel, z_+ und z_- sind die Ladungen der einzelnen Ionen, r_+ und r_- sind die Ionenradien in pm, das Ergebnis hat die Einheit kJ mol^{-1} .

- b) Berechnen Sie mit Hilfe der Kaputinskii Gleichung die molare Gitterenergie von Bariumoxid, Bariumperoxid und Bariumhyperoxid. Die zweiatomigen Ionen werden als kugelförmig angenommen. (Siehe auch die Informationen in c))
- c) Berechnen Sie die bei der Bildung der oben diskutierten Barium-Sauerstoffverbindungen freiwerdende Energie. Welches Oxid sollte nach dieser sehr vereinfachten Abschätzung bevorzugt gebildet werden?

Anion	O^{2-}	O_2^{2-}	O_2^-
$\Delta H_f [kJ mol^{-1}]$	452	553	-43
Ionenradius [pm]	140	173	158

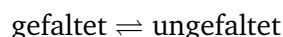
Barium: Atomisierungsenthalpie $\Delta H_{atom} = 180 kJ mol^{-1}$, Ionisierungsenergien $IE_1 = 503 kJ mol^{-1}$ und $IE_2 = 965 kJ mol^{-1}$, Ionenradius $Ba^{2+} = 135 pm$.

- d) Eine weitere diatomare Sauerstoffspezies ist das Dioxygenyl-Kation O_2^+ . Skizzieren Sie die qualitativen MO-Diagramme des Dioxygenyl Kations, von Disauerstoff, des Hyperoxid-Anions (O_2^-) sowie des Peroxid Dianions und bestimmen Sie die jeweilige Bindungsordnung, Welches Verhalten erwarten Sie jeweils im Magnetfeld?

PROBLEM 6 - GLEICHGEWICHT VON GEFALTETEN UND UNGEFALTETEN PROTEINEN

12 PUNKTE

Der Übergang gefaltet - ungefaltet kann für viele kleine Proteine durch das folgende Gleichgewicht beschrieben werden:



Man darf annehmen, dass die Protein-Faltungsreaktion in einem Schritt erfolgt. Folgende Feststellungen lassen sich machen:

- Die Lage des Gleichgewichts ändert sich mit der Temperatur.
- Die Schmelztemperatur ist als die Temperatur definiert, bei der die Hälfte der Moleküle gefaltet und die Hälfte ungefaltet vorliegt.

Das Verhältnis von gefalteten und ungefalteten Proteinen lässt sich mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie bestimmen. Die Intensität des Fluoreszenzsignals bei einer Wellenlänge von 356 nm einer $1 \mu M$ Probe des Proteins Chymotrypsin Inhibitor 2 (CI2) wurde als Funktion der Temperatur im Bereich von $58^\circ C$ bis $66^\circ C$ gemessen.

Temperatur [$^\circ C$]	58	60	62	64	66
Fluoreszenz Intensität (willkürliche Einheiten)	27	30	34	37	40

Eine $1.0 \mu M$ Probe, in der alle Proteine gefaltet sind, liefert ein Fluoreszenzsignal von 21 Einheiten bei 356 nm. Eine $1.0 \mu M$ Probe, in der alle Proteinmoleküle ungefaltet sind, gibt ein Fluoreszenzsignal von 43 Einheiten. In einer Mischung aus gefalteten und ungefalteten Molekülen verhalten sich die Fluoreszenzintensitäten additiv.

- a) Man kann annehmen, dass die Fluoreszenzintensität jeder Spezies direkt proportional zu seiner Konzentration ist. Berechnen Sie den Anteil x der ungefalteten Moleküle bei der jeweiligen Temperatur.
- b) Geben Sie mit Hilfe von x einen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K an und berechnen Sie damit den Wert von K bei jeder Temperatur.

- c) Schätzen Sie den Wert für die Schmelztemperatur dieses Proteins ab (auf 1 °C genau).
- d) Angenommen die Werte für ΔH° und ΔS° für die Entfaltungsreaktion sind im Temperaturbereich konstant, dann gilt

$$\ln(K) = \frac{-\Delta H^\circ}{R \cdot T} + C \quad \text{wobei } C \text{ eine Konstante ist}$$

Zeichnen Sie einen geeigneten Graph und bestimmen Sie daraus die Werte für ΔH° und ΔS° für die Entfaltungsreaktion.

- e) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Entfaltungsreaktion bei 25 °C.

PROBLEM 7 - ELEKTROCHEMIE MIT SILBERHALOGENIDEN

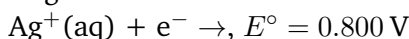
9 PUNKTE

Um das Löslichkeitsprodukt von Silberbromid zu bestimmen wurde der folgende Versuch durchgeführt:

In einem Becherglas wurden 20.0ml Kaliumbromidlösung ($c = 0.010 \text{ mol l}^{-1}$) und 20.0ml Silbernitratlösung ($c = 0.010 \text{ mol l}^{-1}$) gemischt. Eine Kalomel-Referenzelektrode als Anode und eine Ionen-selektive Silberelektrode wurden in das Becherglas getaucht. Zwischen den Elektroden wurde ein Potenzial von 0.199 V gemessen.

- a) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberbromid ausgehend von dem oben gemessenen Potenzial.

Angaben:



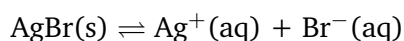
Kalomel-Referenzelektrode, $E = 0.241 \text{ V}$

$$K_L(\text{AgCl}) = 1.6 \cdot 10^{-10}$$

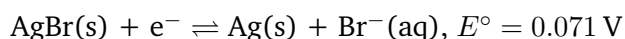
$$K_L(\text{AgI}) = 8.12 \cdot 10^{-17}$$

$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-)$ in der gesättigten Silberbromid-Lösung

- b) Berechnen Sie ΔG° für die Reaktion



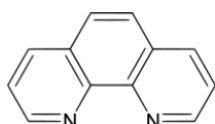
unter Verwendung von



PROBLEM 8 - MAGNETISMUS IN KOMPLEXEN

11 PUNKTE

Die Reaktion von FeCl_2 mit Phenanthrolin (phen) und zwei Äquivalenten $\text{K}(\text{NCS})$ ergibt den oktaedrischen Eisen(II) Komplex $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (**A**). Bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff hat **A** ein magnetisches Moment von $0.0 \mu_B$ (μ_B = Bohrschen Magneton), bei Raumtemperatur jedoch eines von 4.9.



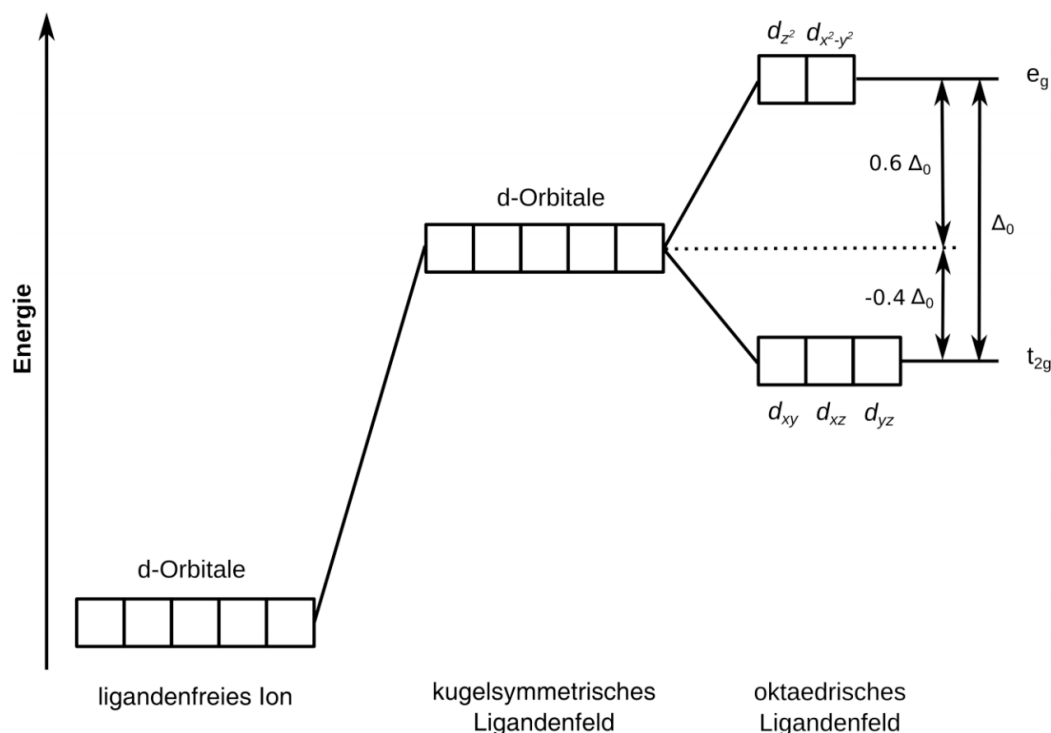
Phenanthrolin
(phen)



Kurzform von phen

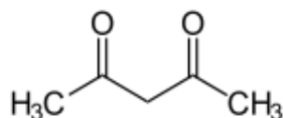
Das effektive magnetische Moment, μ_{eff} , für einen Komplex mit ungepaarten Elektronen wird durch die Gleichung $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n \cdot (n + 2)} \cdot \mu_B$ beschrieben.

- a) Zeichnen Sie die möglichen Resonanzformeln des NCS-Ions auf. Wie wirkt sich das auf die Bindung des Ions zum Zentralatom aus?
- b) Zeichnen Sie mindestens 4 mögliche Isomere von **A**.
- c) Bestimmen Sie die Anzahl Valenzelektronen in den *d*-Orbitalen von **A**.
- d) Die folgende Abbildung gibt die Aufspaltung der *d*-Orbitale in einem oktaedrischen Ligandenfeld wieder. Zeichnen Sie die Besetzung der *d*-Orbitale in dem oktaedrischen Komplex für die beiden magnetischen Zustände von **A**. Hinweis: Berechnen Sie die Anzahl *n* der ungepaarten Elektronen.



- e) Wie kommt es zu den unterschiedlichen magnetischen Zuständen?

Unten abgebildet ist der Ligand Hacac (**B**, $C_5H_8O_2$). Behandelt man **B** mit NH_3 , so entsteht das Anion $acac^-$ (**C**), dessen C-O Bindungslängen länger sind als diejenigen in **B** und dessen 1H -NMR Spektrum nur zwei Peaks aufweist.



- f) Zeichnen Sie das Acac-Anion und bestimmen Sie eine Resonanzstruktur um den Unterschied in den C-O Bindungslängen von **B** und **C** zu erklären.

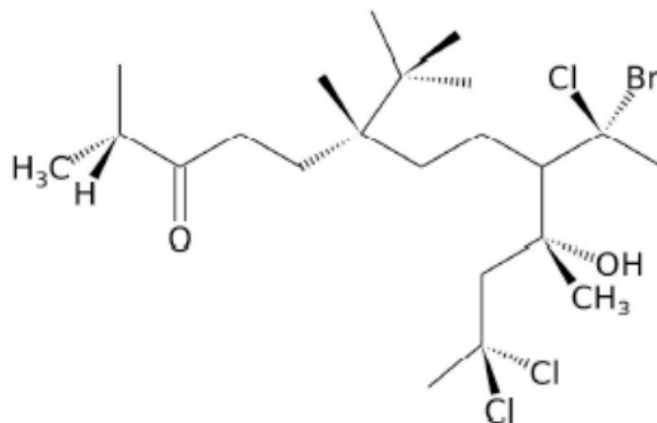
Zugabe von drei Äquivalenten des $acac^-$ -Ions zu einer wässrigen Lösung von $FeCl_3$ ergibt einen leuchtend-roten oktaedrischen Komplex (**D**) der Zusammensetzung $C_{15}H_{21}O_6Fe$ mit einem effektiven magnetischen Moment von $5.9 \mu_B$.

- g) Erklären Sie das magnetische Moment von $5.9 \mu_B$.

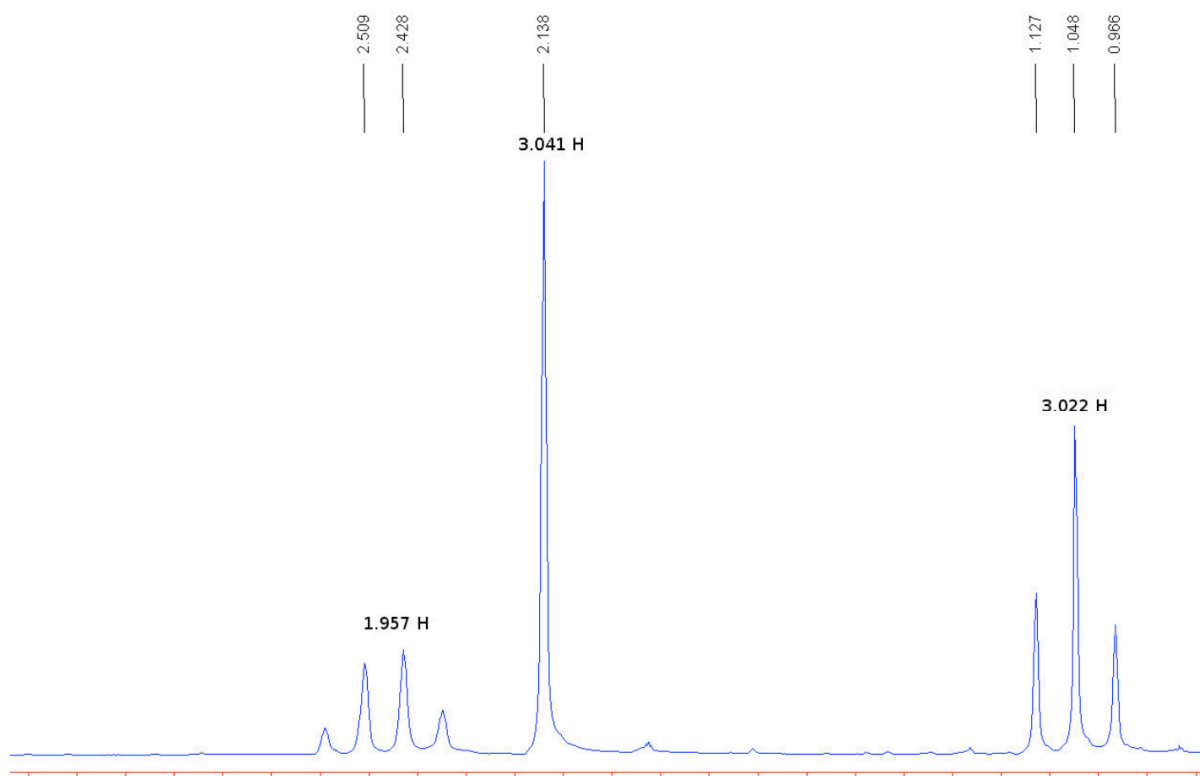
PROBLEM 9 - ORGANIK UND ANALYSE

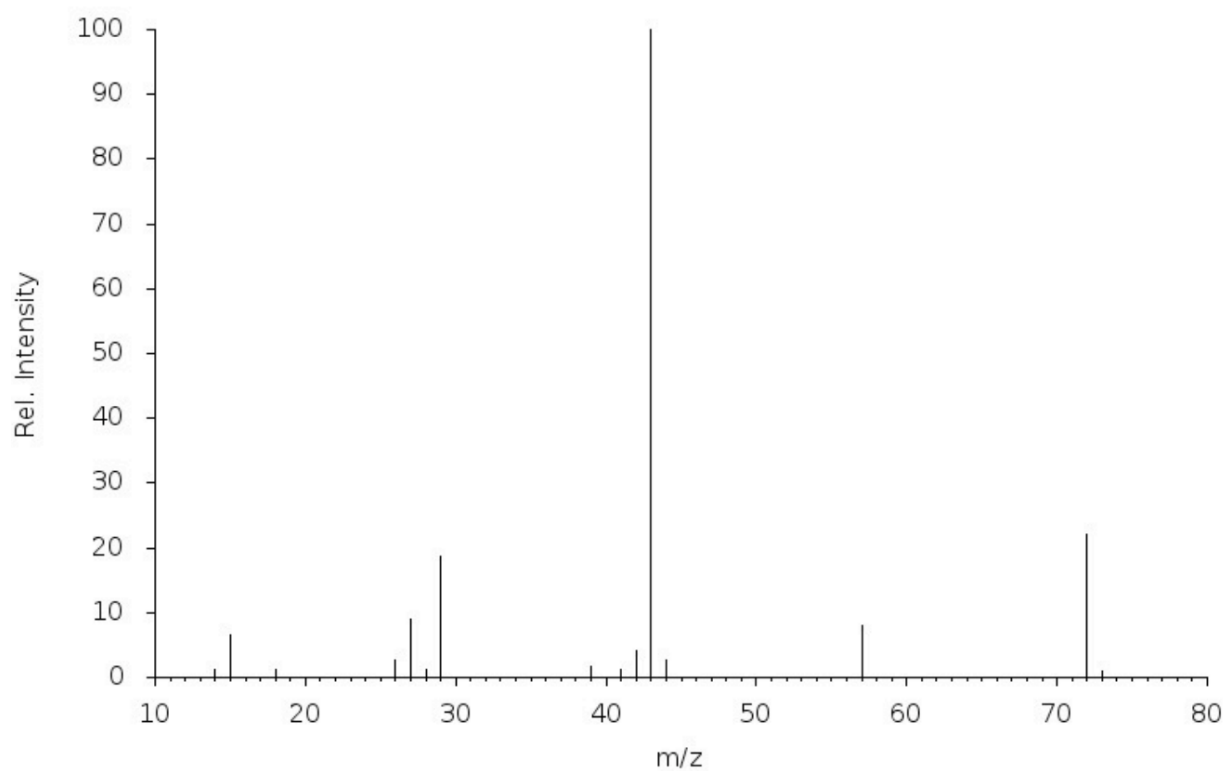
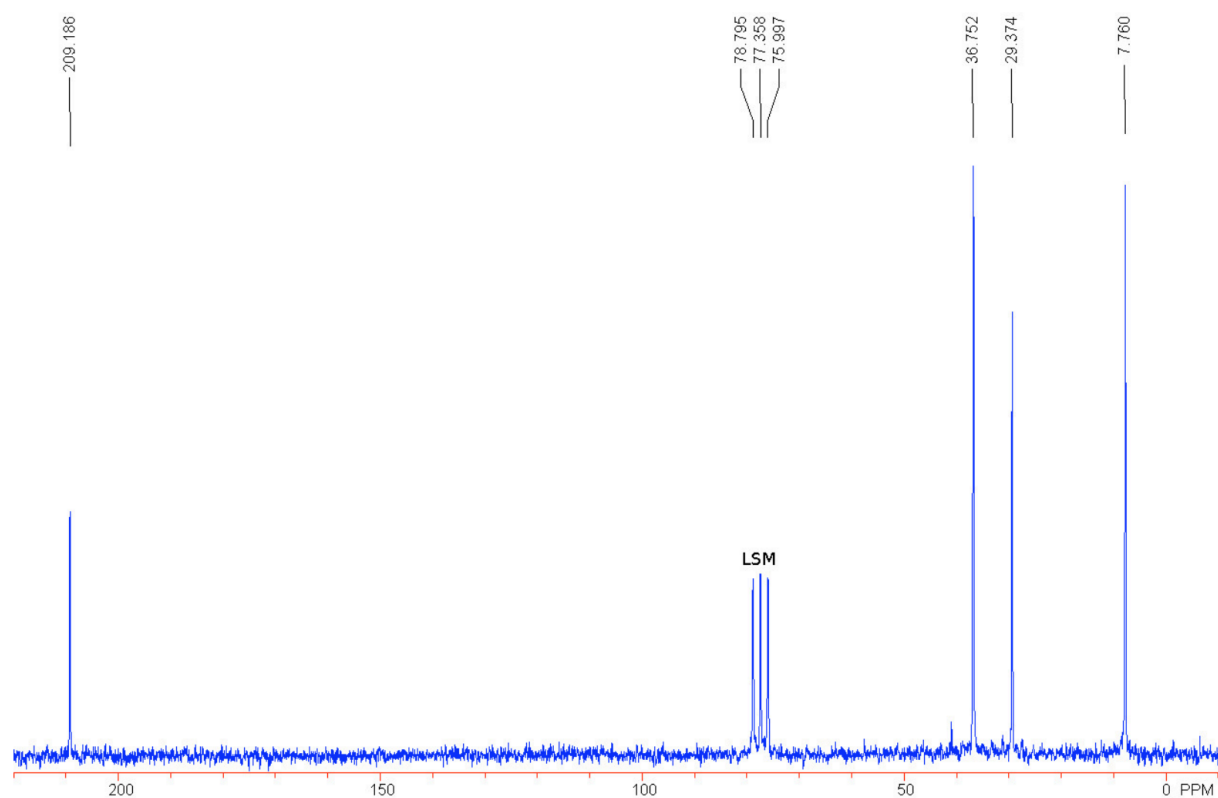
7 PUNKTE

- a) (i) Markieren Sie alle Chiralitätszentren in der folgenden Verbindung und geben Sie, sofern möglich, den Drehsinn an.



- (ii) Wie viele Stereoisomere sind möglich?
- b) (i) Folgende drei Spektren (ein ^1H -NMR, ein ^{13}C -NMR und ein Massenspektrum) eines Sauerstoffhaltenden Moleküls sind gegeben. Finden Sie heraus, um welches Molekül es sich handelt.
- (ii) Erklären sie das Zustandekommen des Peaks bei 43 im Massenspektrum.





PROBLEM 10 - EPOXID-HARZE

20 PUNKTE

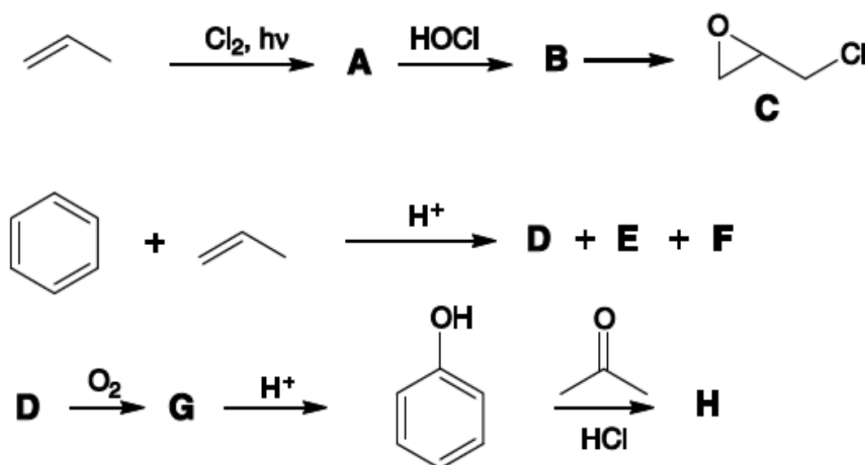
Die Synthese von Epoxidharzen ist ein weltweites Millardengeschäft. Epoxid-Harze sind hochwertige Klebemittel, die durch die Reaktion eines **Bis-Epoxids** mit einem Diamin hergestellt werden. Epoxide sind sehr reaktionsfähige Moleküle mit der funktionellen Einheit eines cyclischen Dreiringethers:



Epoxide lassen sich aus Alkenen über Halogenhydrine mit Hilfe einer Base oder aus Alkenen und Peroxobenzoesäure herstellen. Sie sind sehr reaktionsfähig und reagieren unter Ringöffnung säuren- oder basenkatalysiert leicht mit Nucleophilen wie Alkoholen, Aminen u.a.

- a) i) Warum sind Epoxide so reaktionsfähig?
 ii) Geben Sie die Reaktion des einfachsten Epoxids mit Ethanol mit den Strukturformeln an.
 iii) Geben Sie den Mechanismus an, wie aus dem Chlorhydrin (1-Chlor-propan-2-ol) ein Epoxid entsteht. Welches Reagenz benötigen Sie dafür?

Das **Bis-Epoxid** wird durch Reaktion von **H** und dem Epichlorhydrin **C** hergestellt. **C** und **H** können nach dem folgenden Reaktionsschema synthetisiert werden:



Die Synthese des Epichlorhydrins **C** beginnt mit der Reaktion von Propen und Chlor in der Gegenwart von Licht.

- b) Zeichnen die Strukturformeln von **A** und **B**.

Die Synthese von **H** beginnt mit der Reaktion von Benzen mit Propen in Gegenwart eines sauren Katalysators und ergibt **D** als Hauptprodukt und **E** und **F** als Nebenprodukte.

- c) Zeichnen Sie die Strukturformeln von **D**, **E** und **F** mit Hilfe der folgenden Daten:

D:	C 89.94%	H 10.06%	6 Signale im ^{13}C Spektrum
E:	C 88.82%	H 11.18%	4 Signale im ^{13}C Spektrum
F:	C 88.82%	H 11.18%	5 Signale im ^{13}C Spektrum

D hat eine molare Masse von 120 g mol^{-1} , **E** und **F** eine von 162 g mol^{-1} .

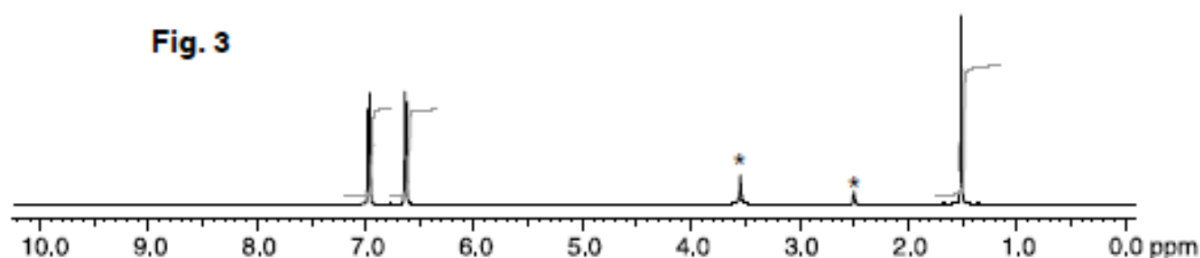
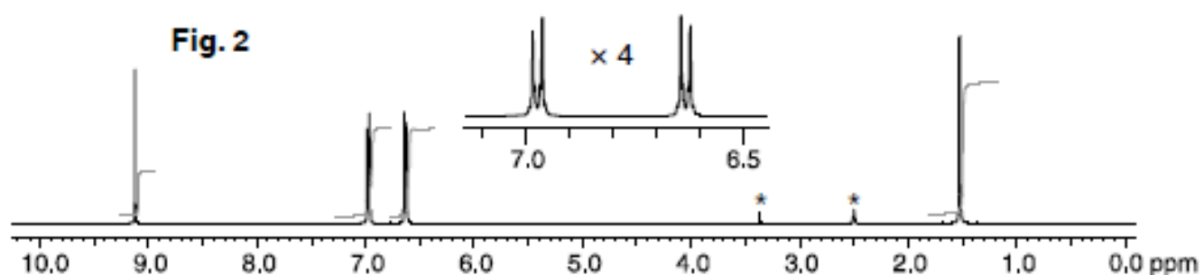
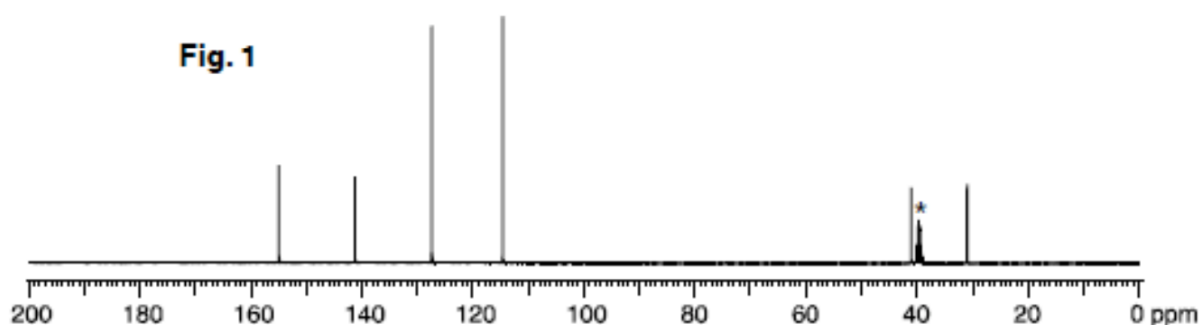
Wenn man Sauerstoff durch eine heisse Lösung von **D** leitet, bildet sich **G**, aus dem in Gegenwart von Säuren Phenol und Aceton entstehen.

Verbindung **G** färbt weisses Iod-Stärke Papier dunkelblau. **G** hat 6 Signale im ^{13}C -NMR Spektrum und die folgenden Signale im ^1H -NMR Spektrum: δ 7.78 (1H,s), 7.45-7.22 (5H,m), 1.56 (6H,s); Zugabe von D_2O bringt das Signal bei $\delta = 7.78$ zum Verschwinden.

d) Zeichnen Sie die Strukturformel von **G**.

Phenol und Aceton reagieren in Gegenwart von HCl zu Verbindung **H**, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Das ^{13}C -Spektrum von **H** ist in Fig. 1 abgebildet. Das ^1H -NMR Spektrum ist in Fig. 2 zusammen mit einer vierfachen Vergrösserung der Region 6.5-7.1 ppm dargestellt.

Das ^1H -NMR Spektrum nach Zugabe eines Tropfens D_2O ist in Fig. 3 abgebildet. Durch das Lösungsmittel verursachte Peaks sind mit einem Sternchen gekennzeichnet.



e) Zeichnen Sie die Strukturformel von **H**.

f) Zeichnen Sie eine Resonanz-Struktur von Phenol, die die regioselektive Bildung von **H** erklärt.

g) Behandelt man **H** mit einem grossen Überschuss an **C** und Base, so entsteht das monomere Bis-Epoxid **M**. **M** enthält keine Chloratome oder OH-Gruppen.

Zeichnen Sie die Strukturformel von **M**.

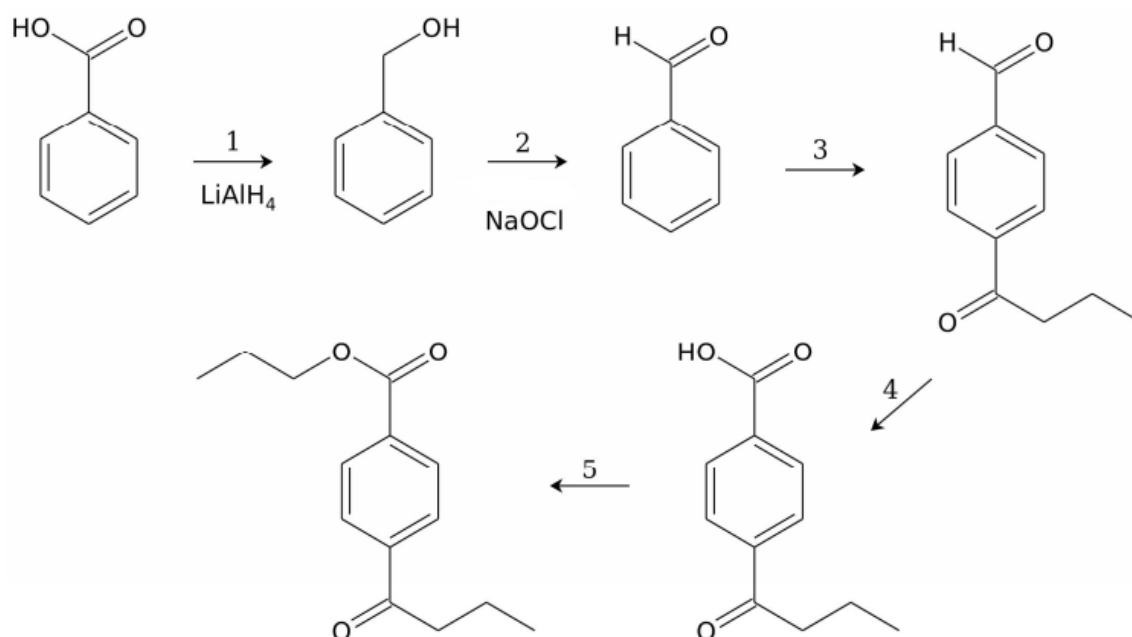
Das polymere Epoxidharz **O** entsteht dann in einem letzten Schritt durch Umsetzung des Bis-Epoxids **M** mit Ethan-1,2-diamin.

h) Zeichnen Sie die Wiederholungseinheit des polymeren Epoxidharzes **O**.

PROBLEM 11 - ORGANISCHE SYNTHESE

9 PUNKTE

Folgender Syntheseweg sei gegeben:

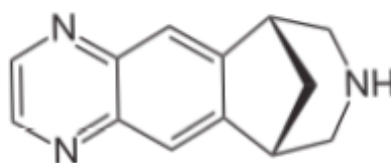


- Gib für jede Reaktion an, um was für einen Reaktionstyp es sich handelt.
- Schlage Reagenzien für die Reaktionen 3-5 vor.

PROBLEM 12 - SYNTHESE VON VARENICLIN

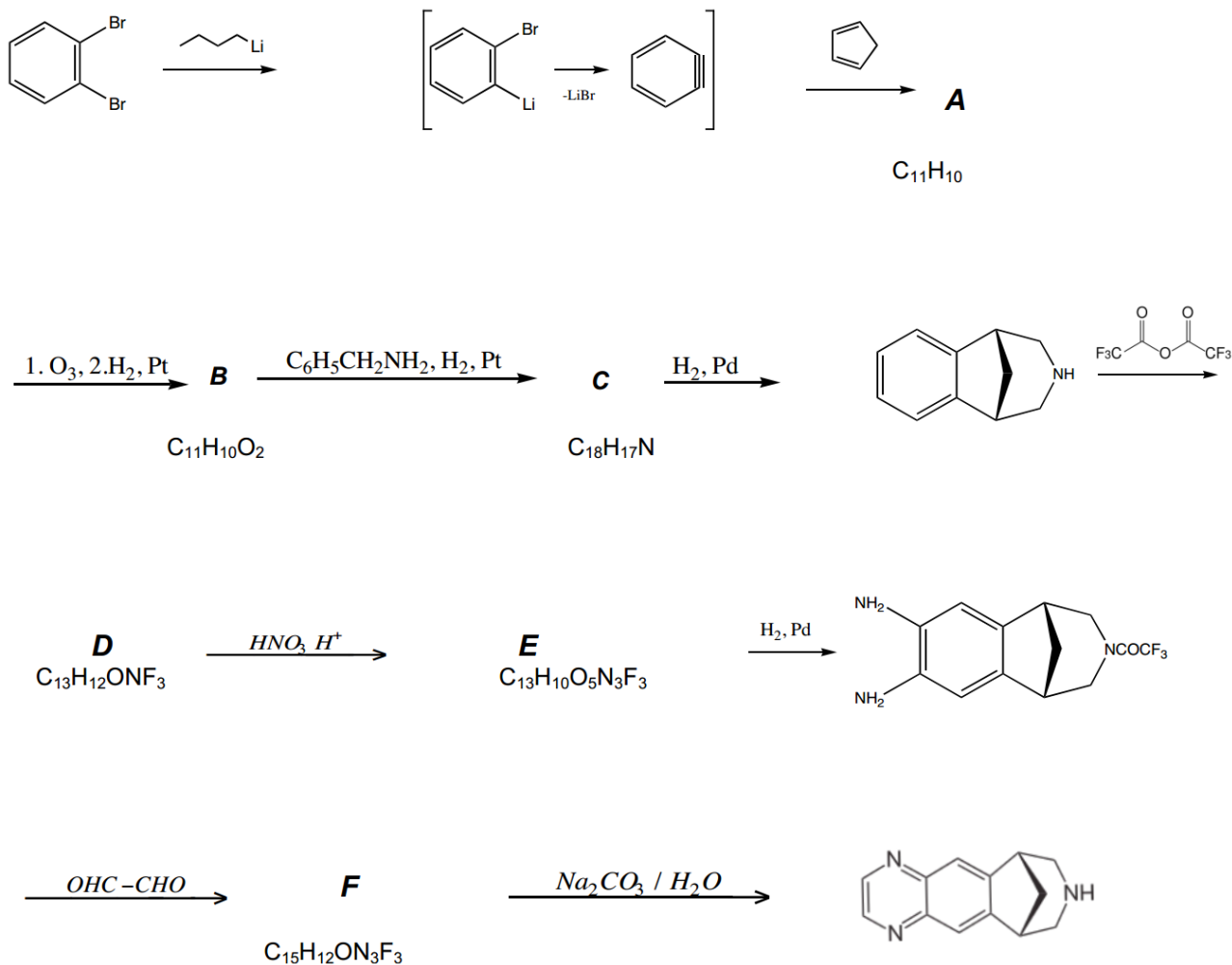
14 PUNKTE

Vareniclin ist ein Arzneistoff, der zur Raucherentwöhnung angewendet wird. Seine Wirkung entfaltet dieser Wirkstoff an den Rezeptoren des Nikotins (Nikotin-Rezeptoren). Vareniclin ist ein Partial-Agonist an Nikotinrezeptoren. Als Partial Agonist stimuliert es einerseits den Rezeptor teilweise, wodurch die Entzugssymptome der Raucherentwöhnung minimiert werden, und andererseits hemmt es die Effekte extern zugefügten Nikotins, womit zusätzliches Rauchen wirkungslos würde.



Vareniclin

Synthese von Vareniclin:



- Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A**, **B**, **C**, **D**, **E** und **F**.
- Wie heisst die Reaktion, die zur Herstellung von **A** mit Hilfe von Cyclopentadien führt?
- Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei der Herstellung von **E** aus **D**.
- Enthält Vareniclin ein optisch aktives C-Atom? Wenn ja, markieren Sie es mit einem Sternchen.

3.3.4 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2013**PROBLEM 1 - LEWISSTRUKTUREN****13 PUNKTE****PROBLEM 1.1**

Die Moleküle SiF_4 , SF_4 und XeF_4 haben eine Summenformel des Typs AF_4 , allerdings weisen sie unterschiedliche geometrische Strukturen auf. Geben Sie die dreidimensionale Form der drei Moleküle an und erklären Sie, wieso die Strukturen unterschiedlich sind.

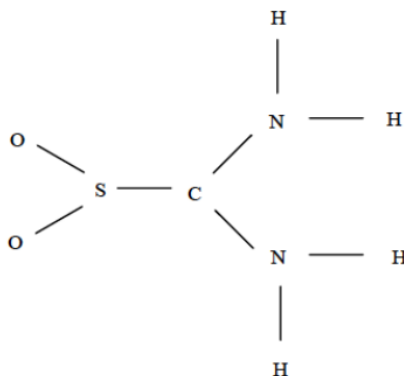
PROBLEM 1.2

Schwefeltetrafluorid reagiert langsam mit O_2 , dabei wird Schwefeltetrafluoridmonoxid OSF_4 gebildet.

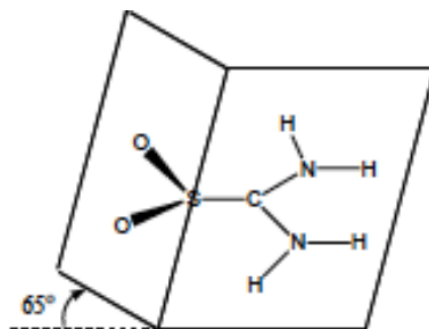
- Geben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung an.
- Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel von OSF_4 , bei der die Formalladung aller Atome Null ist.
- Bestimmen Sie die VSEPR-Struktur von OSF_4 und zeichnen Sie aufgrund dieser zwei mögliche Strukturen für OSF_4 .
- Welche der beiden Strukturen von Teil c) ist wahrscheinlicher? Erklären Sie.

PROBLEM 1.3

Thioharnstoff-S,S-dioxid, $\text{O}_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ hat die folgende Skelettformel.



- Zeichnen Sie die Lewisstrukturformel von Thioharnstoff-S,S-dioxid, so dass die Formalladung aller Atome Null ist.
- Geben Sie Geometrie Ihrer Lewisstruktur aus Teil a) um den Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff basierend auf dem VSEPR-Model an. Wählen Sie Ihre Antwort von den folgenden Möglichkeiten.
1) Trigonal pyramidal 2) Trigonal planar 3) T-Form
- Die Molekülstruktur eines Feststoffes wird normalerweise mit Röntgenstrahl-Diffraktions-Analyse (XRD) bestimmt. Die Struktur von Thioharnstoff-S,S-dioxid, die mit XRD bestimmt wurde, sehen Sie unten:

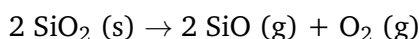


Alle N und H Atome sind koplanar mit den S und C Atomen. Der Öffnungswinkel zwischen der OSO Ebene und der SC(NH)₂ Ebene beträgt 65°. Zeichnen Sie die Lewisstruktur und ihre Resonanzform, welche mit der gefundenen Geometrie übereinstimmen.

PROBLEM 2 - SILICIUMMONOXID

10 PUNKTE

Siliciumdioxid (SiO₂) ist das häufigste Mineral in der Erdkruste. Wenn es im Hochvakuum hoch erhitzt wird (> 1000 °C), zersetzt es sich zu gasförmigen Siliciummonooxid (SiO) und Sauerstoff nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Bei einer Temperatur von 1300 °C beträgt die Gleichgewichtskonstante K_p dieser Reaktion $K_p = 3.9 \cdot 10^{-24} \text{ bar}^3$.

- a) Berechnen Sie den Partialdruck von SiO im Gleichgewicht, wenn SiO₂ auf 1300 °C im Hochvakuum erhitzt wird. Geben Sie das Resultat in bar an!

Die thermodynamischen Daten von SiO₂ (s), SiO (g) und O₂ (g) bei 800 °C sind in der folgenden Tabelle angegeben:

$T [^\circ\text{C}]$	SiO ₂ (s)		SiO (g)		O ₂ (g)	
	ΔH_f [kJ mol ⁻¹]	S [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔH_f [kJ mol ⁻¹]	S [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔH_f [kJ mol ⁻¹]	S [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
800	-860.3	122.1	-74.3	253.8	25.2	246.1

(Die Angaben beziehen sich auf einen Standarddruck p° von 1 bar)

- b) Wieso ist die angegebene Bildungsenthalpie ΔH_f für Sauerstoff nicht Null, obwohl Sauerstoff ein chemisches Element ist?
- c) Berechnen Sie ΔH_R , ΔS_R und ΔG_R für die Reaktion bei 800 °C. Ist die Reaktion exotherm oder endotherm?
- d) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p in der Einheit bar³ für die Reaktion bei 800 °C.

PROBLEM 3 - REDOX-REAKTIONEN

15 PUNKTE

(Nehmen Sie für dieses Problem Standardbedingungen von $p^\circ = 1 \text{ bar}$ und $T = 298 \text{ K}$ an)

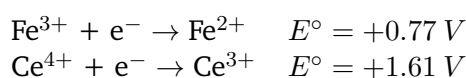
Wenn man den Eisengehalt einer Lösung, welche sowohl Fe³⁺ als auch Fe²⁺ enthält, bestimmen will, muss man alles Eisen entweder in Fe³⁺ oder Fe²⁺ umwandeln. In der folgenden Tabelle sind einige Redoxpaare mit ihren Redoxpotentialen angegeben.

		E° / V
Fe^{3+}	Fe^{2+}	+0.77
Fe^{2+}	Fe	-0.41
I_2	2I^-	+0.54
$\text{SO}_4^{2-} (\text{H}^+)$	H_2SO_3	+0.20
Sn^{4+}	Sn^{2+}	+0.15
Zn^{2+}	Zn	-0.76

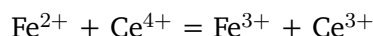
- a) Welche der oben genannten Redoxpaare können bei Standardbedingungen Fe^{3+} nur zu Fe^{2+} umwandeln?

Schreiben Sie die ausgeglichen Reaktionsgleichungen hin. Berechnen Sie für eine mögliche Reaktion die Gleichgewichtskonstante.

Betrachten Sie die folgende Redoxreaktion:



- b) Berechnen sie K_c für die Reaktion



Die potentiometrische Titration spielt eine wichtige Rolle in der analytischen Chemie. Eine Lösung von $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ wurde mit einer $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$ Lösung titriert.

- c) Berechnen Sie das Verhältnis $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ am Äquivalenzpunkt.
Tipp: Beachten Sie, dass am Äquivalenzpunkt die zugegebene Menge Ce^{4+} gleich gross ist wie die anfängliche Menge Fe^{2+} .
- d) Berechnen Sie das Potential der Lösung am Äquivalenzpunkt in dem Sie z.B. die Nernst-Gleichung verwenden.

Wenn man für die Endpunktbestimmung den Redox-Indikator (In) mit $E^\circ = \text{Potential der Lösung am Äquivalenzpunkt}$ verwendet, gibt es keine Problem mit der Endpunktbestimmung. Allerdings wird der Indikator $\text{In}_{\text{ox}} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{In}_{\text{red}}$, $E^\circ = 0.80 \text{ V}$ verwendet, bei dem der Farbumschlag bei $c(\text{In}_{\text{ox}})/c(\text{In}_{\text{red}}) = 10/1$ stattfinden.

- e) Berechnen Sie das Verhältnis $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$, wenn der Indikator (In) die Farbe ändert, d.h. bei $c(\text{In}_{\text{ox}})/c(\text{In}_{\text{red}}) = 10/1$.
Der relative Fehler der Titration ist durch $\Delta = c(\text{Fe}^{2+}) / (c(\text{Fe}^{3+}) + c(\text{Fe}^{2+})) \cdot 100\%$ gegeben.
Berechnen Sie Δ !

PROBLEM 4 - LAMBERT-BEER-GESETZ

(Dieses Problem besteht aus zwei unabhängigen Teilen)

I) SCHWACHE ORGANISCHE SÄURE

Je eine Lösung einer schwachen organischen einprotonigen Säure HX ($c_0 = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) wird in eine Pufferlösung ($\text{pH} = 9.20$), $1 \text{ M HCl}_{(\text{aq})}$ und $1 \text{ M NaOH}_{(\text{aq})}$ gegeben. Die Absorption dieser Lösungen wird jeweils bei 285 nm gemessen.

Lösung	Absorption ($\lambda = 285 \text{ nm}$)
Puffer ($\text{pH} = 9.20$)	0.373
$1 \text{ M HCl}_{(\text{aq})}$	0.309
$1 \text{ M NaOH}_{(\text{aq})}$	0.501

Beachten Sie, dass die Absorption eine additive Grösse ist, d.h. das Lambert-Beer-Gesetz kann in diesem Fall wie folgt ausgedrückt werden

$$A = \sum \epsilon_i \cdot c_i \cdot L$$

Somit tragen alle Spezies, die bei dieser Wellenlänge absorbieren (die Säure und ihre konjugierte Base) zur Absorption bei.

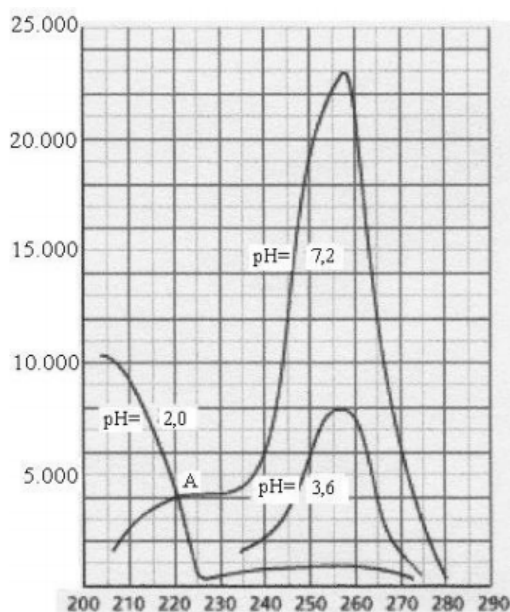
- a) Berechnen Sie die Dissoziationskonstante (pK) der Säure.

II) BARBITURSÄURE

Barbitursäure ist eine schwache, einprotonige organische Säure mit einem $pK_a \approx 4$. In diesem Problem soll der genaue Wert der Säurekonstante mittels UV/Vis-Spektroskopie abgeschätzt werden.

Drei Lösungen Barbitursäure (gleiche Anfangskonzentration c_{tot}) werden in Pufferlösungen mit pH = 2.0, pH = 3.6 und pH = 7.2 gelöst.

Die Absorption der drei Lösungen wurde dann zwischen 200 und 290 nm gemessen. Diese Absorption wurde jeweils durch L und die totale(nominale) Konzentration der Säure dividiert. Dabei wurde nicht berücksichtigt, dass die Säure eventuell teilweise oder komplett neutralisiert sein könnte. Das Resultat wird „Extinktionskoeffizient“ (Dimension: $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) genannt und wird in der folgenden Abbildung als Graphik gegen die Wellenlänge dargestellt.



- b) Lesen Sie die Werte bei ca. 257 nm aus und berechnen Sie daraus die Säurekonstante (pK_a) von Barbitursäure. Beachten Sie dabei, dass die Absorption eine additive Grösse ist, in dieser Abbildung aber nur der „Extinktionskoeffizient“ abgebildet ist.

PROBLEM 5 - PHOTOELEKTRONEN

11 PUNKTE

Wenn ein Atom X Strahlung mit einer Photoenergie grösser als seine Ionisationsenergie absorbiert, wird das Atom ionisiert und ein Ion X^+ sowie ein Elektron (Photoelektron genannt) entstehen. In diesem Fall, bleibt die Energie erhalten wie in Abbildung 1 gezeigt wird, d.h.:

$$\text{Photonenergie } (h\nu) = \text{Ionisationsenergie (IE) von X} + \text{Kinetische Energie des Photoelektrons}$$

Andererseits, wenn eine Molekül, z.B. H_2 , kurzwelliges Licht absorbiert, kann ein Teil der kinetischen Energie dazu verwendet werden, ein vibratorisch angeregtes Molekül H_2^+ zu erzeugen.

$$\text{Photoenergie } (h\nu) = \text{IE} + \text{kinetische Energie (Translation)} + \Delta E_{\text{vib}}^+$$

ΔE_{vib}^+ ist derjenige Energieanteil, der für die Schwingungsanregung des Ions auszubringen ist.

Je nach vibratorischem Anregungsniveau des H_2^+ Ions hat das von H_2 emittierte Photoelektron also mehr oder weniger Energie für die Translationsbewegung. Dies ist in dem Spektrum in Abbildung 3.3.4 dargestellt, in dem H_2 im tiefsten vibratorischen Zustand ($\nu = 0$) mit monochromatischem Licht von 21.2 eV angeregt wird. Kein Elektron hatte eine kinetische Energie über 6.0 eV (1 eV entspricht einer Energie von $1.6 \cdot 10^{-19}$ J).

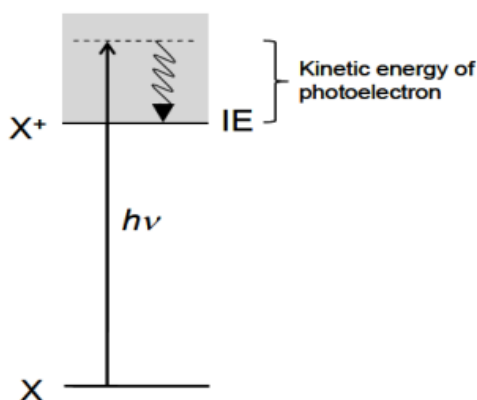


Abbildung 1: Schematisches Diagramm der Photoelektronen-Spektroskopie

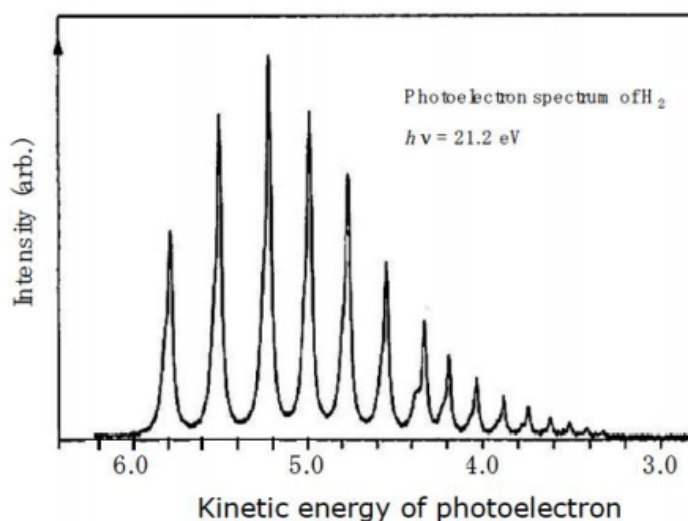


Abbildung 2: Photoelektronen-Spektrum von H_2

- Bestimmen Sie mit Hilfe der Abbildung 3.3.4 die Energiedifferenz ΔE_A (in eV) zwischen H_2 ($\nu = 0$) und H_2^+ ($\nu_{\text{ion}} = 0$). ν und ν_{ion} bezeichnen die vibratorischen Quantenzahlen von H_2 beziehungsweise H_2^+ .
- Bestimmen Sie die Energiedifferenz ΔE_B (in eV) zwischen H_2^+ ($\nu_{\text{ion}} = 0$) und H_2^+ ($\nu_{\text{ion}} = 3$) auf eine Dezimalstelle genau.

Die elektronischen Energielevel E_n^H eines Wasserstoffatoms werden durch die folgende Gleichung gegeben:

$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2}$$

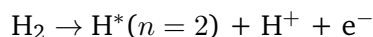
dabei ist n die Hauptquantenzahl und Ry ist eine Konstante mit der Dimension Energie.

Die Energiedifferenz zwischen den Energiezuständen $n = 1$ und $n = 2$ eines Wasserstoffatoms beträgt 10.2 eV.

- Berechnen Sie die Ionisationsenergie E_C (in eV) des Wasserstoffatoms auf eine Dezimalstelle genau.

Die Energiebarriere für die Erzeugung von zwei elektronisch angeregten Wasserstoffatomen H^* ($n = 2$) aus H_2 ($\nu = 0$) wurde in einem Experiment bestimmt. Sie beträgt 24.9 eV.

- d) Bestimmen Sie die Bindungsenergie E_D (in eV) von H_2 auf eine Dezimalstelle genau.
- e) Nehmen Sie einen Energiekreislauf an und berechnen Sie daraus die Bindungsenergie E_E von H_2^+ auf eine Dezimalstelle genau.
- f) Berechnen Sie die Energie für die folgende Reaktion (Dissoziation und Ionisation) auf eine Dezimalstelle genau.



Wenn Sie keine Werte für E_C und E_D berechnet haben, verwenden Sie 15.0 eV beziehungsweise 5.0 eV.

PROBLEM 6 - KUPFERSULFAT**15 PUNKE**

Kupfer(II) bevorzugt in Komplexen die Koordinationszahlen 4 und 6. Die Aufspaltung der fünf entarteten d-Orbitale wird durch die Liganden-Feld-Theorie beschrieben und wird hier kurz für einen tetraedrischen Komplex beschrieben.

Der Energielevel der fünf entarteten d-Orbitale in einem sphärischen Feld, welches durch die Liganden erzeugt wird, wird Schwerpunktlinie (engl: bary center) genannt. In einem tetraedrischen Komplex liegen die drei t_2 -Orbitale im Vergleich zur Schwerpunktlinie energetisch höher und die zwei e -Orbitale energetisch tiefer. Die Energielücke zwischen diesen beiden Levels wird Δ_t genannt, wobei t für tetraedrisch steht.

Da sich die Gesamtenergie durch das Aufspalten nicht verändern darf, werden die drei t_2 -Orbitale um $2/5 \Delta_t$ relativ zur Schwerpunktlinie destabilisiert und die beiden e -Orbitale um $-3/5 \Delta_t$ stabilisiert. Eine analoge Argumentation kann auf oktaedrische Komplexe angewendet werden.

- a) Zeichnen Sie die Diagramme für ein tetraedrisches und oktaedrisches Ligandenfeld des Cu(II) Ions. Zeigen Sie dabei die Energielevel aller 3d-Orbitale. Berechnen Sie die Kristallfeldstabilisierungsenergie (KFSE) sowohl für einen tetraedrischen als auch einen oktaedrischen Cu^{2+} -Komplexe. Benutzen Sie Δ_o oder Δ_t als Einheit.

Bestimmen Sie zusätzlich die KFSE für den tetraedrischen Komplex in der Einheit des oktaedrischen Komplexes (Δ_o , mit $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$). Welche Koordinationsform wird bevorzugt?

Eine der wichtigsten Bestimmungsmethoden für Kupfer(II) in wässriger Lösung ist die Reaktion mit Ammoniak. Die Reaktion wird durch das folgende Gleichgewicht beschrieben:



Das Gleichgewicht befindet sich dabei fast komplett auf der rechten Seite.

- b) Erklären Sie diese Reaktion mit dem Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB)!

Der Hexaaqua-Komplex von Kupfer(II) zeigt eine leicht blaue Färbung, der Tetraamindiaqua-Komplex eine stark blaue Färbung.

Eine verdünnte Ammoniak-Lösung wird zu einer wässrigen Lösung von Kupfersulfat hinzu gegeben, bis ein Überschuss an Ammoniak vorliegt.

- c) Was werden Sie beobachten? Schreiben Sie die Reaktionsgleichung auf.

Wenn Sie blaue Kristalle von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ aus einer Lösung Kupfersulfat herstellen und diese in einem offenen Behälter in einem geheizten Raum lagern, so wird die Oberfläche weiss werden, d.h. sie „altert“ langsam. Es gibt verschiedene Kupfersulfat-Hydrate $CuSO_4 \cdot n H_2O$ ($n = 1, 3, 5$), welche in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit ineinander überführt werden. Wenn man die blauen Kristalle behalten will, so müssen die Kristalle mit einem klaren Lack überzogen werden.

- d) Bestimmen Sie den Dampfdruck von Wasser bei 25 °C in Luft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% mit Hilfe der unten angegebenen Daten.
- e) Bestimmen Sie mit Hilfe der untenstehenden thermodynamischen Daten den Grenzwert der relativen Luftfeuchtigkeit (in % bei 25 °C) bei welcher die Kupfersulfat-Hydrate mit $n = 5$ und $n = 3$ ineinander überführt werden. Nehmen Sie einen Druck von $p = p_{\text{standard}} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ an.

Verbindung	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ in kJ mol^{-1}	$S^\circ(298 \text{ K})$ in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	-2278.0	305.4
$\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	-1683.1	225.1
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-285.8	70.1
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-241.8	188.7

PROBLEM 7 - KINETIK**17 PUNKTE**

3-Methylcyclobuten (3-MCB) durchläuft eine intramolekulare Umlagerung zu einem offenkettigen Molekül.

- a) Schreiben Sie die Reaktionsgleichung sowie die Strukturformeln des Reaktanden und des Produkts auf. Welche zwei Faktoren sind die treibenden Kräfte für diese Umwandlung?

Die unten stehende Tabelle zeigt die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit bei 123.5 °C in Abhängigkeit vom anfänglichen Partialdruck von 3-MCB.

Partialdruck von 3-MCB in kPa	0.931	2.38	2.86	3.64	5.99
Reaktionsrate in $10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.389	1.00	1.21	1.55	2.52

- b) Zeigen Sie mit einer graphischen Darstellung, dass diese Reaktion eine Reaktion 1. Ordnung ist, indem Sie die oben stehenden Informationen verwenden.

Unter Annahme des Geschwindigkeitsgesetzes $v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot f(p)$, bestimmen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k .

Von Messungen bei anderen Temperaturen ist bekannt, dass die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion der Arrhenius Gleichung

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

folgt. Die Aktivierungsenergie ist dabei $132.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nehmen Sie $1.50 \cdot 10^{-4}$ für k an.

- c) Berechnen Sie den Faktor A für diese Reaktion.

Reaktionen des Typs $A \rightarrow B$ zeigen oft eine eindeutige Druckabhängigkeit der Reaktionsordnung. Dies steht im Gegensatz zum intuitiven Verständnis einer Reaktion 1. Ordnung. Um dieses Phänomen zu erklären, schlug Frederik Lindemann 1921 einen Mechanismus vor, der aus drei Elementarreaktionen besteht. In einer ersten Reaktion kollidieren zwei Moleküle A, eines der beiden Moleküle wird dabei aktiviert, indem es die Energie des anderen absorbiert. Das aktivierte Molekül hat dann die nötige Energie für eine Umlagerung zu B. Die dritte Reaktion ist die Rückreaktion des Aktivierungsschrittes.

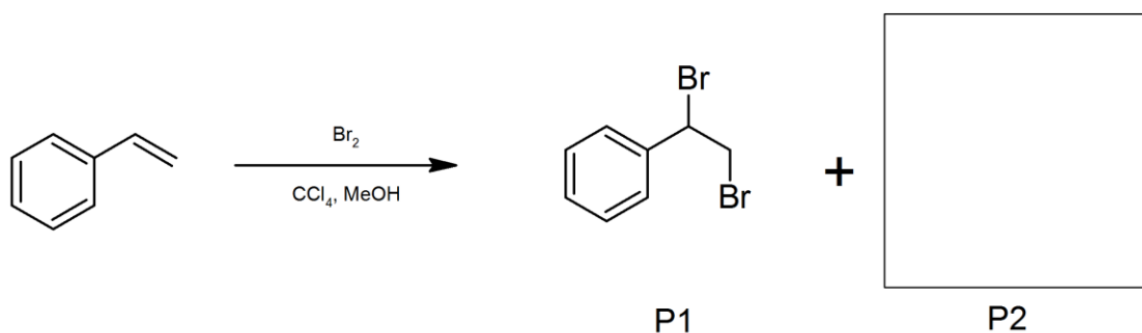
- d) Schreiben Sie die Gleichungen dieser drei Elementarreaktionen auf. Bezeichnen Sie die aktivierte Spezies mit einem Stern(*). Benützen Sie die Schreibweise k_1 , k_2 , und k_3 für die Reaktionskonstanten.

Um das Geschwindigkeitsgesetz einer komplizierten Reaktion zu bestimmen, wird häufig die steady-state Annahme verwendet.

- e) Geben Sie die steady-state Annahme für den Reaktionsmechanismus unter d) an.
- f) Leiten Sie aus e) einen Ausdruck für die Bildungsrate von B her, welcher nur $p(A)$ sowie die Konstanten k_1 , k_2 und k_3 enthält.
- g) Für sehr hohe Drücke von A, kann das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht werden. Welche Reaktionsordnung kann für diesen Fall angenommen werden? Leiten Sie das daraus resultierende Geschwindigkeitsgesetz her und geben Sie die Reaktionsordnung an.
- h) Leiten Sie das Geschwindigkeitsgesetz und die Reaktionsordnung für den Fall her, wenn der Druck von A sehr, sehr klein ist.

PROBLEM 8 - BROMIERUNG**9 PUNKTE**

Es wurde versucht Styrol zu bromieren, um Produkt P1 zu erhalten. Nach der Aufarbeitung der Reaktion wurde nur ein kleiner Teil P1 erhalten. Stattdessen wurde ein grosser Teil des Produkts P2 erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Signal für drei zusätzliche Protonen und das Massenspektrum zwei fast gleich hohe Peaks bei $[M^+] = 214$ und $216\ m/z$.

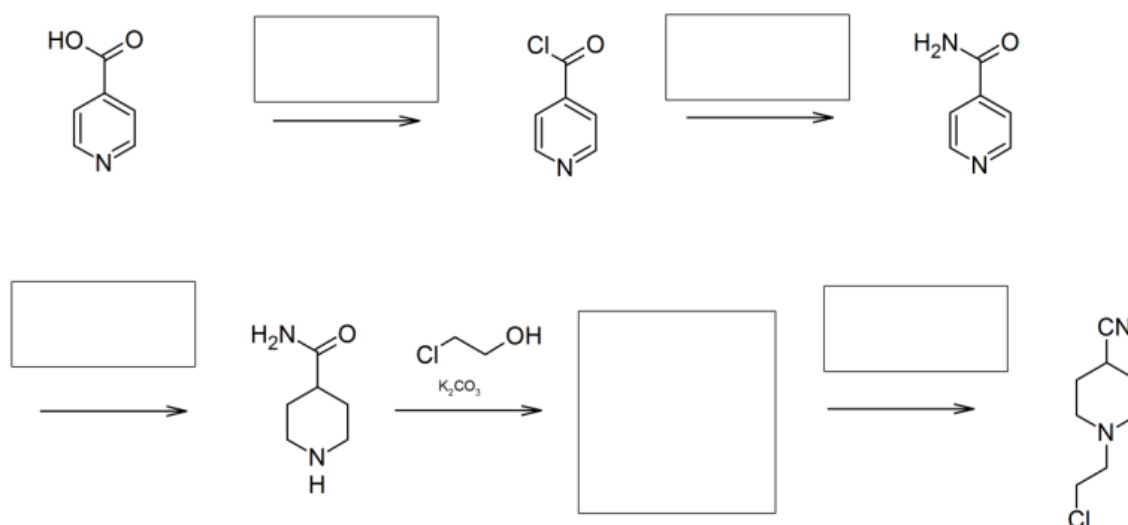


- a) Zeichnen Sie die Struktur von P2.
- b) Was ist der Grund für diese Regioselektivität der Reaktion zu P2? Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere für P2.
- c) Was müsste man in den Reaktionsbedingungen ändern, um ausschliesslich das gewünschte Produkt zu erhalten.
- d) Geben Sie ein Reaktionsschema für die Produktion von Phenylacetylen (Phenylethin) aus P1 an.

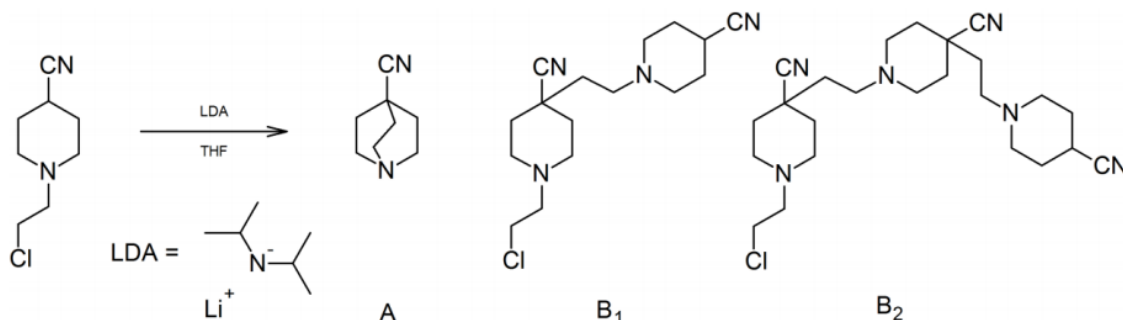
PROBLEM 9 - SYNTHESE EINES QUINUCLIDIN-DERIVATS

15 PUNKTE

a) Füllen Sie das folgende Reaktionsschema aus.



Die folgende Reaktion wurde im Labor durchgeführt. Anstelle des gewünschten Produkts A wurden hauptsächlich Produkte wie B₁ und B₂ sowie höhere Oligomere erhalten. (Hinweis: Lithiumdiisopropylamid (LDA) ist eine sehr starke Base).

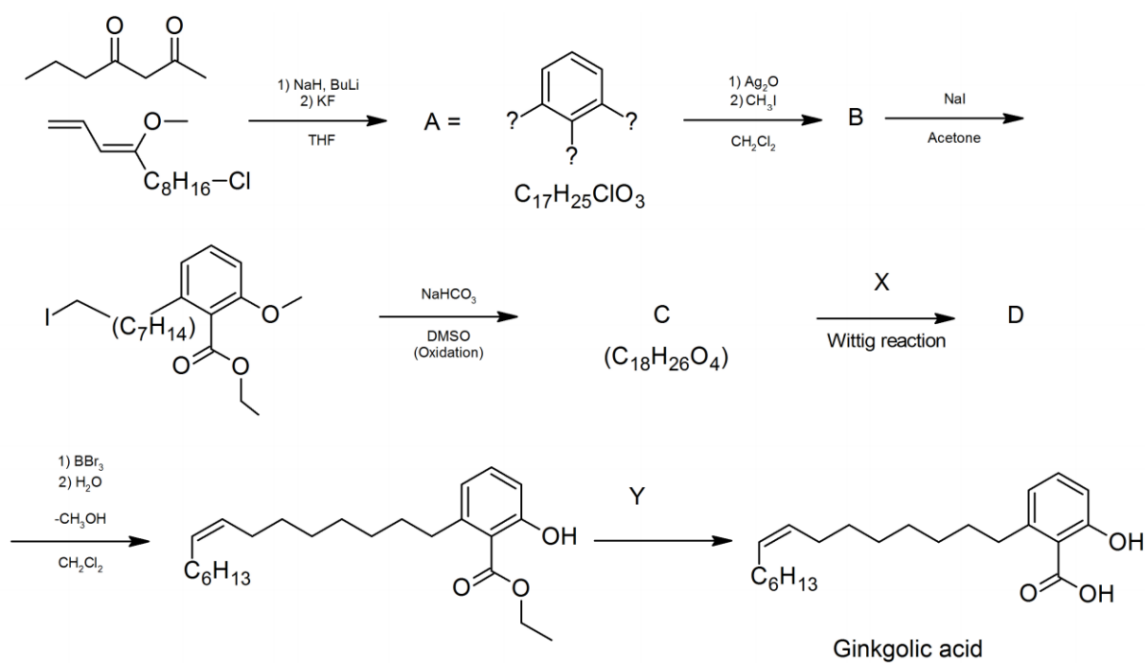


- Welche Parameter der Synthese könnten optimiert werden um mehr Produkt A zu erhalten?
- Zeichnen Sie den Reaktionsmechanismus, welcher zur Bildung von A führt.
- Beim allerersten Versuch für diese Reaktion wurde *n*-Butyllithium (1-Butyllithium) anstelle von LDA verwendet. Diese führte zur Bildung eines komplett anderen Produkts. Wie sieht die Struktur dieses Produktes nach der sauren, wässrigen Aufarbeitung aus? Zeichnen Sie das dazugehörige Reaktionsschema. Welche Base ist nukleophiler LDA oder *n*-Butyllithium?

PROBLEM 10 - SYNTHESE VON GINKGOLSÄURE

12 PUNKTE

Ginkgolsäure wird in den Blättern des Ginkgobaums, sowie in Tee von diesen gefunden. Es ist dabei eine unerwünschte Substanz, weil sie zu Magenreizungen sowie starken allergischen Reaktionen führen kann.



Geben Sie die fehlenden Zwischenprodukte A, B, C, D sowie die Reaktionsbedingungen X und Y an.

3.3.5 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2012**PROBLEM 1 - BENZOESÄURE****13 PUNKTE**

Benzoessäure ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) wird als Konservierungsmittel (E-210) in Würsten, Ketchup, Senf, Margarine, Saucen und vielen weiteren Produkte eingesetzt. Benzoessäure hemmt das Wachstum von Schimmel, Hefen und Bakterien. Sie ist nicht gefährlich für den menschlichen Körper, da sie schnell zu Hippursäure metabolisiert und in dieser Form ausgeschieden wird.

Preiselbeeren, Cranberries und Moltebeeren sind Beispiele für Beeren, welche Benzoessäure in relativ grosser Menge enthalten. Die konservierende Wirkung tritt bei einem $\text{pH} < 5$ auf.

- Notieren Sie die Reaktionsgleichung der Protolyse von Benzoessäure.
- Berechnen Sie den pH-Wert einer Benzoessäure-Lösung mit der Konzentration von 0.012 mol l^{-1} .
 $K_a(\text{Benzoessäure}) = 6.31 \cdot 10^{-5}$
- Bestimmen Sie das Konzentrationsverhältnis der Benzoat-Ionen zu den nicht-dissoziierten Benzoessäuremolekülen in einem Fruchtsaft mit $\text{pH} = 4.00$ und anschliessend in einem Fruchtsaft mit $\text{pH} = 6.00$.
- Bei welchem pH-Wert hat eine Lösung von Benzoessäure die beste Puffereigenschaft?

25 ml von einer Benzoessäure-Lösung mit $c = 0.0150 \text{ mol l}^{-1}$ werden zu 17 ml einer Natriumhydroxid-Lösung ($c = 0.0120 \text{ mol l}^{-1}$) gegeben.

- Berechnen Sie den pH der resultierenden Lösung.

PROBLEM 2 - GLEICHGEWICHTE**13 PUNKTE**

Metallsulfide im allgemeinen und Schwermetallsulfide im speziellen sind extrem schlecht löslich in Wasser. Pro Liter Wasser lösen sich nur gerade 3.36 fg Silber(I)sulfid. Eisen(II)sulfid löst sich da schon besser mit 27.8 ng pro Liter Wasser.

- Berechne die Stoffmengenkonzentrationen in mol l^{-1} der gesättigten Lösungen von Ag_2S und FeS .
- Berechne das Löslichkeitsprodukt K_L von Ag_2S und FeS .
- Je 50 ml einer gesättigten Lösung von Ag_2S und FeS werden zusammengegeben. Von welcher Substanz fällt wieviel aus (in Gramm)?
- Zu 1 Liter einer gesättigten FeS -Lösung werden 0.05 ml einer 0.02 mmol l^{-1} Na_2S -Lösung gegeben, es entsteht ein feiner Niederschlag. Woraus besteht der Niederschlag hauptsächlich? Wie gross ist die Masse des Niederschlags?

Chondrite sind die häufigste Meteoriten-Klasse und enthalten Mineralien wie Olivine, Pyroxene, Feldspate aber auch metallisches Eisen-Nickel und Troilite. Troilite ist ein Mineral, das als stöchiometrisches FeS identifiziert wurde und fast ausschliesslich in Meteoriten vorkommt.

0.752 g eines pulverisierten Chondrites wird in konzentrierter HCl ausgelaugt (engl. leached). Nehmen Sie an, dass sich dabei nur Troilite löst. Die Reaktion erzeugt ein übel riechendes Gas, welches durch eine AgNO_3 -Lösung geleitet wird. 112 mg des gebildeten Niederschlag wird am Ende gesammelt.

- Notieren Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen.
- Berechnen Sie den Gehalt (in Gewichtsprozent wt%) von Troilite in den Chondriten.

PROBLEM 3 - VSEPR

13 PUNKTE

Xenon reagiert mit Fluorgas unter bestimmten Bedingungen, wobei XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 entsteht. Die Hydrolyse von XeF_6 ergibt als Produkt XeO_3 und Flusssäure.

XeF_4 kann mit einem Fluoridion zum XeF_5^- -Anion reagieren. $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{XeF}_5^-$ kristallisiert als ionischer Feststoff in einem orthorhombischen Gitter mit den Gitterparametern $a = 0.6340 \text{ nm}$, $b = 1.024 \text{ nm}$ und $c = 1.390 \text{ nm}$, wobei 4 Anionen und 4 Kationen pro Elementarzelle vorkommen.

- Wie lauten die stöchiometrischen Gleichungen für die Synthese von XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 und XeO_3 ?
- Zeichne die Strukturen von XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeO_3 und XeF_5^- nach dem VSEPR-Modell (inklusive den nichtbindenden Elektronenpaare).
- XeF_5^- ist pentagonal-planar. Zeichne die Struktur von XeF_5^- inklusive den nichtbindenden Elektronenpaaren nach dem VSEPR-Modell. Zeichne die Struktur von IF_3 nach dem VSEPR-Modell. Was ist unterschiedlich bei diesen beiden Strukturen bezogen auf die nichtbindenden Elektronenpaare? Gib eine mögliche Erklärung.
- Berechne die Dichte von kristallinem $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{XeF}_5^-$.

PROBLEM 4 - KRISTALL

10 PUNKTE

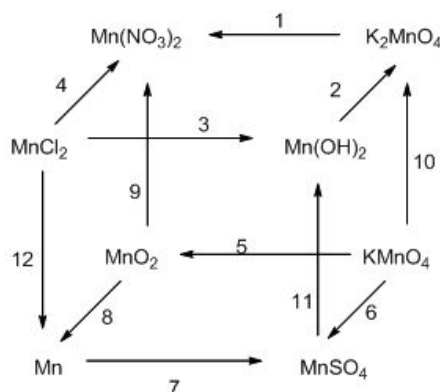
Die Strukturen von NaCl und CsCl sind zwei typische Strukturen, die immer wieder vorkommen. NaCl kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter, CsCl in einem kubisch primitiven Gitter.

- Zeichne die Elementarzellen von NaCl und CsCl.
- Die Dichte von kristallinem CsCl beträgt 3.99 g cm^{-3} . Berechne die Länge der Elementarzelle.
- Kupfer hat eine Dichte von 8.96 g cm^{-3} und hat ein kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten (Länge der Elementarzelle) $a = 361.5 \text{ pm}$. Wie viele Kupferatome hat eine Elementarzelle? Um welchen Gittertyp handelt es sich?

PROBLEM 5 - ANORGANISCHER WÜRFEL

20 PUNKTE

Jede Ecke des unten aufgeführten Würfels ist mit einer Manganverbindung beschriftet. Die Pfeile entsprechen den chemischen Reaktionen. Zum Beispiel: 1 überführt K_2MnO_4 in $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.



- a) Bestimmen Sie die Oxidationszahlen von Mangan für alle Komponenten des Würfels.
- b) Notieren Sie alle 12 Reaktionsgleichungen mit den entsprechenden Reaktionsbedingungen. Wählen Sie die zusätzlichen Reagenzien aus der folgenden Liste: AgNO_3 , Al , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, HNO_2 , HNO_3 , H_2O , H_2O_2 , H_2SO_4 , KMnO_4 , KOH and NaNO_2 . Elektrolyse ist erlaubt.

1	... K_2MnO_4	$\rightleftharpoons$	... $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
2	... $\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\rightleftharpoons$	... K_2MnO_4
3	... MnCl_2	$\rightleftharpoons$	... $\text{Mn}(\text{OH})_2$
4	... MnCl_2	$\rightleftharpoons$	... $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
5	... KMnO_4	$\rightleftharpoons$	... MnO_2
6	... KMnO_4	$\rightleftharpoons$	... $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$
7	... Mn	$\rightleftharpoons$	... $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$
8	... MnO_2	$\rightleftharpoons$	... Mn
9	... MnO_2	$\rightleftharpoons$	... $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
10	... KMnO_4	$\rightleftharpoons$	... K_2MnO_4
11	... $\text{Mn}(\text{SO}_4)$	$\rightleftharpoons$	... $\text{Mn}(\text{OH})_2$
12	... MnCl_2	$\rightleftharpoons$	... Mn

PROBLEM 6 - THERMODYNAMIK**15 PUNKTE**

Blei(II)-nitrat zersetzt sich, wenn es überhitzt wird. Die Reaktion erzeugt zwei Gase (O_2 and NO_2) und einen festen Rückstand aus Blei(II)-oxid (PbO).

- a) Schreiben Sie die Reaktionsgleichung auf.
- b) Welche Masse von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ muss erhitzt werden um 0.05 mol NO_2 zu erzeugen?

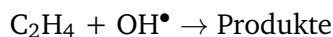
Eine Probe von 0.05g NO_2 (keine anderen Gase) wird bei 25 °C in ein 1-Liter-Gefäss gegeben. NO_2 wird teilweise zu N_2O_4 umgewandelt. Die Umwandlung von NO_2 zu N_2O_4 ist ein chemisches Gleichgewicht mit einer Gleichgewichtskonstante $K_p = 8.7 \text{ bar}^{-1}$. Die Bildungswärmen von NO_2 and N_2O_4 sind $+33.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $+9.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- c) Zeichnen Sie die räumliche Struktur der beiden Moleküle NO_2 und N_2O_4 .
- d) Notieren Sie den numerischen Wert der Konstante K_p in der Einheit Pascal und nicht bar.
- e) Wie viele mol von N_2O_4 werden im Gleichgewicht in dem 1-Liter-Gefäss gebildet?
- f) Wie gross ist der Druck in dem Gefäss bei 25 °C?
- g) Berechnen Sie die Enthalpieänderung der Reaktion ΔH° bei 25 °C.
- h) Berechnen Sie die Änderung der freien Enthalpie ΔG° der Reaktion bei 25 °C.
- i) Berechnen Sie die Entropieänderung der Reaktion ΔS° bei 25 °C.

PROBLEM 7 - KINETIK

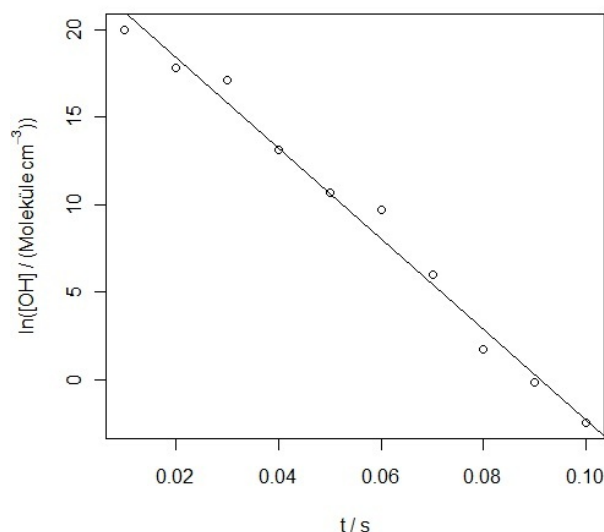
14 PUNKTE

Wir betrachten die Reaktion von Hydroxylradikalen mit Ethen nach der Gleichung



wobei wir annehmen, dass wir eine eventuell vorhandene Rückreaktion vernachlässigen können. Des weiteren nehmen wir an, dass es sich dabei um eine bimolekulare Elementarreaktion handelt.

- Wie lautet das differentielle und das integrierte Zeitgesetz für $[\text{C}_2\text{H}_4] = [\text{OH}^\bullet] = c$ für diese Reaktion?
- Wie gross ist die Halbwertszeit dieser Reaktion ($[\text{C}_2\text{H}_4] = [\text{OH}^\bullet] = c$)?
- Wie gross ist die Halbwertszeit einer Reaktion erster Ordnung?
- Ein Experiment wurde durchgeführt mit Anfangskonzentrationen von $[\text{C}_2\text{H}_4] = 8 \cdot 10^{13} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ und $[\text{OH}^\bullet] = 1 \cdot 10^{10} \text{ Moleküle cm}^{-3}$, gemessen wurde die Konzentration $[\text{OH}^\bullet]$. Die Resultate sind aufgetragen in der untenstehenden Abbildung. Bestimme k der Reaktion. (Beachte die Einheiten der linearisierten Darstellung)



PROBLEM 8 - NMR

- Eine Mischung von Aceton, Methylenchlorid und Chloroform wird mit ^1H -NMR untersucht. Die gefundenen Integrale haben sind 10, 18 und 36 mm für die Signale bei δ 7.27, 5.30 und 2.17. Geben sie das molare Verhältnis der Substanzen in dem Gemisch an.

Die Beschreibung von 6 (konstitutionellen) isomeren Produkten (A, B, C, D, E und F) mit der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ ist wie folgt:

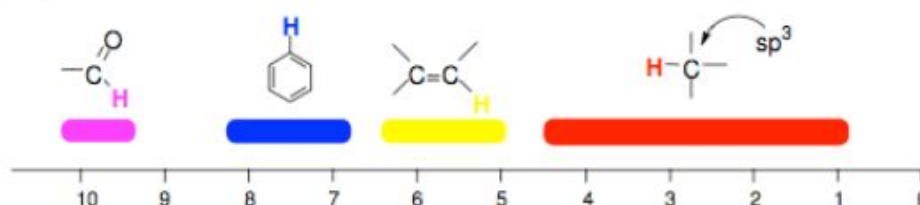
- Keine der Verbindungen ist verzweigt.
- Es gibt keine OH-Absorptionsbande in den IR-Spektren der Isomeren.
- In jeder Verbindung ist ein Sauerstoff-Atom sp^2 - und eines sp^3 -hybridisiert.

Die unten aufgeführten Abbildungen zeigen die Positionen der Signale in ^1H -NMR bzw. ^{13}C -NMR Spektren von typischen funktionellen Gruppen in ppm im Vergleich zu TMS.

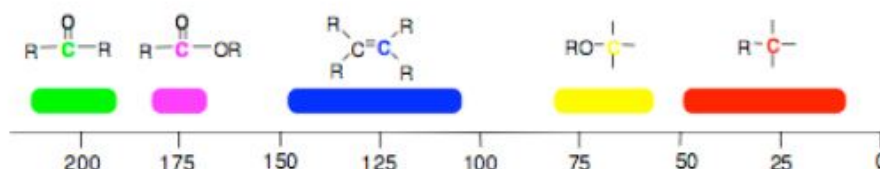
- b) Bestimmen Sie die Strukturen aller Isomeren mit der Hilfe der Informationen, die in den ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren auf den folgenden Seiten gegeben sind. Bitte geben Sie stichwortartig den Lösungsweg an.

Abkürzungen: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, qui = quintet, h = hexet.

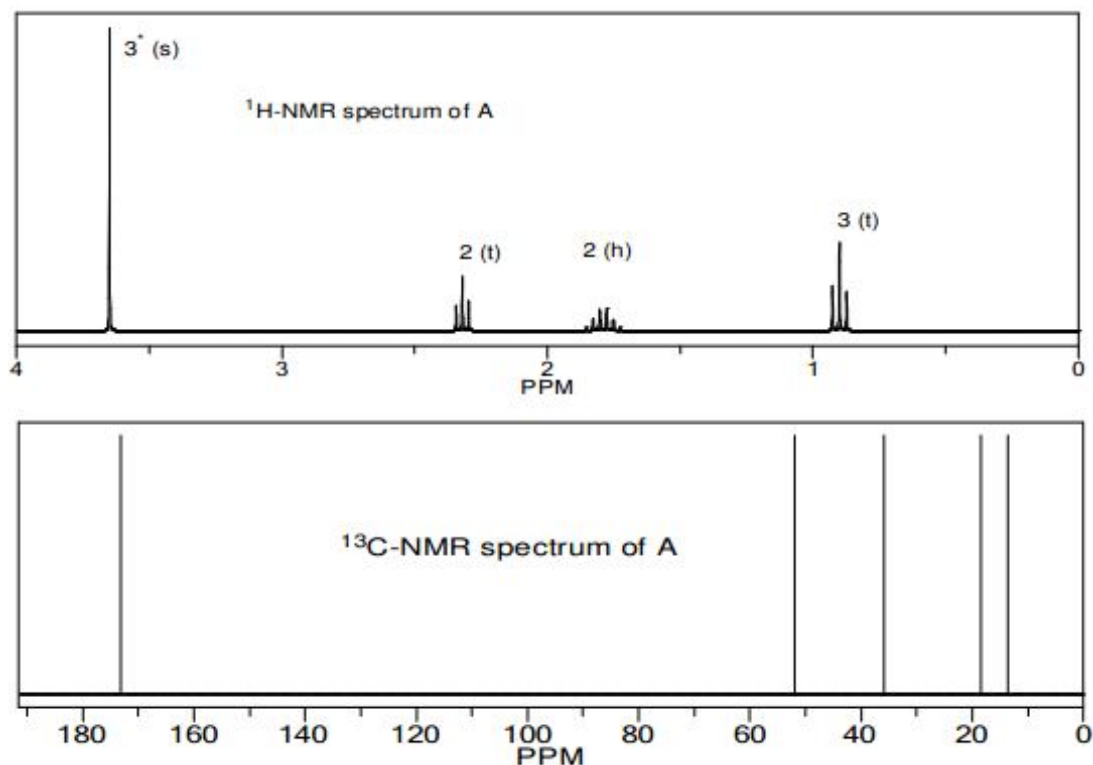
^1H -NMR



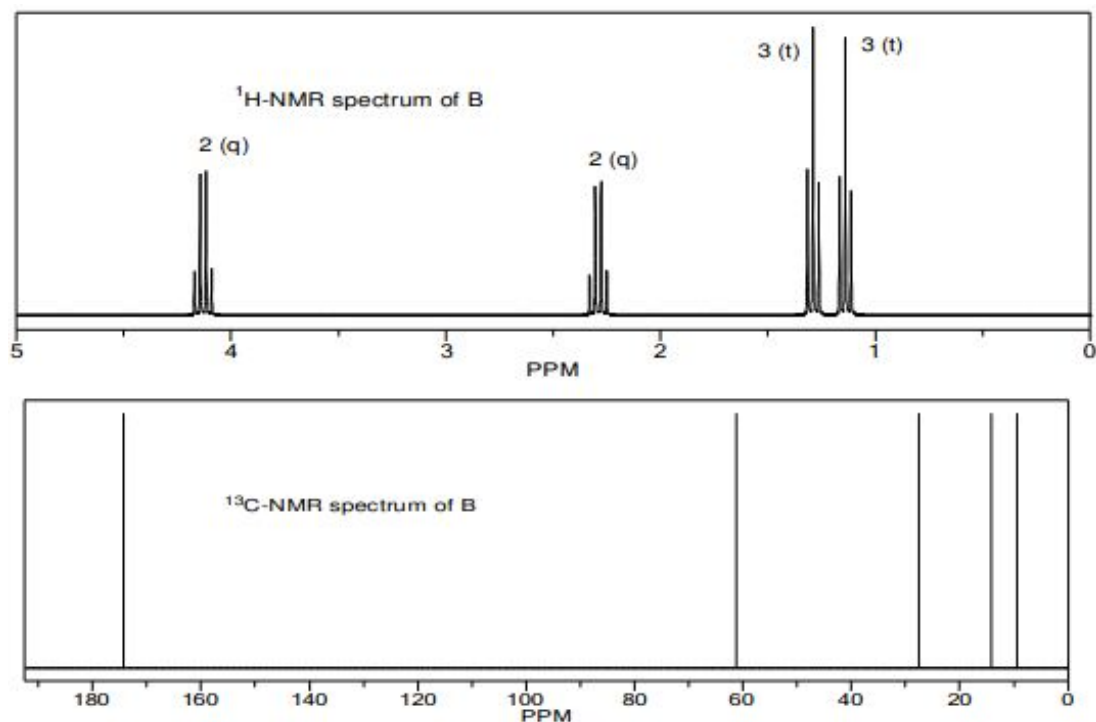
^{13}C -NMR



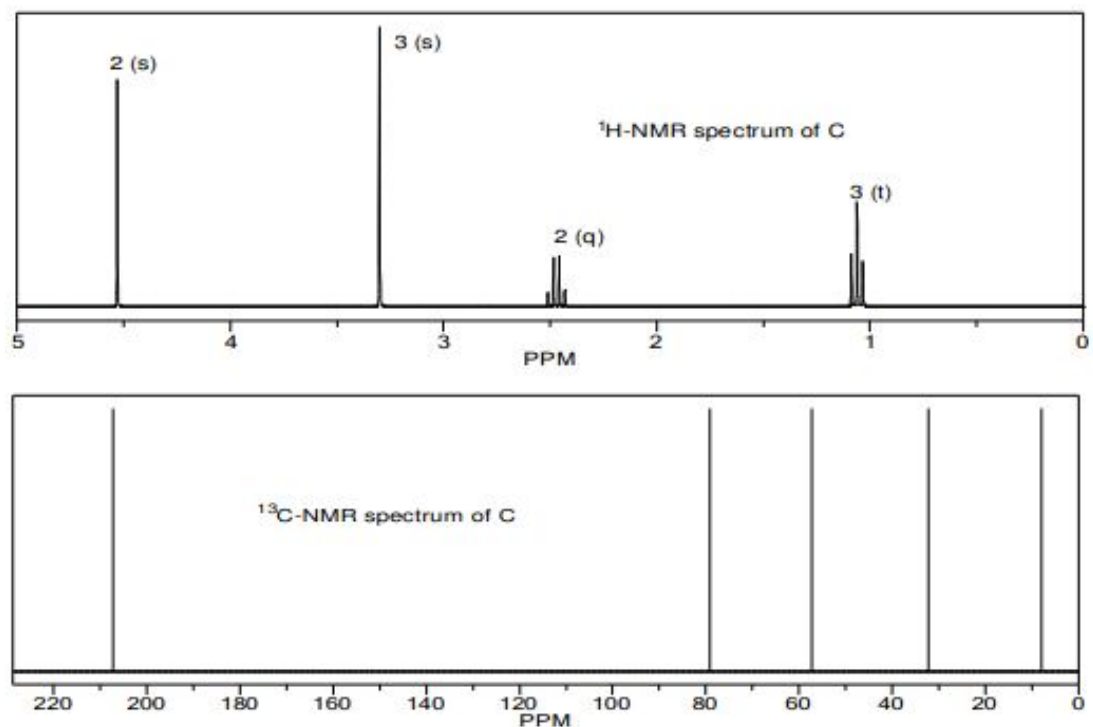
Verbindung A:



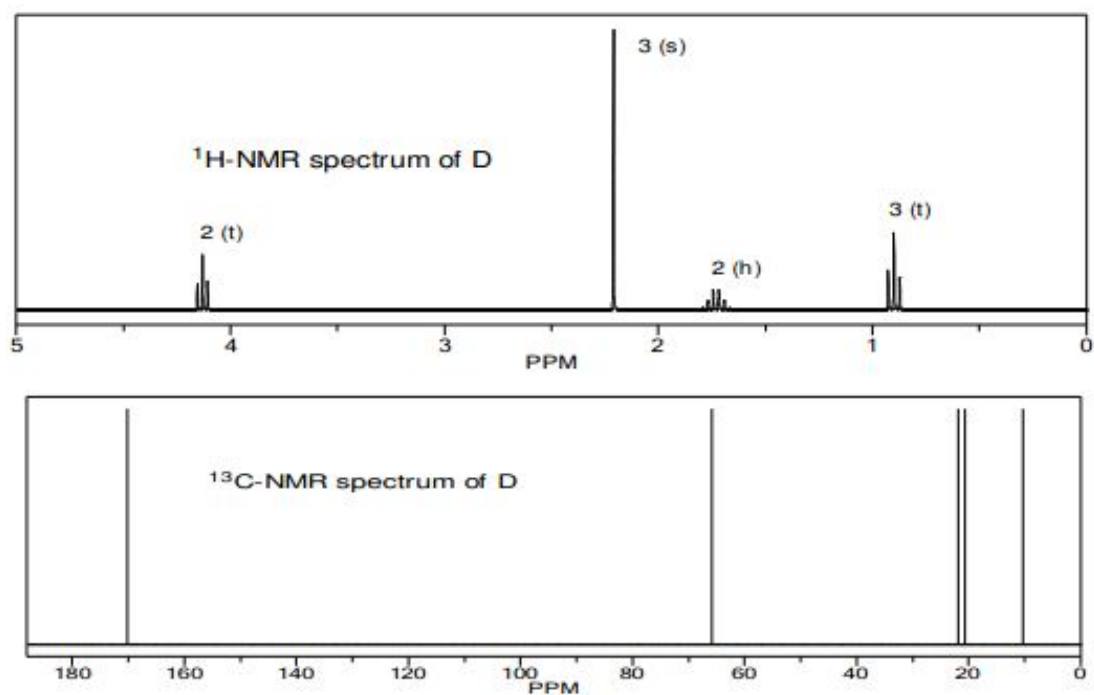
Verbindung B:



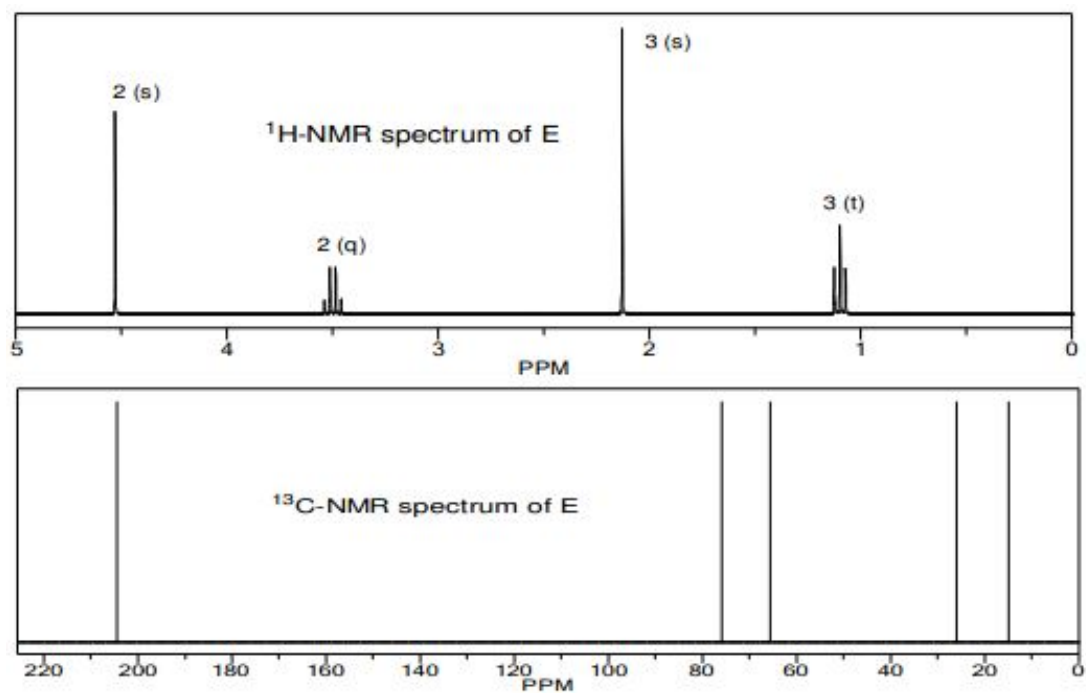
Verbindung C:



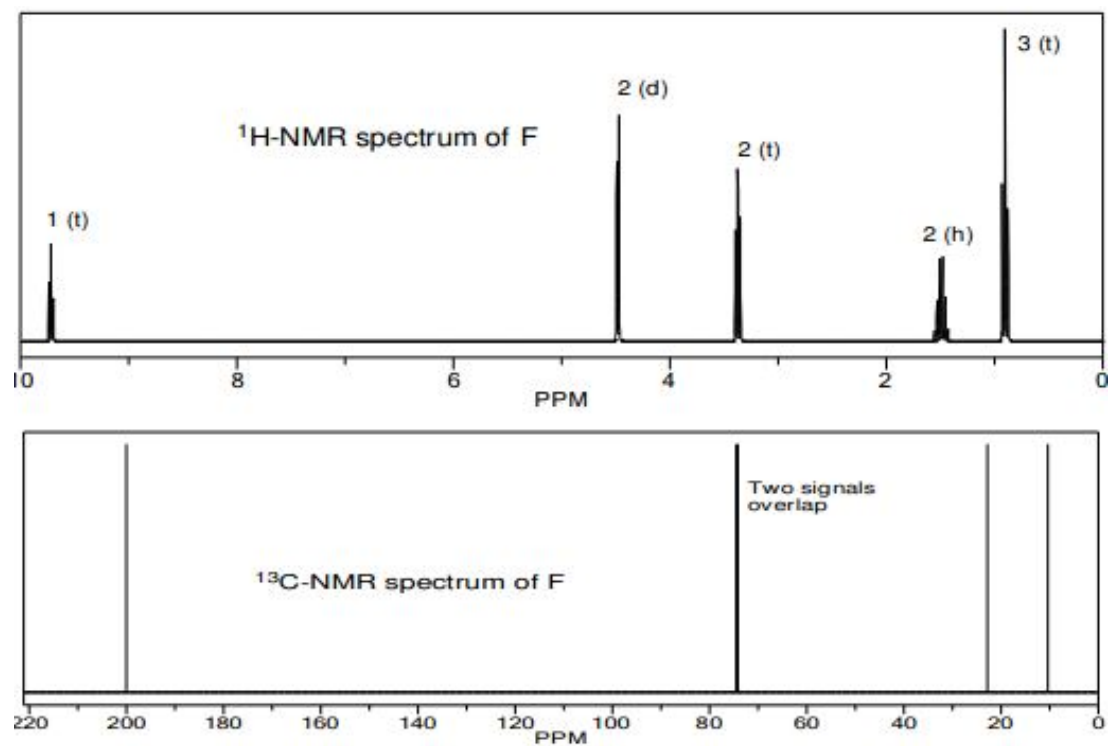
Verbindung D:



Verbindung E:



Verbindung F:

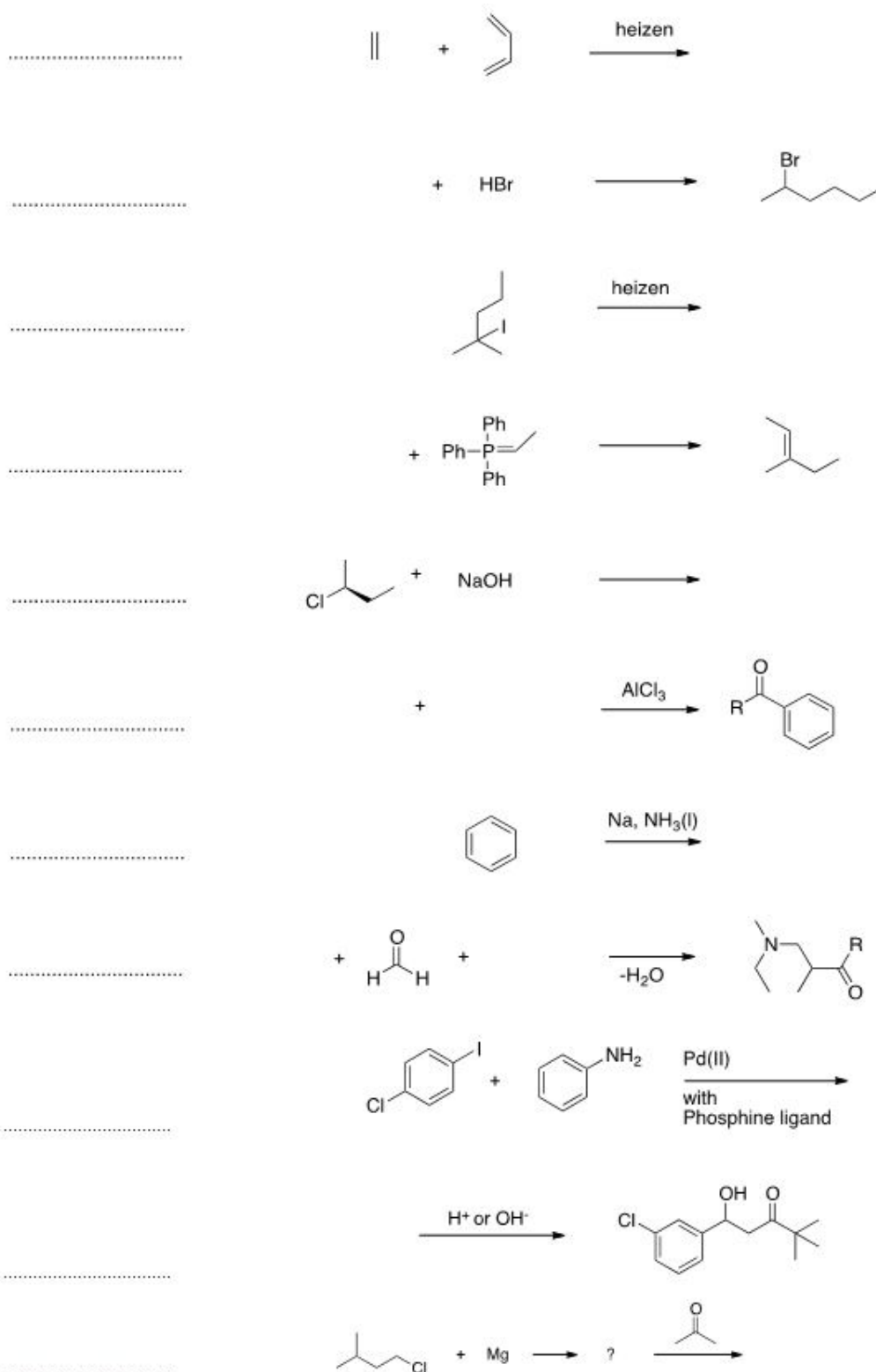


PROBLEM 9 - ORGANISCHE REAKTIONEN

14 PUNKTE

Ergänzen Sie die folgende Tabelle mit den fehlenden Strukturen der Edukte und Produkte, wie auch mit den Reaktionsnamen.

Namen: Aldolkondensation, Birch-Reduktion, Buchwald-Hartog-Elimination, Diels-Alder, Grignardreaktion, E1-Eliminierung, Friedel-Crafts-Acylierung, Hydrobromierung, Mannich-Reaktion, S_N2, Wittig-Reaktion.



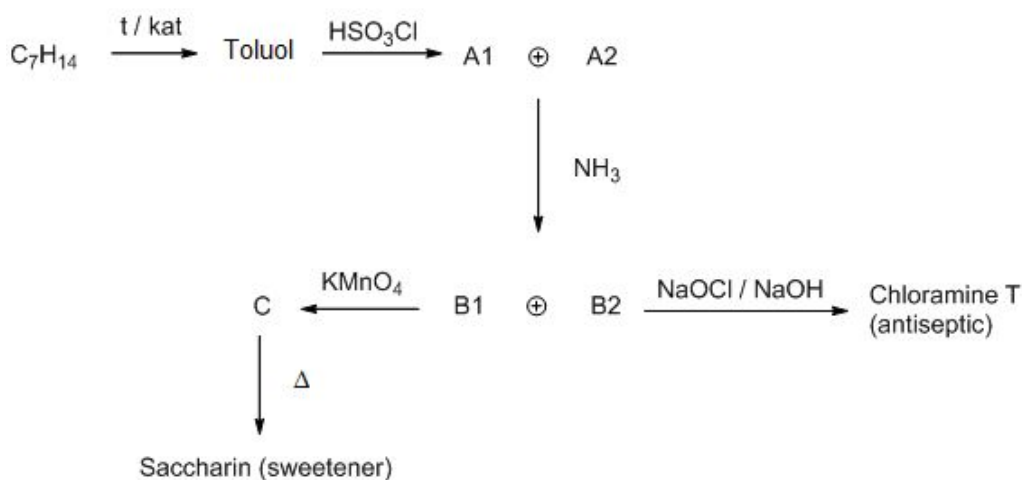
PROBLEM 10 - SYNTHESE

11 PUNKTE

Der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} kann in mehreren Schritten in zwei industrielle Produkte überführt werden - in den Süsstoff Saccharin und das antiseptische Chloramin T. Das Reaktionsschema ist unten dargestellt. A1 und A2 sind Isomere; B1 und B2 sind ebenfalls Isomere. B1 reagiert mit Kaliumpermanganat zu C, welches durch Erhitzen (Δ) zu Saccharin reagiert. B2 wird mit Natriumhypochlorit zum Natriumsalz Chloramin T umgesetzt.

Der Gehalt von Element X in A1 und in Chloramin T ist 18.60% bzw. 15.57%.

- Zeichnen Sie die Strukturen von A1, A2, B1, B2, C, Saccharin, Chloramin T.
- Welches Element ist X?
- Um welche Art von Isomeren handelt es sich bei A1 und A2?

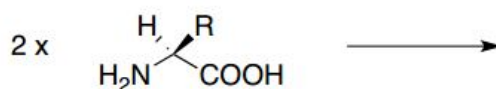


PROBLEM 11 - ENZYMATISCHE REAKTION

12 PUNKTE

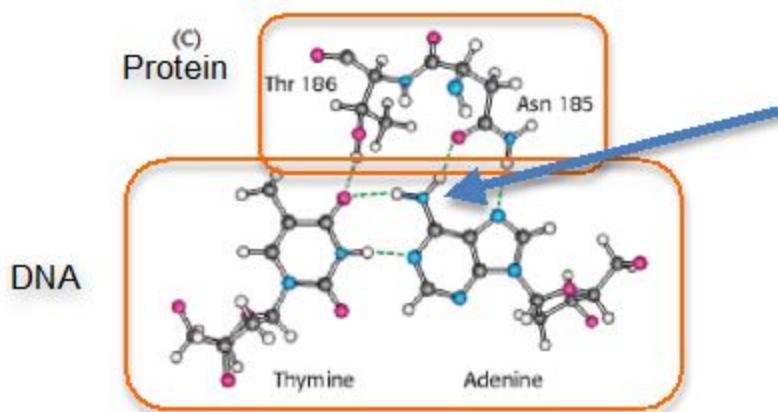
Enzyme sind eine Klasse von Proteinen, welche in jedem lebenden Organismus gefunden werden. Sie sind aus Aminosäuren (Bausteine der Proteine) gebildet. Enzyme führen spezifische biochemische Aufgaben durch und sind für das gute Funktionieren einer Zelle erforderlich. Proteine sind Polymere, die durch Verknüpfen von Monomeren (Aminosäuren) erhalten werden.

- Vervollständigen Sie die Reaktion der Verknüpfung zweier Aminosäuren und geben Sie den Mechanismus an. Nehmen Sie an, dass es sich um eine rein chemische Reaktion handelt und nicht um Reaktionen, die durch Enzyme oder Proteine hervorgerufen werden. R steht für eine Aminosäure-Seitenkette.



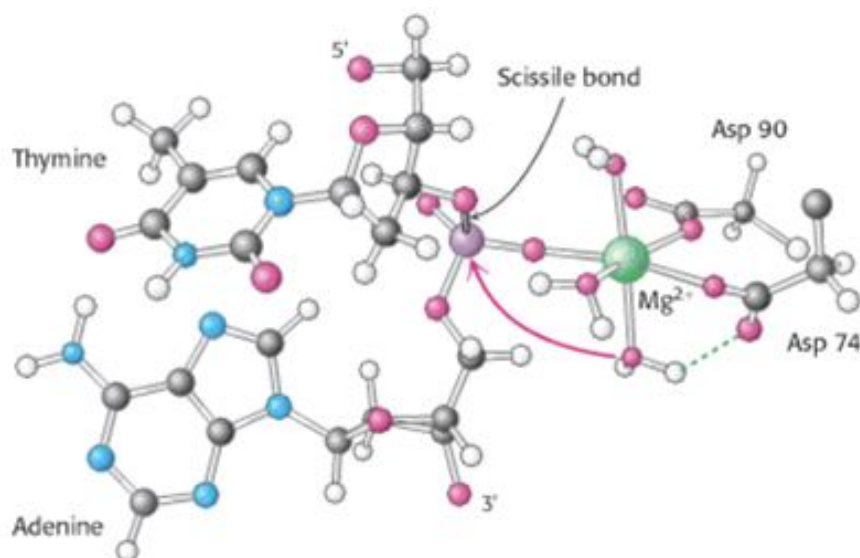
- Wie lautet der Name der neu geformten Bindung (zwei Möglichkeiten)?

In dieser Aufgabe wird das EcoRV-Enzym betrachtet. Dieses Enzym kommt in Bakterien vor und wird als molekulare Schere für DNA betrachtet. Es erkennt eine spezifische DNA-Sequenz und spaltet anschliessend die Phosphodiester-Bindung der DNA. Dabei werden die beiden Stränge hinterlassen. Bakterien methylieren in der Regel ihre eigene DNA an der Stelle, die mit dem Pfeil markiert ist (Amino-Gruppe von Adenin), um die DNA zu schützen.

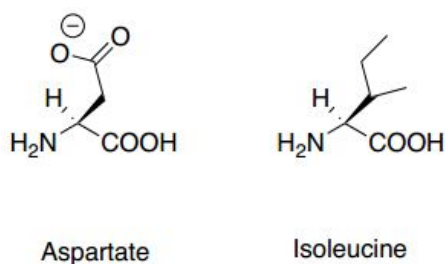


- c) Erklären Sie, welche Wirkung dies hat und warum es hilft den bakteriellen DNA-Abbau zu verhindern.

Unten ist ein Bild des aktiven Zentrums des Proteins (wo die DNA-Rückgrat-Spaltung auftritt).



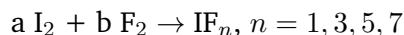
- d) Welche Rolle spielen die beiden Aspartatreste (Asp 74 und Asp 90) in Bezug auf das Magnesiumion?
- e) Wird eines (oder beide) der Aspartatreste zu Isoleucin mutiert, was würde mit der Enzymfunktionalität passieren? Bitte begründen Sie ihre Antwort.



- f) Geben Sie den Namen einer anderen Aminosäure, welche einen ähnlichen Effekt wie Isoleucin hat.

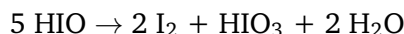
3.3.6 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2011**PROBLEM 1 - INTERHALOGENVERBINDUNGEN: MOLEKÜLE MIT IOD- UND FLUORATOMEN 14 PUNKTE**

Bei der Verbrennung von Diiod $I_2(s)$ („Iod“) in Difluorgas $F_2(g)$ („Fluor“) können verschiedene Fluor-Iod-Verbindungen entstehen:



Diese Verbindungen sind gegenüber Wasser nicht stabil und zersetzen sich.

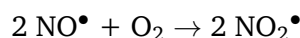
- Zeichne Keil-Strich-Formeln der räumliche Anordnung der vier Moleküle IF_n ($n = 1, 3, 5, 7$).
- Stelle für jedes der vier Moleküle eine korrekte Reaktionsgleichung auf.
- Iodtrifluorid IF_3 ist auf mehreren Wegen darstellbar. Neben der Synthese aus den Elementen ist es möglich, die Verbindung durch Reaktion von Diiod mit Xenon(II)-fluorid in Trichlorfluormethan zu gewinnen.
Stelle eine korrekte Reaktionsgleichung für diese Reaktion auf.
- Iodfluorid IF ist ein weißes Pulver und stabil bei Temperaturen unterhalb von $-78^\circ C$; oberhalb $-14^\circ C$ disproportioniert die Verbindung in elementares Diiod und Iodpentafluorid IF_5 , eine farblose Flüssigkeit.
Stelle eine korrekte Reaktionsgleichung für diese Reaktion auf.
- Mit Wasser reagiert Iodfluorid, zu Fluorwasserstoff HF ($pK_s = 3.2$) und Hypoiodiger Säure HOI .
Stelle eine korrekte Reaktionsgleichung für diese Reaktion auf.
- Hypoiodige Säure ist eine unbeständige Säure, die zur zweistufigen Disproportionierung zu Diiod und Iodsäure HIO_3 ($pK_s = 0.8$, man darf vollständige Deprotonierung annehmen) neigt.



Berechne zusammen mit den Informationen aus Teilaufgabe e) (in erster Näherung) welchen finalen pH-Wert eine Lösung hat, wenn ursprünglich 5 g l^{-1} Iodfluorid vorliegen.

PROBLEM 2 - DIE ENTSTEHUNG VON $NO_2^\bullet$ AUS $NO^\bullet$ **14 PUNKTE**

In den Lehrbüchern wird die Oxidation von $NO^\bullet$ durch O_2 mit $NO_2^\bullet$ als Produkt immer sehr kurz gefasst:



Dass diese Reaktion dritter Ordnung ist (also dass die 3 Moleküle gleichzeitig miteinander reagieren) ist höchst unwahrscheinlich, gerade weil auch die Konzentration von $NO^\bullet$ sehr klein ist. Es wurde viel über den tatsächlichen Reaktionsweg spekuliert. In den letzten Jahren ist es gelungen, bei $-160^\circ C$ in gerade noch flüssigem Methylbutan ein rotes Zwischenprodukt abzufangen. Dies hat zur Hypothese des folgendem Reaktionsweg geführt:

- Reaktion 1: $NO^\bullet + O_2 \rightleftharpoons ONOO^\bullet$
Reaktion 2: $NO^\bullet + ONOO^\bullet \rightleftharpoons ONOONO$
Reaktion 3: $ONOONO \rightleftharpoons O_2NNO_2$
Reaktion 4: $O_2NNO_2 \rightleftharpoons 2 NO_2^\bullet$

- Zeichne die Strukturformeln von $ONOONO$ und O_2NNO_2 .
- Stelle das Geschwindigkeitsgesetz für $ONOO^\bullet$ auf.

c) Reaktion 4 ist schon lange bekannt. Man kennt folgende Daten:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2^\bullet) &= 33.18 \text{ kJ mol}^{-1} & \Delta_f S^\circ(\text{NO}_2^\bullet) &= 240.06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) &= 9.16 \text{ kJ mol}^{-1} & \Delta_f S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) &= 304.29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

Berechne die Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$, die Standard-Reaktionsentropie $\Delta_r S^\circ$ und die Standard-Reaktions-Gibbsenergie $\Delta_r G^\circ$ für Reaktion 4.

d) Bestimme die Gleichgewichtskonstante K_4 für diese Reaktion bei Standardtemperatur, Umgebungstemperatur 15 °C und bei -160 °C.

e) Für Reaktion 4 wurden bei Standardtemperatur für $\Delta t = 1 \text{ s}$ die folgende Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt:

$c_0(\text{NO}_2^\bullet)$	$c_0(\text{N}_2\text{O}_4)$	$c_t(\text{NO}_2^\bullet)$	$c_t(\text{N}_2\text{O}_4)$
0.500 M	0.00 M	0.490 M	0.005 M
1.000 M	0.00 M	0.960 M	0.020 M
2.000 M	0.00 M	1.840 M	0.080 M

Bestimme die Reaktionsordnung für $\text{NO}_2^\bullet$ und bestimme die Geschwindigkeitskonstanten k_4 und k_{-4} für die Hin- und die Rückreaktion von Reaktion 4.

PROBLEM 3 - PARTICLE IN A BOX

12 PUNKTE

Ein Quant (wie ein Elektron oder ein Photon) das sich nur in einem abgegrenzten Raum aufhalten kann, darf nur bestimmte Energieniveaus annehmen:

$$E_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{8m \cdot L^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

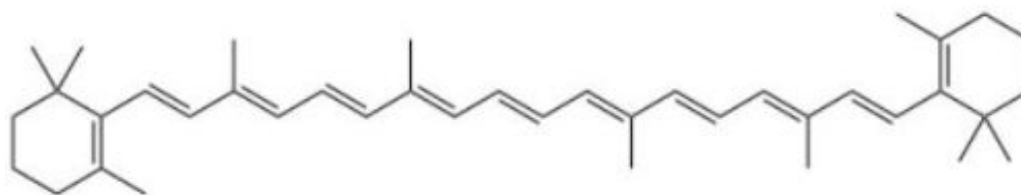
h = Plancksches Wirkungsquantum, L = Länge, m = Partikelmasse.

Konjugierte π -Systeme sind abgegrenzte Räume, in welchen sich Elektronen aufhalten können. Hat ein Molekül N konjugierte Elektronen, so ist das Energieniveau $\frac{N}{2}$ das höchste besetzte Energieniveau.

Natürlich können die Elektronen in so einem System von Photonen angeregt und in ein höheres Energieniveau angehoben werden. Diesen Prozess bezeichnet man als Absorption. Dabei spielt die Beziehung zwischen Wellenlänge λ und Energie(unterschied) ΔE eine grosse Rolle (c = Lichtgeschwindigkeit):

$$\Delta E = \frac{c \cdot h}{\lambda}$$

- Zeichne das Molekül Butadien perspektivisch und zeichne die Atomorbitale ein, welche dem konjugierten π -System entsprechen.
- Berechne die Wellenlänge eines Photons, das absorbiert wird, wenn ein Elektron vom höchsten besetzten Energieniveau zum tiefsten unbesetzten Energieniveau angehoben wird.
- β -Carotin (siehe unten) ist der Hauptfarbstoff des Rüebli. Über wie viele Bindungen erstreckt sich das konjugierte π -System? Wieviele Elektronen sind daran beteiligt?
- Wir nehmen an, dass die Elektronen sich im ganzen konjugierten π -System aufhalten können und dass die Bindungslänge 140 pm sei.
Berechne die Wellenlänge eines Photons, das absorbiert wird, wenn ein Elektron vom höchsten besetzten Energieniveau zum tiefsten unbesetzten Energieniveau angehoben wird.
Welcher absorbierten Farbe entspricht dies? Welche Farbe hätte also der Stoff β -Carotin?

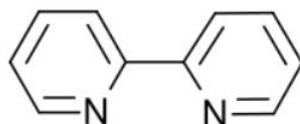
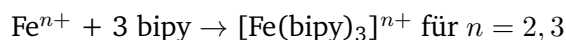
**PROBLEM 4 - GLEICHGEWICHTE****14 PUNKTE**

Kalk $\text{CaCO}_3(\text{s})$, Gips $\text{CaSO}_4(\text{s})$ und Calciumphosphat sind drei in Wasser schwerlösliche Salze. Es lösen sich pro Liter Wasser 14 mg Kalk, 2 g Gips oder 20 mg Calciumphosphat.

- Berechne die Ionenkonzentration der jeweiligen gesättigten Lösungen der drei gegebenen Salze.
- Berechne das Löslichkeitsprodukt K_L (oder K_{sp}) der drei Substanzen.
- Zu 100 ml einer gesättigten Kalk-Lösung werden 10 ml einer 1 M CaCl_2 -Lösung gegeben. Wie gross ist die Masse des entstehenden Niederschlags?
- Zu 100 ml einer gesättigten Kalklösung werden 10 ml einer gesättigten Gipslösung gegeben. Zeige mittels Berechnungen, ob sich ein Niederschlag bildet.
- Es wird eine wässrige Lösung von Gips und Kalk zubereitet, indem beide Stoffe im Überschuss zugegeben werden. Berechne die Konzentration der Ionen in Lösung.

PROBLEM 5 - EISEN-2,2'-BIPYRIDIN KOMPLEXE**16 PUNKTE**

2,2'-Bipyridin (bipy) ist ein zweizähniger Ligand, seine Strukturformel ist unten abgebildet. Es bildet Komplexe sowohl mit Fe^{2+} als auch mit Fe^{3+} -Ionen:

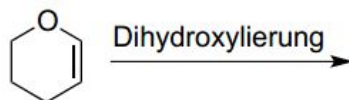


- Zeichne alle möglichen Strukturen für den Komplex $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$.
- $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}$ kann zu $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ reduziert werden. Wie lange muss man eine Elektrolysezelle laufen lassen, um 50 ml einer 10 mM Lösung $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ vollständig zu reduzieren (Stromfluss $I = 0.1 \text{ A}$)?
- Das Elektrodenpotential für die Reaktion $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ in saurer Umgebung ist 0.96 V. Berechne die Standard-Gibbsenergie für diese Reaktion.
- Das Elektrodenpotential für die Reaktion $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_3]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH}_2)_3]^{2+}$ in saurer Umgebung ist 0.77 V. Berechne die Standard-Gibbsenergie für diese Reaktion.
- Formuliere alle möglichen Gleichgewichte zwischen den Spezies $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_3]^{3+}$ und $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_3]^{2+}$ und Wasser.
- Die Komplexbildungskonstante für die Reaktion $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{ bipy} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ist $2.5 \cdot 10^{17} \text{ M}^{-3}$. Berechne die Komplexbildungskonstante für die Reaktion $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{ bipy} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ unter Verwendung der Resultate aus c) und d).

PROBLEM 6 - OXIDATION VON DOPPELBINDUNGEN ZU DIOLEN**14 PUNKTE**

Die Oxidation von Olefinen zu Diolen, die so genannte Dihydroxylierung, ist eine gut bekannte Reaktion in der organischen Chemie. Typischerweise wird dazu Osmiumtetroxid (OsO_4) verwendet.

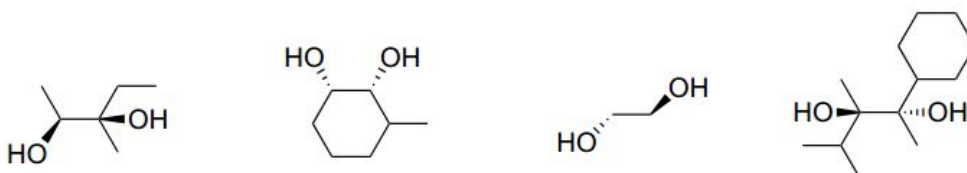
- a) Bei der Dihydroxylierung von Dihydropyran (siehe unten) gibt es mehr als ein mögliches Produkt. Wieviele Produkte sind möglich? Zeichne diese.



- b) Wird die Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid durchgeführt, wird nur die Hälfte der möglichen Produkte gebildet. Rahme die zu erwartende(n) Produkt(e) ein. Handelt es sich dabei um das syn oder das anti Produkt?
- c) Um die/das andere(n) Produkt(e) zu bekommen, kann man zunächst das Epoxid bilden und dieses danach mit einer Hydroxid-Base öffnen. Zeichne die fehlenden Verbindungen und beschreibe den Mechanismus des zweiten Reaktionsschritts mit Pfeilen. Ein Produkt pro Reaktionsschritt reicht aus.



- d) Folgende Diole wurden aus Olefinen nach Umsetzung mit Osmiumtetroxid hergestellt. Zeichne die ursprünglichen Olefine aus welchen sie synthetisiert wurden.

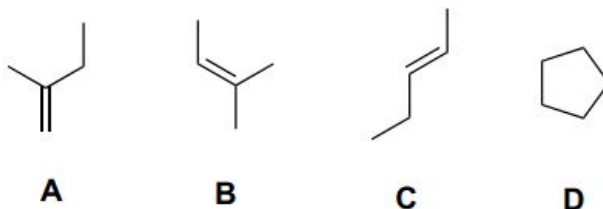


PROBLEM 7 - NMR-ANALYSE VERSCHIEDENER KONSTITUTIONSISOMERE

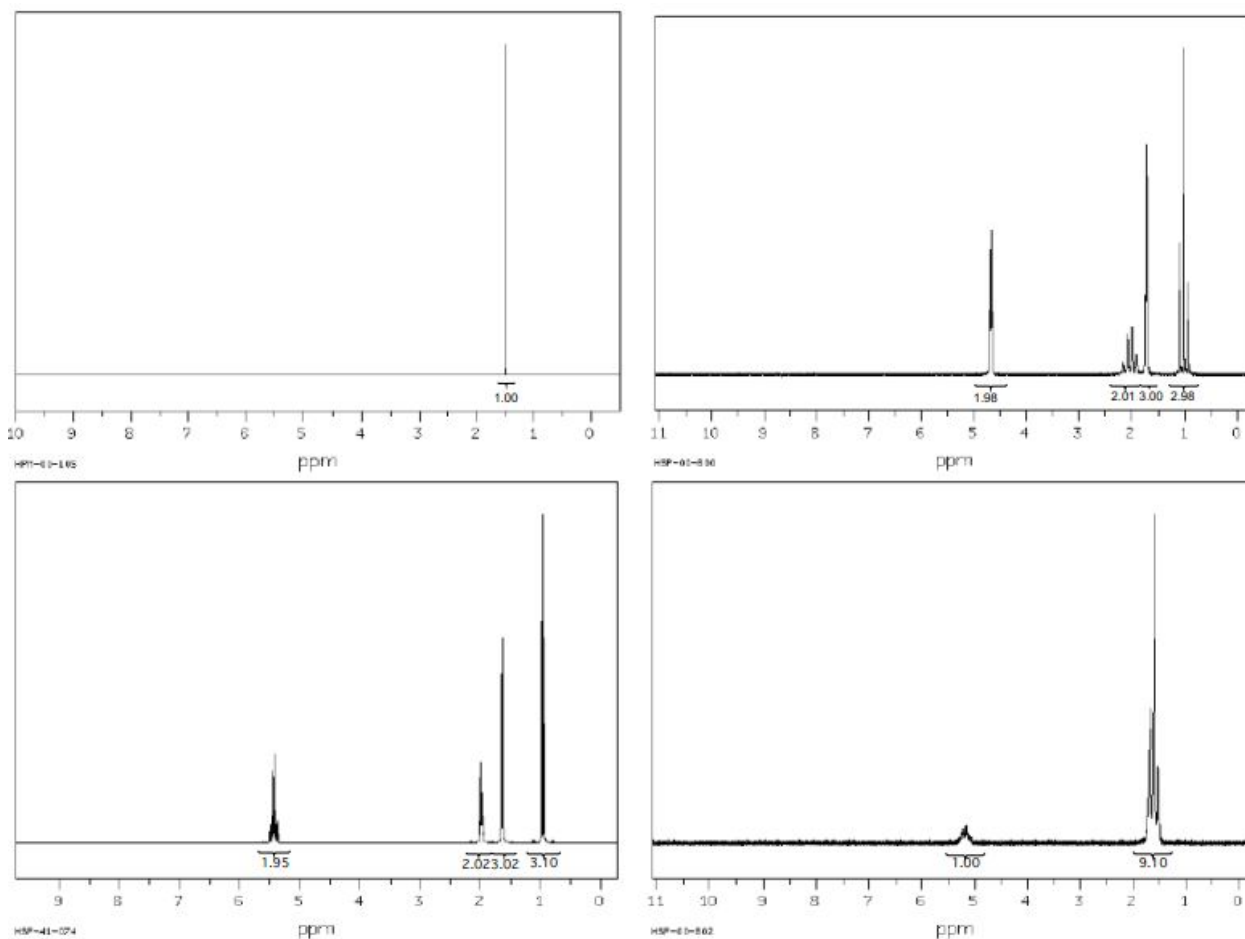
14 PUNKTE

Konstitutionsisomere können nicht durch die Elementaranalyse voneinander unterschieden werden. Deshalb nimmt man andere Methoden zu Hilfe, wie etwa die NMR Spektroskopie.

- a) Es sind vier mögliche Strukturen für die Bruttoformel C_5H_{10} gegeben. Aber es gibt noch viele mehr. Welche Isomere wären sonst noch denkbar?



- b) Benenne die Verbindungen A bis D.
c) Weise die Verbindungen A-D den unten gegebenen Spektren zu.



- d) Erkläre warum das erste Spektrum keine Kopplungen und nur ein Signal aufweist.

PROBLEM 8 - ORGANISCHE CHEMIE

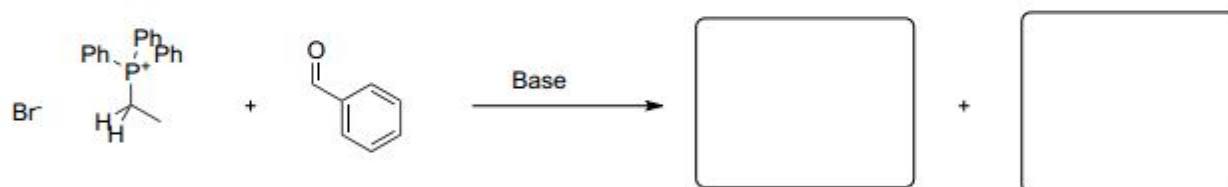
14 PUNKTE

Vervollständige die folgenden Reaktionen und benenne sie falls nötig.

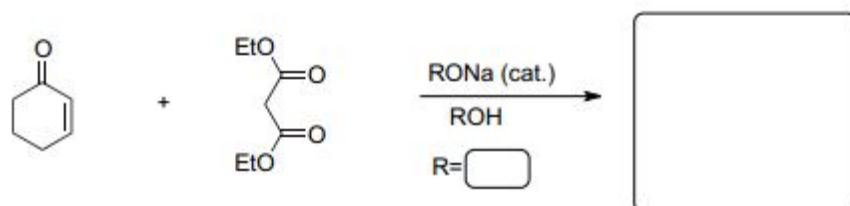
a) _____



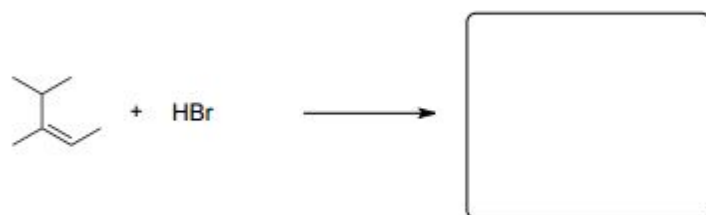
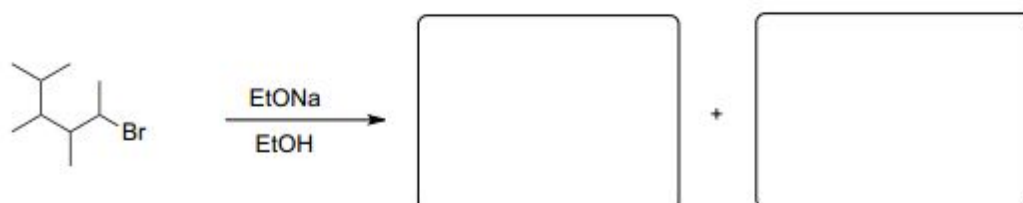
b) _____



c) _____



d) _____

e) E_2 -Eliminierung

f) Kennzeichne das Hauptprodukt bei Aufgabe e)

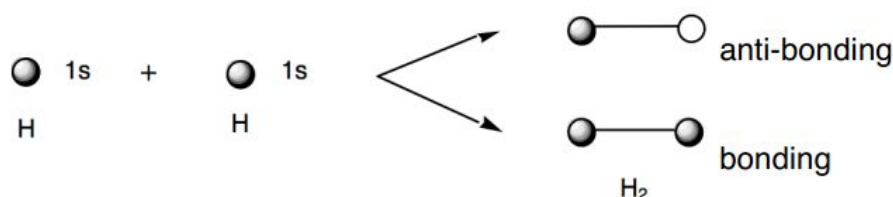
3.3.7 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2010**PROBLEM 1 - MULTIPLE CHOICE**

Markiere die richtigen Antworten. Es können mehrere Antworten pro Frage richtig sein.

- a) Welche Halbzellenreaktion läuft an der Kathode einer Brennstoffzelle ab?
- a) $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
 - b) $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
 - c) $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$
 - d) $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$
- b) Ein Radioemitter sendet auf einer Frequenz von 103.8 MHz. Welche Wellenlänge hat diese Strahlung?
- a) $3.11 \cdot 10^{16} \text{ m}$
 - b) $2.89 \cdot 10^6 \text{ m}$
 - c) $2.89 \cdot 10^0 \text{ m}$
 - d) $3.46 \cdot 10^{-1} \text{ m}$
 - e) $3.46 \cdot 10^{-7} \text{ m}$
- c) Welche Reagentien werden benötigt für die Umwandlung von R-NH_2 zu R-N_2^+ ?
- a) HNO_3 und H_2SO_4
 - b) NaNO_2 und H_2SO_4
 - c) LiAlH_4
 - d) $\text{H}_2\text{NC(=O)NH}_2$
 - e) C_6H_6
- d) Die Standardbildungs-Gibbs-Energie von CO ist $-137.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion bei 25°C ?
- a) $5 \cdot 10^{12}$
 - b) $8 \cdot 10^{-25}$
 - c) $3 \cdot 10^2$
 - d) $1 \cdot 10^{24}$
 - e) $7 \cdot 10^{-8}$
- e) Die Kinetik der Reaktion $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$ ist 1er Ordnung in Fe^{2+} und Ag^+ , die Gesamtordnung der Reaktion ist 2. Man hat eine Lösung mit den Anfangskonzentrationen $[\text{Fe}^{2+}] = 0.01 \text{ mM}$ und $[\text{Ag}^+] = 1.0 \text{ mM}$; man misst die Konzentration von Fe^{2+} mithilfe einer Photospektrometers. Von welcher Form ist die beobachtete Kurve?
- a) Linear
 - b) Exponentiell
 - c) Mit $\frac{1}{t}$
 - d) Logarithmisch

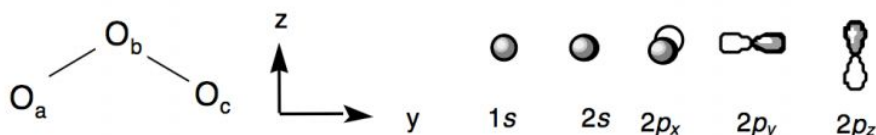
PROBLEM 2 - ORBITALE

Wenn sich 2 H-Atome annähern, können ihre 1s Atomorbitale(AO) miteinander wechselwirken. Dabei bilden sie 2 Molekülorbitale (MO) aus, ein bindendes und ein antibindendes:



Auf die gleiche Weise kann man auch die AOs grösserer Moleküle miteinander kombinieren. Allerdings muss man dann auf die Symmetrie des Moleküls aufpassen.

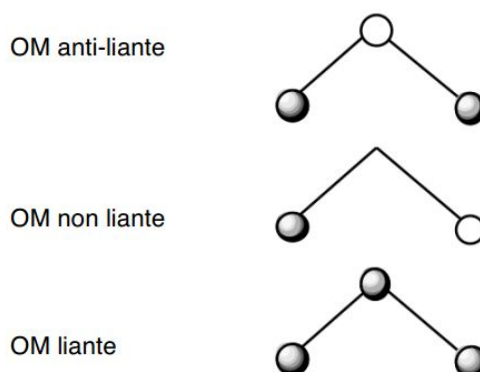
Betrachten wir das Molekül Ozon, O₃, welches die Form eines V hat. Wenn man die 3 Atome in die *yz*-Ebene legt, dann sehen die Orbitale 1s, 2s, 2p_x, 2p_y und 2p_z folgendermassen aus:



Die terminalen Atome O_a und O_c haben die gleichen Symmetrieeigenschaften: Ihre 1s AO können sich symmetrisch und antisymmetrisch kombinieren.



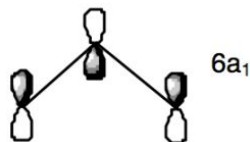
Das 1s AO des zentralen Atoms O_b kann (aufgrund der Symmetrie) nicht mit der vorhergehenden antisymmetrischen Kombination wechselwirken. Allerdings kann es mit der symmetrischen Kombination wechselwirken, wobei ein bindendes und ein antibindendes MO entsteht. Das antisymmetrische MO der terminalen O ist nichtbindend.



- a) Konstruiere in gleicher Weise die MOs mit den Wechselwirkungen der AOs 2s, 2p_x, 2p_y und 2p_z. Beginne jeweils mit den beiden AOs der terminalen Atomen.

Wir sortieren diese MOs nun nach aufsteigender Energie. Dieses MO-Schema gilt qualitativ allgemein für XY_2 Moleküle. Man muss aber beachten, dass das Molekül gewinkelt ist und dass sich die Energie eines MOs verändert beim Übergang eines linearen Moleküls wie CO_2 zu einem gewinkelten Molekül. In einem Walshdiagramm ist die Energie eines MOs gegen den Bindungswinkel aufgetragen. Jedes MO bekommt einen Namen, der von den Symmetrieeigenschaften abgeleitet ist.

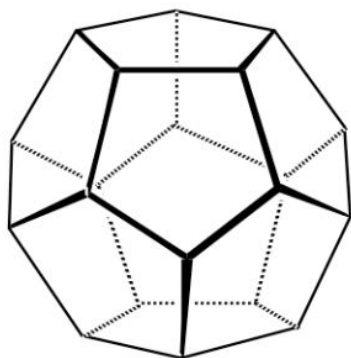
Das $6a_1$ z.B. sieht folgendermassen aus



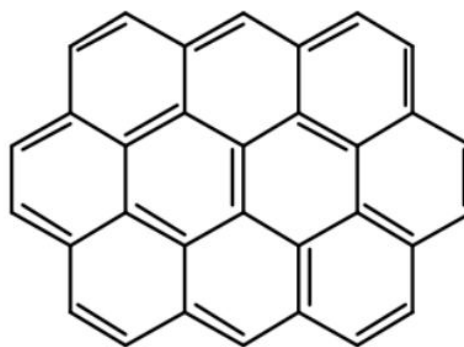
- b) Warum steigt die Energie dieses $6a_1$ Orbitals sehr stark beim Übergang des Bindungswinkels von 90° zu 180° .

PROBLEM 3 - FULLERENE

Die dreidimensionalen Strukturen von polycyclischen Molekülen können erklärt werden durch die Minimierung der Winkelspannungen. Betrachten wir die folgenden Moleküle:



Dodecaédrane, $C_{20}H_{20}$



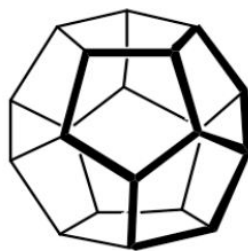
Ovalène, $C_{32}H_{14}$

Jeder C_5 -Ring im Dodecahedran ist ein reguläres Fünfeck und jeder C_6 -Ring des Ovaléns ist ein reguläres Sechseck.

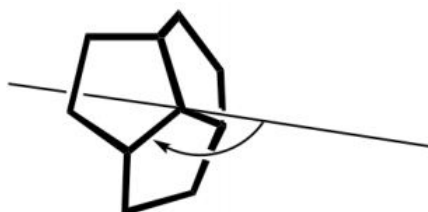
- Wie gross sind die C-C-C Bindungswinkel in diesen beiden Strukturen?
- Welche Konfiguration (trigonal 120° , tetraedisch 109.5° oder oktaedrisch 90°) entspricht am ehesten derjenigen in diesen Molekülen, ausgehend von den unter a) bestimmten Bindungswinkeln?
- Welche Hybridisierung (sp , sp^2 , sp^3) ist am besten geeignet um die Geometrie dieser beiden Moleküle zu erklären?

Das Molekül Dodecahedren entspricht dem Dodecahedran, bei dem man eine Einfachbindung CH-CH durch eine Doppelbindung C=C ersetzt.

Wir nennen nun „Knoten“ die Figur, welche durch die drei an einem C-Atom anliegenden Polygone gebildet wird. Unten gegeben ist ein Beispiel eines Knotens bei Dodecahedran:



Wir sagen, wir haben eine „Abweichung von der Planarität“ bei diesen Knoten.

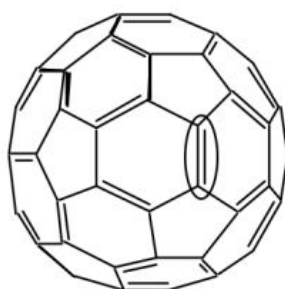


Wir werden nun diese Überlegungen auf Fullerene anwenden, von denen das bekannteste C_{60} ist, welches unten abgebildet ist.



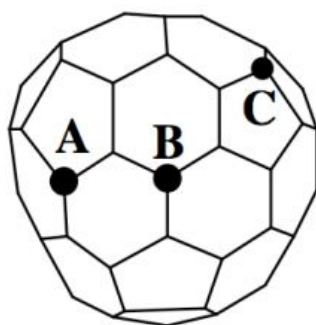
Alle Knoten in C_{60} sind Äquivalent.

Betrachten wir die Addition von H_2 an eine Doppelbindung (hier in Fulleren):

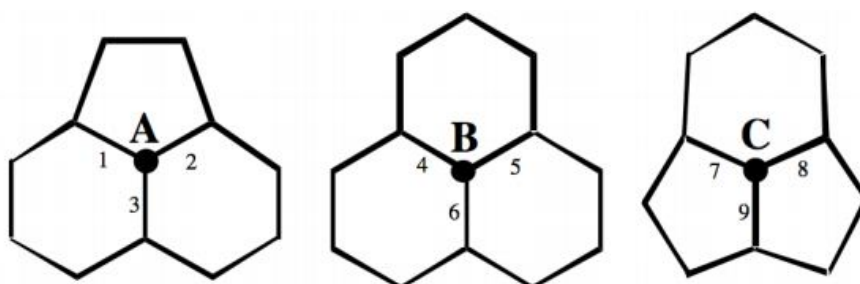


- d) Bei welchem der drei Moleküle (C_{60} , Dodecahedren und Ovalen) ist die Addition von H_2 am meisten exothermisch?
- e) Bei welchem der drei Moleküle (C_{60} , Dodecahedren und Ovalen) ist die Addition von H_2 am wenigsten exothermisch?

Es existieren auch Fullerene mit weniger als 60 C, zum Beispiel C_{58} . Die Struktur von C_{58} , ohne Angabe der Doppelbindungen, sieht folgendermassen aus:



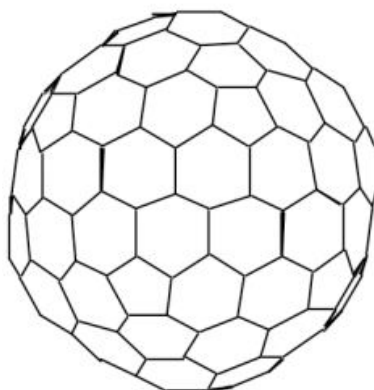
Es existieren 3 Arten von Knoten, A, B und C, welche nachmals aufgezeichnet sind:



f) Welche dieser Knoten hat die kleinste Abweichung von der Planarität?

g) Welche dieser Knoten hat die grösste Abweichung von der Planarität?

Betrachten wir nun ein grösseres Fulleren, C_{180} :



In erster Näherung kann man sagen dass C_{60} und C_{180} fast perfekte Kugeln sind.

h) Ist die durchschnittliche Abweichung von der Planarität grösser bei C_{60} oder C_{180} ?

PROBLEM 4 - EISEN UND STAHL

Das Metall Eisen schmilzt bei 1811 K. Während man es auf diese Temperatur erhitzt, wechselt es mehrmals seine Struktur und entsprechend die Kristallstruktur. Bei $T < 1185$ K ist die Kristallstruktur kubisch-zentriert; diese Phase wird auch α -Eisen genannt. Für $1185 \text{ K} < T < 1667$ K ist die Kristallstruktur kubisch-flächenzentriert, γ -Eisen genannt. Bei $1667 \text{ K} < T < 1811$ K hat man das δ -Eisen, welchen eine kubisch-zentrierte Kristallstruktur hat.

Die Dichte von Eisen bei 293 K beträgt 7.874 g cm^{-3} .

a) Berechne den Atomradius r von Eisen bei 293 K.



- b) Berechne die Dichte von Eisen in g cm^{-3} bei 1250 K unter Vernachlässigung der thermischen Ausdehnung (benutze den Radius aus Aufgabe a)).

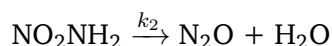
Stahl ist eine Eisen-Kohlenstoff Legierung, in welcher die kleinen C Atome in den Lücken der Kristallstruktur des Eisens sind. Am Ende des Hochofens enthält der Stahl 4.3% Massenprozent Kohlenstoff. Wenn man den Stahl schnell abkühlt, erhält man einen harten Feststoff, auch Martensit genannt, der in der gleichen Kristallstruktur wie α -Eisen kristallisiert.

Wir nehmen an, dass die Kohlenstoffatome gleichmässig über die ganze Legierung verteilt sind.

- c) Berechne die durchschnittliche Anzahl Kohlenstoffatome in einer Einheitszelle von Martensit, welche 4.3% Massenprozent Kohlenstoff hat.
- d) Berechne die Dichte dieses Materials (in g cm^{-3}).

PROBLEM 5 - KINETIK

Nitramid NO_2NH_2 zerfällt in einer wässrigen Lösung langsam nach der folgenden Gesamtreaktion:



Das Experiment ergibt folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

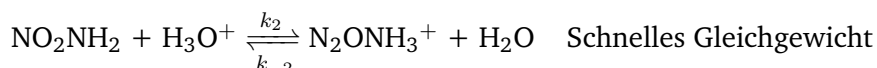
$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \cdot \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

- a) Welche experimentelle Gesamtreaktionsordnung erhält man bei der Reaktion in einer gepufferten Lösung?
- b) Welcher der folgenden Mechanismen ist am besten geeignet, um das experimentell bestimmte Geschwindigkeitsgesetz zu erklären? Begründe deine Antwort.

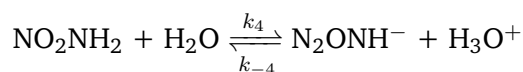
Mechanismus 1:



Mechanismus 2:



Mechanismus 3:



- c) Wie ist die experimentelle Geschwindigkeitskonstante k mathematisch verknüpft mit den Geschwindigkeitskonstanten des gewählten Mechanismus?
- d) Zeige, dass OH^- Ionen die Gesamtreaktion katalysieren.

Man hat die Reaktion durchgeführt in einem geschlossenen Gefäss mit einem Volumen V und einer konstanten Temperatur T . Gemessen wurde der Partialdruck von N_2O bei unterschiedlichen Zeiten. In der Tabelle sind die Resultate wiedergegeben:

t [min]	0	5	10	15	20	25
p [Pa]	0	6800	12400	17200	20800	24000

Nach genügend langer Zeit stabilisiert sich der Druck bei 40000 Pa.

- e) Erstelle mit diesen experimentellen Werten eine Graphik, welche die zu Beginn dieses Problems gezeigte Kinetik darstellt.
- f) Gib die mathematische Beziehung zwischen den Messwerten und einer Konstanten $k' = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$.
- g) Berechne den numerischen Wert von k' .

PROBLEM 6 - SPEKTRUM VON CO

Die Rotationsenergieniveaus eines zweiatomigen Moleküls werden beschrieben durch die Formel

$$E_J = B \cdot J \cdot (J + 1)$$

wobei J die Rotationsquantenzahl des Moleküls und B seine Rotationskonstante ist. B hängt ab von der reduzierten Masse μ und der Länge der Bindung R nach

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot \mu \cdot R^2}$$

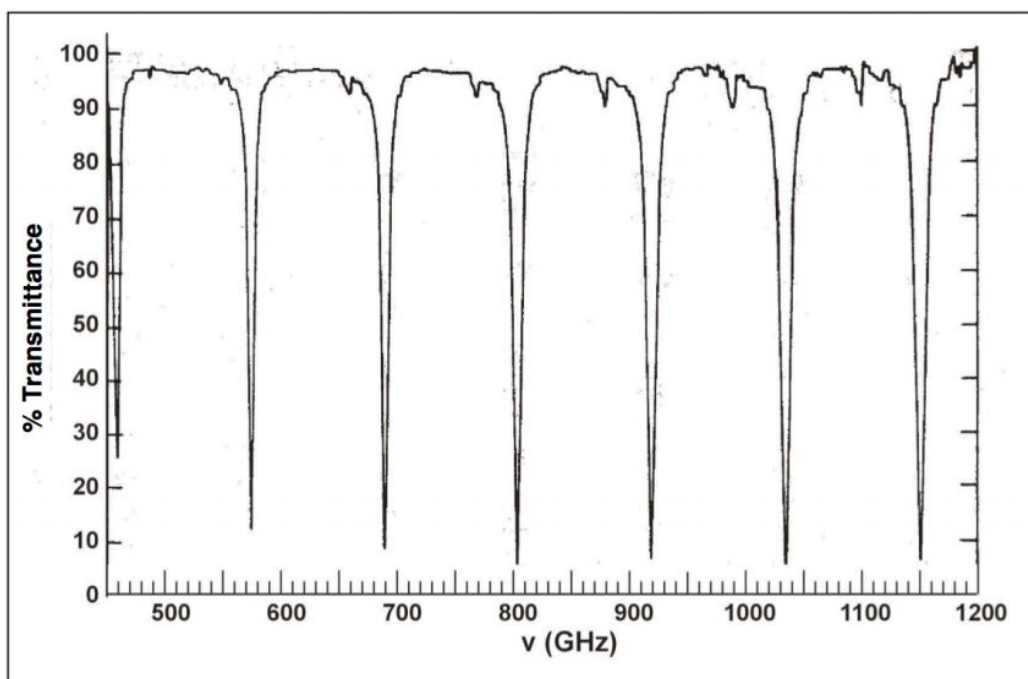
Im allgemeinen werden Übergänge zwischen zwei benachbarten Zuständen beobachtet. Dies impliziert eine Energie der absorbierten Photonen von

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2 \cdot B \cdot (J + 1)$$

Als Konsequenz davon sind die beobachteten Rotationsübergänge, welche die Absorptionsspitzen im Spektrum verursachen, getrennt mit einer Distanz $\Delta\nu = \frac{2B}{h}$; siehe das Spektrum unten.

Unten abgebildet ist das Spektrum von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Bestimme daraus

- a) $\Delta\nu$
- b) B
- c) R



3.3.8 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2009

PROBLEM 1 - MULTIPLE CHOICE

16 PUNKTE

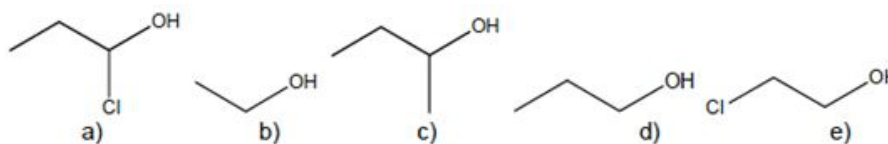
Geben Sie bei den folgenden Aufgaben die Buchstaben der richtigen Antwort(en) an:

- a) Welche der folgenden Stoffe ergeben eine basisch reagierende wässrige Lösung?
a) NaCl b) HCl c) Na₂CO₃ d) NH₃ e) Na₂SO₄
- b) Die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion hat bei 25°C den Wert $4.6 \cdot 10^{-3}$, bei 100°C den Wert $2.3 \cdot 10^{-1}$. Welche Aussage ist richtig?

Die Reaktion ist

- a) exotherm
b) exotherm nur bei steigendem Druck
c) endotherm
d) kinetisch gesteuert
- c) Löst man festes NH₄NO₃ in Wasser von 25°C, sinkt die Temperatur der Lösung. Welche Aussagen über das Vorzeichen von ΔH und ΔS für diesen Vorgang sind richtig?
a) $\Delta H < 0$ b) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ c) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ d) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$
- d) Wenn FeCl₃ in reinem Sauerstoff gezündet wird, läuft die folgende Reaktion ab:
$$4 \text{FeCl}_3(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{Cl}_2(\text{g})$$

3 mol FeCl₃ werden in 2 mol O₂ gezündet. Welche Stoffmenge von welchem Reagenz ist im Überschuss vorhanden?
a) 0.33 mol FeCl₃ b) 0.67 mol FeCl₃ c) 0.25 mol O₂ d) 0.5 mol O₂
- e) Wie gross ist die Anzahl ungepaarter Elektronen in einem Nickel Atom im Grundzustand?
a) 1 b) 2 c) 3 d) 0 e) 4
- f) Welche der Moleküle haben ein permanentes Dipolmoment?
a) CCl₄ b) CH₂Cl₂ c) C₂Cl₂ d) C₂Cl₄ e) CHCl₃
- g) Das Löslichkeitsprodukt von AgCl beträgt $10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$. Von AgCl wird die Löslichkeit I. in reinem Wasser, II. in $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ AgNO}_3$ und III. in $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$ bestimmt. Die Löslichkeit ist in
a) I = II = III b) I < II < III c) II = III < I d) II < III < I
- h) In welchem der folgenden Alkohole wird die Hydroxylgruppe am schnellsten zur Aldehydgruppe oxidiert (z.B. mit Dichromat)?



PROBLEM 2 - ELEKTROCHEMIE UND GLEICHGEWICHTE

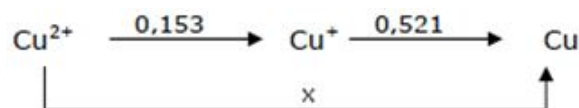
12 PUNKTE

Kupfer kann Ionen des Typs Cu⁺ und Cu²⁺ bilden. Dabei gelten die folgenden Standardpotenziale:

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.153 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.521 \text{ V}$$

Diese Potenziale können in einem Diagramm dargestellt werden:

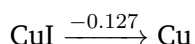


a) Benutzen Sie dieses Diagramm, um x zu berechnen.

b) Ist Cu^+ stabil in Bezug auf eine Disproportionierung?

Geben Sie ein einfaches Kriterium an, nach dem man aus dem Diagramm erkennen kann, ob eine Disproportionierung stattfindet. Begründen Sie dies durch eine Rechnung für ΔG .

Ob nun Cu^+ stabil in Bezug auf eine Disproportionierung ist oder nicht, auch für Reaktionen, die ggf. nicht freiwillig ablaufen, kann man eine Gleichgewichtskonstante berechnen. Nimmt man CuI (bei $c(\text{I}^-) = 1 \text{ mol l}^{-1}$) an Stelle von Cu^+ in das Diagramm auf, ergibt sich



c) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K für die Disproportionierungsreaktion.

d) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt K_L von CuI .

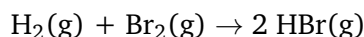
PROBLEM 3 - FREIE ENTHALPIE UND GLEICHGEWICHT

9 PUNKTE

Gegeben sind die folgenden Werte (25 °C, für diese Aufgabe werden die Werte als temperaturunabhängig angesehen)

$$\begin{array}{ll}
 S^\circ(\text{H}_2(g)) = 130.58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} & S^\circ(\text{Br}_2(l)) = 152.23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\
 \Delta H_f^\circ(\text{Br}_2(g)) = 30.91 \text{ kJ mol}^{-1} & S^\circ(\text{Br}_2(g)) = 245.35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\
 \Delta H_f^\circ(\text{HBr}(g)) = -36.23 \text{ kJ mol}^{-1} & S^\circ(\text{HBr}(g)) = 198.32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}
 \end{array}$$

a) Berechnen Sie ΔG° für folgende Reaktion bei 25 °C

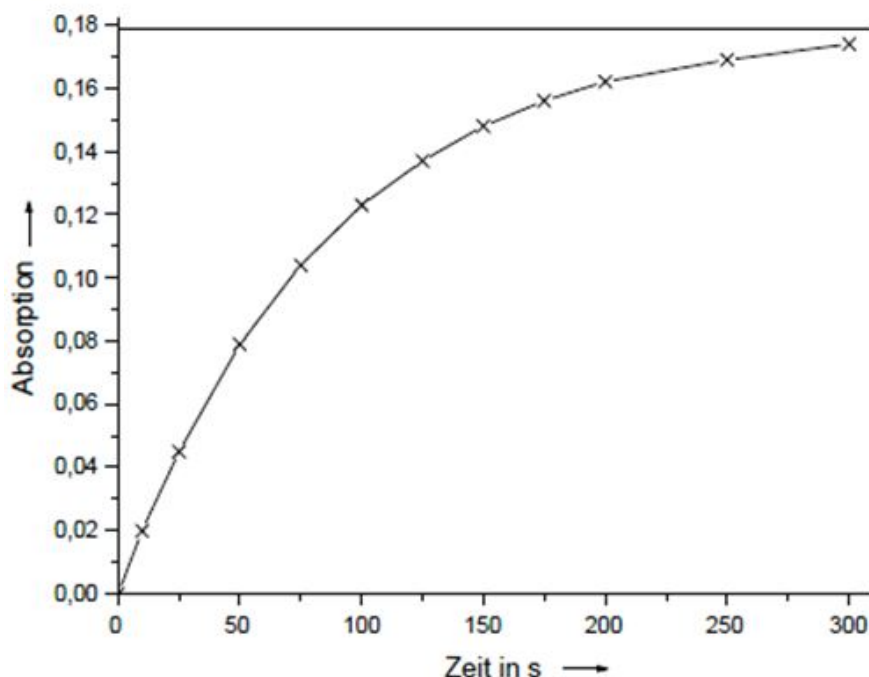


b) K und K_p haben für diese Reaktion den gleichen Wert. Warum?

c) Berechnen Sie die Siedetemperatur von Brom bei Normaldruck.

PROBLEM 4 - KINETIK

11 PUNKTE



Der Zerfall von A wurde spektrometrisch verfolgt.



In eine Küvette (Länge 0.95 cm) wurde eine Lösung von A ($c(A) = 0.020 \text{ mol l}^{-1}$) gefüllt. Die Absorption wurde bei einer Wellenlänge gemessen, bei der nur Verbindung B absorbiert. Die Grafik zeigt die gefundenen Werte. Die horizontale Linie repräsentiert den Grenzwert der Absorption bei t_{∞} .

- Bestimmen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_B von B.
- Berechnen Sie die Durchschnittsgeschwindigkeit für die ersten 50 s der Reaktion.
- Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante.
- Berechnen Sie damit die Anfangsgeschwindigkeit v_0 .
- Berechnen Sie die Halbwertszeit des Zerfalls.
- Prüfen Sie, ob die berechnete Halbwertszeit und der Graph zusammenpassen.

PROBLEM 5 - CHEMIE DES ELEMENTS X

17 PUNKTE

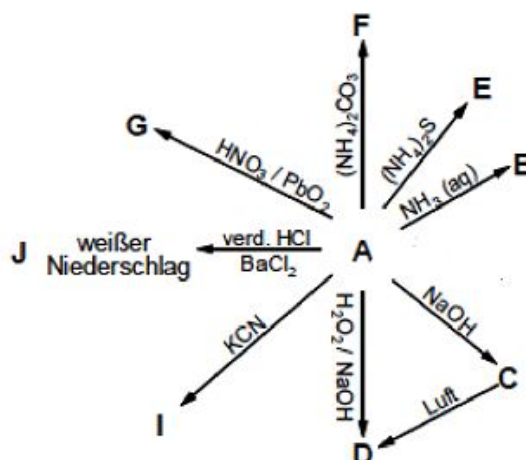
Die Elementaranalyse eines käuflichen Salzes A des 3d-Block Metalls X liefert folgende Daten:

Komponente	Sauerstoff	Schwefel	Wasserstoff	X
Massenanteil in %	57.38	14.38	3.62	24.62

Ferner weiss man, dass die Verbindung A vier Moleküle Kristallwasser enthält.

- Bestimmen Sie mit Hilfe der Daten in der Tabelle das Metall X und geben Sie die Verbindung A an.

Die wässrige Lösung von A zeigt folgende Reaktionen (ausser bei Luft handelt es sich bei den Reaktionspartnern stets um wässrige Lösungen):



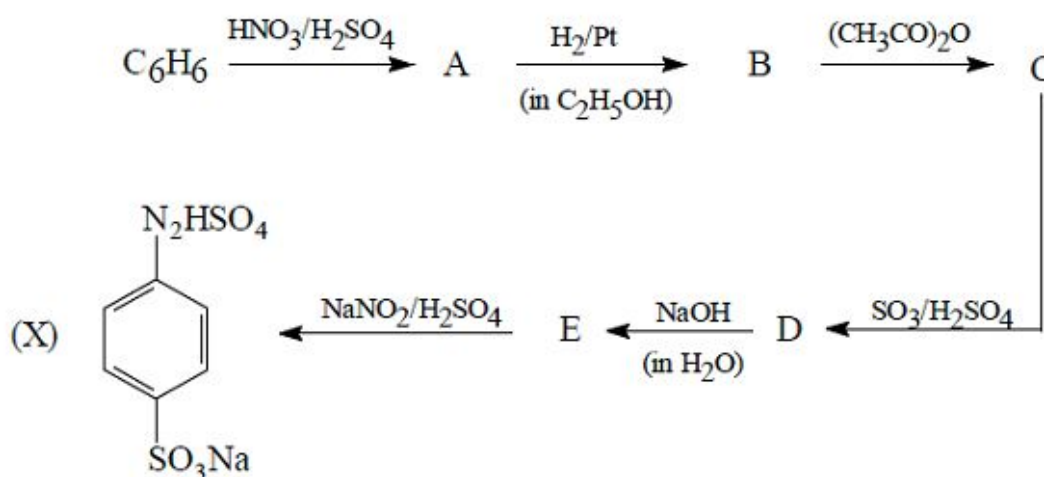
Die Verbindung H wurde ausgelassen, die Verbindung G ist tief violett gefärbt und die Verbindungen B und I sind Komplexverbindungen.

- Um welche Verbindungen C bis J von X handelt es sich? Geben Sie jeweils die Formel des X-haltigen Produkts an und formulieren Sie für die Reaktion G die gesamte Reaktionsgleichung.
- Berechnen Sie für die in wässriger Lösung vorliegenden X-haltigen Spezies A, G und I das zu erwartende magnetische Moment μ_B ($\mu_B = \sqrt{n \cdot (n + 2)}$, n = Anzahl der ungepaarten Elektronen, Ergebnis in Bohrschen Magneton, bei Komplex-Ionen einen oktaedrischen Komplex annehmen).

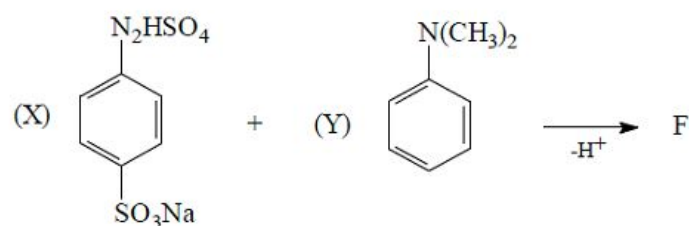
PROBLEM 6 - ORGANISCHE SYNTHESE

14 PUNKTE

Gegeben sind die nachfolgenden Reaktionsschemata:



und



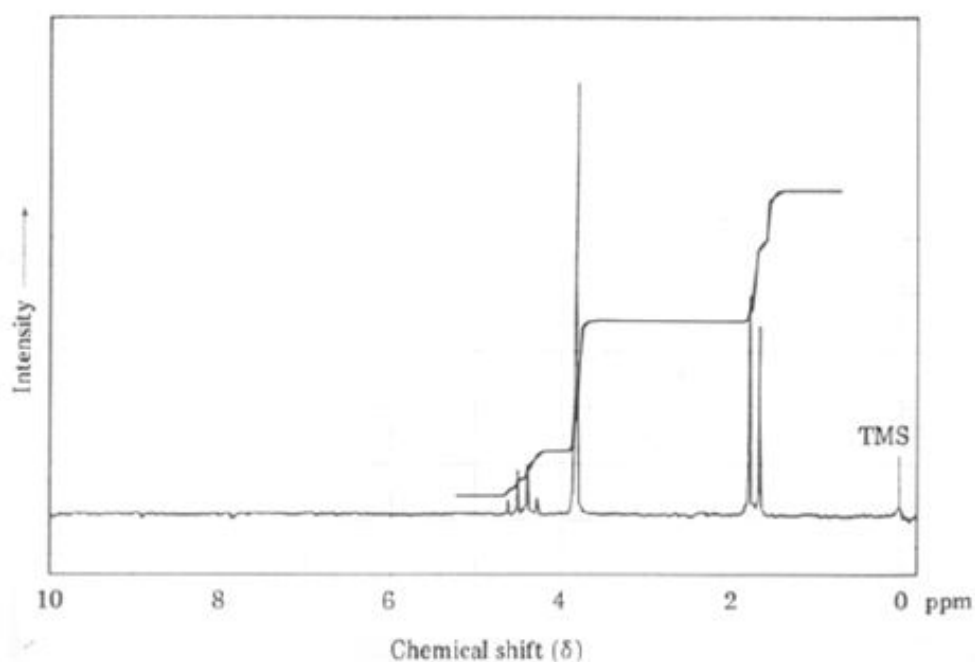
- a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis F an.
- b) Geben Sie die jeweiligen Reaktionsprodukte an:
 Verbindung X reagiert mit
- NaI
 - KCN (CuCN)
 - H₂O

PROBLEM 7 - ANALYSE EINER ORGANISCHEN VERBINDUNG**13 PUNKTE**

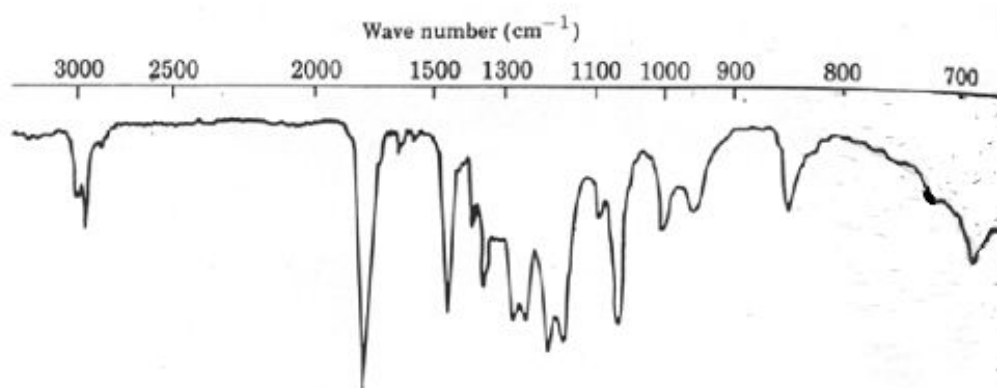
Die Untersuchung einer organischen Verbindung X ergab folgende Ergebnisse:

- Durch qualitative und quantitative Untersuchungen ergaben sich folgende Atomverhältnisse für die Verbindung X: $C : H : O = 4 : 7 : 2$ und ein weiteres Element.
- Im Massenspektrum erscheinen die höchsten Peaks bei $\frac{m}{z} = 122$ und 124 im Verhältnis 3:1.
- Verbindung X zeigt folgendes ¹H-NMR und IR Spektrum:

¹H-NMR der Verbindung X:



IR-Spektrum der Verbindung X:



- Geben Sie die Summenformel der Verbindung X an.
- Ordnen Sie den Signalen im ^1H -NMR Spektrum die entsprechende Strukturmerkmale der Verbindung zu.
- Geben Sie einen Strukturvorschlag für die Verbindung X an.
- X ist eine optisch aktive Verbindung. Zeichnen Sie die R-Konfiguration von X auf.

3.3.9 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2008**PROBLEM 1 - KURZFRAGEN****13 PUNKTE**

1. Die folgenden Feststoffe werden einzeln in Wasser gelöst: KNO_3 , Na_2CO_3 , BaCl_2 , ZnCl_2 und AgNO_3 . Anschliessend werden immer je zwei verschiedene Lösungen vermischt. Es sind also zehn verschiedene Kombinationen möglich.
Wie viele Niederschläge resultieren dabei? Wie lauten deren Formeln?
2. Das Lösen von 25.5 g HCl in 90 g Wasser ergibt eine Lösung mit einem Gesamtvolumen von 100 ml. Berechne den Stoffmengenanteil (Molenbruch) von HCl?
3. Die Massenanalyse einer Verbindung ergibt: 58.82% C, 9.80% H und 31.27% O.
Wie lautet die einfachste Formel der gesuchten Verbindung? Für die Molmasse M von H, C und O können 1, 12 und 16 verwendet werden.
4. Berechne den pH-Wert einer 0.01M Benzoesäure-Lösung, welche 0.02mol Natriumbenzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ pro Liter Lösung enthält? Der K_s von Benzoesäure beträgt $6.5 \cdot 10^{-5}$.
5. Bei der Elektrolyse einer wässrigen NaBr-Lösung entsteht eines der folgenden Produkte nicht. Welches?
 Br_2 , Na, OH^- , H_2 , O_2 und H_2O_2
6. Gegeben sind zwei Gasproben mit gleichen Volumina, gleichem Druck (1 atm) und gleicher Temperatur (20 °C). Die eine Probe besteht aus CH_4 , die andere aus O_2 . Die beiden Gasproben werden nun so gemischt, dass sich weder die Temperatur noch der Druck verändern.
Welche der folgenden Aussagen ist/sind richtig?
 - a) Die Masse von CH_4 ist halb so gross wie die Masse von O_2 .
 - b) Das Gemisch enthält mehr O_2 -Teilchen als CH_4 -Teilchen.
 - c) Die CH_4 -Moleküle reagieren mit den O_2 -Teilchen zu Methanol CH_3OH .
 - d) Die CH_4 -Moleküle reagieren mit den O_2 -Teilchen zu H_2O und CO_2 .
 - e) Beim Mischen der Gase wird Wärme frei.
7. Aus einem N und 2 O können entweder ein neutrales Molekül NO_2 oder zwei verschiedene Ionen NO_2^+ oder NO_2^- gebildet werden. Welche der drei Strukturen hat den grössten Bindungswinkel O-N-O?
8. Wie lautet der korrekte IUPAC-Name der folgenden Verbindung?
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$

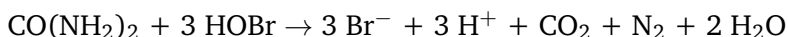
PROBLEM 2 - THERMODYNAMIK**14 PUNKTE**

Eine gesättigte Lösung von Br_2 in Wasser hat eine Konzentration von $0.2141 \text{ mol l}^{-1}$ bei 25 °C. Diese Lösung wird mit der Zeit sauer, weil sich durch eine Reaktion gleichzeitig Br^- und undissoziiertes HOBr bilden. Im Gleichgewichtszustand ist $[\text{HOBr}] = 0.00115 \text{ M}$.

- a) Wie lautet die Reaktionsgleichung für die Bildung von Br^- und HOBr?
- b) Welchen Wert hat die Gleichgewichtskonstante K_1 dieser Reaktion?
- c) Berechne die freie Standard-Reaktionsenthalpie ΔG° für diese (Gleichgewichts-)Reaktion?
- d) Das Normalpotential E_2° der Halbreaktion, in welcher Br_2 in Br^- überführt wird, beträgt +1.087V. Berechne das Normalpotential E_3° der folgenden Halbreaktion der Bildung von HOBr.



Nun wird Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ zur Lösung gegeben. Harnstoff reagiert weder mit H^+ noch mit Br^- , zersetzt aber HOBr nach



und verschiebt damit das ursprüngliche Gleichgewicht.

- e) Welche Masse an Harnstoff muss zu einem Liter der Lösung zugegeben werden, damit die Reaktion vollständig ablaufen kann?
- f) Berechne den pH-Wert der resultierenden Lösung.

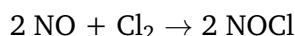
Schliesslich wird noch Silbernitrat AgNO_3 zugegeben, bis sich ein unlöslicher Niederschlag von AgBr bildet ($K_L = 8.1 \cdot 10^{-13} \text{M}^2$). Ein Silberblech wird in die trübe Lösung eingetaucht. Das Normalpotential von Ag/Ag^+ beträgt 0.800 V.

- g) Berechne das Potential des eingetauchten Silberblechs.

PROBLEM 3 - KINETIK

7 PUNKTE

Die Reaktion



ist 2. Ordnung bezüglich NO, 1. Ordnung bezüglich Cl_2 und gesamthaft 3. Ordnung.

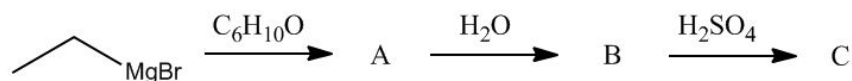
Zum Zeitpunkt $t = 0$ werden 0.02 mol NO und 0.02 mol Cl_2 in einem 1-Liter-Gefäss gemischt. Man stellt die Anfangsgeschwindigkeit v_0 fest. Berechne die Reaktionsgeschwindigkeit v als Funktion von v_0 unter den folgenden Bedingungen:

1. Die Hälfte des NO-Gases ist verbraucht.
2. Die Hälfte des Cl_2 -Gases ist verbraucht.
3. $\frac{2}{3}$ des NO-Gases ist verbraucht.
4. Zum Zeitpunkt $t = 0$, wenn zu Beginn 0.04 mol NO und 0.02 mol Cl_2 im gleichen Gefäss (1 Liter) als Gemisch vorliegen.
5. Zum Zeitpunkt $t = 0$, wenn zu Beginn 0.02 mol NO und 0.02 mol Cl_2 in einem Halbliter-Gefäss als Gemisch vorliegen.

PROBLEM 4 - ORGANISCHE CHEMIE

10 PUNKTE

1. Durch kalte Oxidation eines Alkens mit Permanganat verschwindet die Doppelbindung und die beiden zuvor sp^2 hybridisierten C-Atome verbinden sich syn-artig mit je einem OH. Durch heisse Oxidation wird die Doppelbindung vollständig gebrochen und beide C-Atome in Carbonylgruppen überführt. Enthält die Carbonylgruppe ein H, verläuft deren Oxidation bis zur Carboxylgruppe.
 - a) Benenne das bei der kalten Oxidation von Cyclohexen entstehende Molekül.
 - b) Benenne das bei der heissen Oxidation von Cyclohexen entstehende Molekül.Gib, wo möglich, alle absoluten Konfigurationen an. Gib an, ob die Verbindungen chiral sind. Notiere alle kompletten Namen.
2. Hypobromige Säure HOBr wird an (E)-3-methylhex-2-en addiert. Was entsteht? Gib den vollständigen Namen und die Konfiguration an.
3. Gib die Strukturen der Stoffe A bis C an. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ist ein zyklischen Keton ohne $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung.

**PROBLEM 5 - INDIKATOREN****6 PUNKTE**

Ein Indikator mit der allgemeinen Formel HX ist im sauren Bereich farblos. Im basischen Bereich absorbiert X^- im violetten Bereich bei 410 nm mit einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 5017 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Man löst $8.00 \mu\text{mol}$ HX in 100 ml einer Lösung mit $\text{pH} = 4.2$. Ein Teil der Moleküle HX wird zu X^- . Diese Lösung wird bei 410 nm in einer Küvette mit Durchmesser 1 cm vermessen. Dabei wird die Intensität des Lichtstrahls halbiert.

1. Welche Farbe hat die Indikator-Lösung in einer 0.1 M NaOH?
2. Berechne den pK_S von HX.

3.4 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG

3.4.1 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2016

AUFGABE 1 - TITRATION

EINFÜHRUNG

Eine Mischung von Na_2CO_3 und Na_2HPO_4 wird bezüglich ihres Gehalts an Carbonat und HPO_4^{2-} -Ionen analysiert.

In einem ersten Schritt wird das Gemisch angesäuert mit HCl um CO_2 und H_3PO_4 zu generieren. CO_2 wird dann durch Aufkochen entfernt während H_3PO_4 und überschüssiges HCl in Lösung bleiben. Die Lösung wird dann mithilfe zweier Indikatoren titriert: Die starken Säuren (Überschuss an HCl , H_3PO_4) werden mit NaOH gegen Bromkresol Grün titriert, wobei beim Endpunkt H_2PO_4^- generiert wird. Der Farbumschlag von Gelb nach Blau tritt bei einem pH von ca. 4.5 auf. In einer zweiten Titration wird die Lösung mit NaOH gegen Thymolphthalein titriert, was zur Bildung von HPO_4^{2-} führt mit einem Farbumschlag von Farblos nach Blau bei pH 10.

Der Gehalt von Na_2CO_3 und Na_2HPO_4 kann anschliessend berechnet werden unter Berücksichtigung der zugegebenen HCl Menge und der zwei Titrationsvolumina.

EXPERIMENTELLE VORSCHRIFT

Ein Gemisch von Na_2CO_3 und Na_2HPO_4 wird in ein 50 ml Becherglas überführt. 10 ml 1 M HCl wird **vorsichtig** unter Rühren dazugegeben. So bald das Ausgasen beendet ist, wird der pH überprüft mit einem Indikatorpapier, er sollte unter pH 2 liegen. Die Lösung wird dann mit einem Uhrglas bedeckt und für 2 – 3 Minuten zum Sieden gebracht um CO_2 zu entfernen.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Kondensat auf dem Uhrglas mit deionisiertem Wasser zurück ins Becherglas gespült. Die Lösung wird dann in ein 100 ml Messkolben überführt. Das Becherglas wird noch 2 – 3 mal mit deionisiertem Wasser gespült, was auch in den Messkolben geleert wird. Anschliessend wird der Messkolben auf zur Marke aufgefüllt.

TITRATION GEGEN BROMKRESOL GRÜN (BCG)

Referenz für den Farbumschlag: Zu 3 Tropfen von 15% Na_2HPO_4 in 15 – 20 ml Wasser werden 3 Tropfen BCG-Lösung gegeben.

10 ml des Analyten werden vom Messkolben in einen Erlenmeyer-Kolben transferiert. 3 Tropfen der BCG-Lösung werden dazugegeben. Die Lösung wird dann mit der 0.05 M NaOH -Lösung titriert.

Die Titration muss mindestens 3 mal gemacht werden.

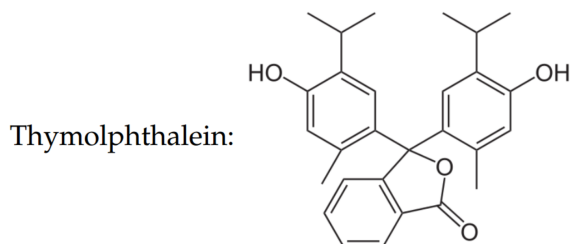
TITRATION GEGEN THYMOLPHTHALEIN (TP)

10 ml des Analyten werden vom Messkolben in einen Erlenmeyerkolben transferiert. 3 Tropfen der TP-Lösung werden hinzugefügt. Die Lösung wird anschliessend mit der 0.05 M NaOH -Lösung titriert.

Die Titration muss mindestens 3 mal gemacht werden.

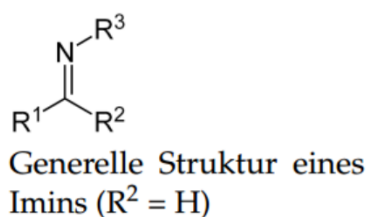
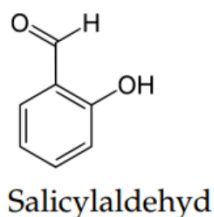
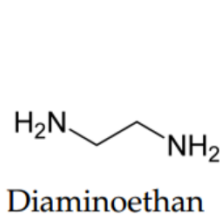
FRAGEN

- Füll die Titrationsvolumina in eine Tabelle ein.
- Gib die Reaktionsgleichungen für die Ansäuerung mit HCl an.
- Berechne den Gehalt von Na_2CO_3 und Na_2HPO_4 mit einem klaren Rechnungsweg.
- Weshalb ändert die Farbe von Thymolphthalein in einer basischen Lösung? Zeichne die entsprechende Reaktionssequenz und erkläre in einem Satz.



AUFGABE 2 - SYNTHESE VON SALEN

EINFÜHRUNG



Aldehyde und Amine können eine Kondensation zu Imine durchlaufen. In diesem Experiment wird das Produkt („Salen“) der Kondensation von Salicylaldehyd und Diaminoethan synthetisiert. Zu diesem Zweck werden die Reaktionskomponenten unter Rückfluss in Ethanol erhitzt und das Produkt nach Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert. Das Reaktionsprodukt wird anschliessend mittels Dünnschichtchromatographie (DC) analysiert.

EXPERIMENTELLE VORSCHRIFT

Wichtig: Salicylaldehyd und Diaminoethan sind gesundheitsschädlich. Immer mit Handschuhen arbeiten. Ausserhalb der Kapelle dürfen beide Chemikalien nur in Spritzen oder dem Reaktionsgefäss gehandhabt werden. Der Kanülendeckel sollte immer auf sein, ausser eine Chemikalie wird gerade transferiert. Gebrauchte Kanülen werden in der Kapelle im eigens dafür konzipierten Behälter entsorgt.

Bau eine Rückflussapparatur mit einem 250 ml Zweihalskolben und einem Rückflusskühler zusammen. Verschliesse den zweiten Hals mit einem Septum und füge anschliessend durch den Kühler 80 ml Ethanol hinzu. Unter starkem Rühren werden dann Salicylaldehyd (2.0 ml, 19 mmol) und Diaminoethan (0.64 ml, 9.6 mmol) in dieser Reihenfolge dazugegeben. Etwas Produkt ist möglicherweise schon auskristallisiert. Erhitze bis zum Sieden für 30 Minuten (Sdp. Ethanol 78 °C, Heizbad auf 90 °C stellen). Anschliessend wird der Kolben in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt und das

Produkt mittels Vakuumfiltration abgetrennt. Das Produkt wird dann mit Ethanol ($2 \cdot 10$ ml) gewaschen. Es ist erlaubt, im Kolben verbliebenes Produkt mit etwas zusätzlichem Ethanol herauszuspülen.

Verteile das Produkt auf dem Filterpapier um es trocknen zu lassen, und wäge es anschliessend.

FRAGEN

- Zeichne das Reaktionsschema (nicht den Mechanismus) der Reaktion mit allen Ausgangsstoffen und Produkten.
- Berechne die Ausbeute.
- Analysiere das Produkt mit DC (Heptan:Ethylacetat 2:1) mit Salicylaldehyd als Referenz. Überprüfe das TLC unter UV-Licht (254 nm) und markiere die Spots auf dem DC. Gib die R_f Werte für das Startmaterial und das Produkt an.
Das DC muss am Schluss abgegeben werden.
- Auch wenn ein pures Produkt analysiert wird sieht man auf dem DC die Präsenz von Salicylaldehyd. Zeichne einen Mechanismus, der dies erklärt. Hinweis: Silicagel ist leicht sauer.

3.4.2 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2015**AUFGABE 1****60 PUNKTE****BESTIMMUNG DER MENGE VON Mg^{2+} UND Zn^{2+} IN EINER UNBEKANNTEN PROBE****EINLEITUNG**

In dieser Aufgabe werden Sie die genaue Menge von Magnesium (als Mg^{2+}) und Zink (als Zn^{2+}) in einer unbekannten Mischung der beiden Metallkationen bestimmen. Dazu werden Sie zunächst die Menge an vorhandenen Zinkionen in der Lösung durch komplexometrische Rücktitration mit Zink nach einer Zugabe von EDTA im Überschuss bestimmen. Danach werden Sie mit einer zweiten komplexiometrischen Rücktitration nach erneuter Zugabe von EDTA die Menge an vorhandenen Magnesiumionen bestimmen.

BESTIMMUNG DER ZINKIONENMENGE

Es wurde Ihnen ein 100 ml Messkolben mit einer unbekannten Mischung von Zink(II)- und Magnesium(II)-Salzen bereitgestellt. Geben Sie 10 ml dieser Lösung in einen 250 ml Erlenmeyerkolben. Geben Sie 10 ml des zur Verfügung gestellten Acetatpuffers dazu und verdünnen Sie die Mischung auf ungefähr 80-90 ml mit destilliertem Wasser. Danach geben Sie 10.0 ml der zur Verfügung gestellten 0.05 M EDTA-Lösung in den Erlenmeyerkolben sowie eine Spatelspitze Xylenorange (1% w/w in KNO_3), wodurch die Lösung gelb werden sollte. Füllen Sie Ihre Bürette mit der 0.01 M ZnSO_4 -Lösung und titrieren Sie bis zum Farbumschlag von gelb zu rot-orange.

BESTIMMUNG DER MAGNESIUMIONENMENGE

Geben Sie nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes 5 ml Ammoniumpuffer zur Lösung sowie eine Spatelspitze Eriochromschwarz T (1% w/w in KNO_3), wodurch die Lösung leicht violett werden sollte. Geben Sie danach 5.0 ml der zur Verfügung gestellten 0.05 M EDTA-Lösung zur Lösung, welche nun blau sein sollte. Titrieren Sie mit der Zinksulfatlösung wieder bis zum Äquivalenzpunkt, wobei die Lösung wieder komplett violett sein sollte.

Wiederholen Sie den ganzen Ablauf mindestens zweimal oder bis zum Erreichen einer akzeptablen Genauigkeit.

AUSWERTUNG

Geben Sie hier die Werte für die erste Titration:

$V(\text{Zn}^{2+})$ in ml	$n(\text{Zn}^{2+})$ in ml

Geben Sie hier die Werte für die zweite Titration:

$V(\text{Zn}^{2+})$ in ml	$n(\text{Zn}^{2+})$ in ml

Berechnen Sie die Zink(II)konzentration in der ursprünglichen Lösung.
(Rechenweg angeben)

$$c(\text{Zn}^{2+}) = \underline{\hspace{5cm}}$$

Berechnen Sie die Magnesium(II)konzentration in der ursprünglichen Lösung.
(Rechenweg angeben)

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \underline{\hspace{5cm}}$$

Berechnen Sie die Masse an Magnesium(II) und Zink(II) welche ihnen gegeben wurde.
(Rechenweg angeben)

$$m(\text{Mg}^{2+}) = \underline{\hspace{5cm}} \quad m(\text{Zn}^{2+}) = \underline{\hspace{5cm}}$$

FRAGEN

- a) Geben Sie die chemische Gleichung für die kompleximetrische Titration eines Metallkations M^{2+} mit EDTA (in der Form $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$):
- b) Warum wird der Acetatpuffer vor der Titration zugegeben?

c) Zeiche die Struktur des entstandenen $[\text{Zn}(\text{EDTA})]^{2-}$ -Komplexes:

d) Geben Sie eine Begründung, warum die erste Titration die Menge an vorhandenem Zink und die zweite Titration die Menge an vorhandenem Magnesium bestimmt.

(Die Bildungskonstanten für die EDTA-Komplexe sind $\log(K_{\text{Mg}}) = 8.7$, $\log(K_{\text{Zn}}) = 16.5$)

AUFGABE 2

40 PUNKTE

KNOEVENAGEL KONDENSATION

EINLEITUNG

Sie werden eine schnelle Knoevenagel Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylacetonitril (Benzylcyanid) durchführen. Punkte werden für die Reinheit und die Ausbeute ihres Produktes gegeben.

HINWEIS: Vermeiden Sie jeglichen Kontakt mit den Chemikalien. Benützen Sie dazu Schutzhandschuhe und wechseln Sie diese regelmässig. Zur Vermeidung von giftigen Dämpfen sollen alle Chemikalienflaschen geschlossen sein, wenn sie nicht gerade verwendet werden. Lösungen in Ethanol sind im entsprechend angeschriebenen Lösungsmittelabfall zu entsorgen.

VORGEHENSWEISE

Geben Sie 1.59 g Benzaldehyd und 1.76 g Phenylacetonitril in einen 50 ml Zweihalsrundkolben. Geben Sie 20 ml Ethanol dazu. Geben Sie unter Rühren tropfenweise 1.5 ml einer 40% wässrigen NaOH-Lösung dazu. Rühren Sie weiter bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildet. Sammeln Sie den Feststoff durch Vakuumfiltration und waschen Sie den Filterkuchen anschliessend mit 12 ml eiskalten Wassers und 3 ml eiskalten Ethanols. Wägen Sie das Rohprodukt.

Rekristallisieren Sie das Rohprodukt aus Ethanol, indem Sie es zunächst in einer minimalen Menge an heissem Ethanol (seien Sie vorsichtig beim Erwärmen des Ethanols, da sich entzündbare Dämpfe bilden). Lassen Sie die Lösung danach auf Raumtemperatur abkühlen, damit sich Kristalle bilden. Kühlen Sie die Lösung danach weiter in einem Eisbad. Sammeln Sie die Kristalle mittels Vakuumfiltration. Wägen Sie das gereinigte Produkt.

AUSWERTUNG UND FRAGEN

Geben Sie die gemessenen Massen:

Masse Rohprodukt in g	
Masse aufgereinigtes Produkt in g	

Berechnen Sie die Anzahl Mol an Produkt unter der Annahme einer Molmasse von $205.25 \text{ g mol}^{-1}$
(*Rechenweg angeben*)

$$n(\text{Produkt}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Schlagen Sie eine chemische Reaktion mit Mechanismus für die Knoevenagel Kondensation von Benzaldehyd (IUPAC Name: Benzencarbaldehyd) und Phenylacetonitril (2-Phenylacetonitril, auch Benzylcyanid genannt) vor:

3.4.3 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2014**AUFGABE 1****62 PUNKTE****Bestimmung des Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Gehalts in einem unbekannten Gemisch****Einführung**

In der folgenden Aufgabe geht es um die Bestimmung der Kupfer- (in Form von Cu^{2+}) und Nickelkonzentration (in Form von Ni^{2+}) eines unbekannten Gemisches. Dazu wird in einem ersten Schritt eine komplexometrische Titration des $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ -Gemischs mit EDTA durchgeführt, die eine Auskunft über die Gesamtkonzentration an Metallionen in der Lösung gibt. In einem zweiten Schritt wird die Cu^{2+} -Konzentration mittels iodometrischer Titration bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten kann dann der genaue Nickel- und Kupfergehalt berechnet werden.

Komplexometrische Titration

Auf deinem Laborplatz findest Du einen 500 ml Messkolben gefüllt mit einer unbekannten Menge an Nickel- und Kupfersulfat. Löse das Salzgemisch in destilliertem Wasser und fülle den Messkolben genau bis zu der Markierung. Transferiere 10.0 ml der erhaltenen Lösung in einen Erlenmeyerkolben und verdünne auf ca. 100 ml. Gib etwa 5 ml 10%ige Ammoniumchloridlösung zu, und stelle die Lösung mit Hilfe eines pH-Papiers und konzentrierter Ammoniaklösung auf pH 8 ein. Dann gibst du eine Spatelspitze Murexidindikator zur Lösung und titrierst mit 0.01 M EDTA bis zum Umschlagspunkt. Wiederhole den gesamten Vorgang mindestens dreimal.

Iodometrische Titration

Transferiere 25.0 ml der unbekannten Lösung (siehe oben) in einen Erlenmeyerkolben. Füge tropfenweise konzentrierte Ammoniaklösung zu. Zunächst wird sich ein hellblauer Niederschlag von Kupfer(II)hydroxid bilden, der sich durch weiteres zutropfen an Ammoniak wieder auflöst. Führe die Zugabe fort, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat und Du eine tiefblaue Lösung erhältst. Gib acht, nicht zuviel Ammoniak zuzugeben. Dann tropfe solange konzentrierte Essigsäure zu bis die dunkelblaue Färbung wieder verschwindet. Gib zusätzlich zu der zugetropften Essigsäure noch weitere 2-4 ml konzentrierte Essigsäure zu. Verdünne die Lösung auf ca. 100 ml und gib ca. 7 ml einer 10%igen Kaliumiodidlösung, sowie 2 ml konzentrierte Natriumthiocyanatlösung zu und mische. Titriere mit 0.05 M Natriumthiosulfatlösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) bis die Lösung hellgelb wird. Nun füge etwas Stärkeindikator zu und titriere bis zum Umschlagspunkt. Wiederhole den gesamten Vorgang mindestens dreimal.

Auswertung

Trage die Werte der komplexometrischen Titration ein:

$V(\text{EDTA})$ in ml	$n(\text{EDTA})$ in mol

Trage die Werte der iodometrischen Titration ein:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ in ml	$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ in mol

Berechne die Gesamtkonzentration an Metallionen in der ursprünglichen Lösung:
Rechenweg angeben!

Gesamtkonzentration von Cu^{2+} und Ni^{2+} = _____

Berechne die Kupferkonzentration in der ursprünglichen Lösung:
(Tipp: Beantworte zuerst die Fragen 5–7) Rechenweg angeben!

$c(\text{Cu}^{2+})$ = _____

Berechne die Nickelkonzentration in der ursprünglichen Lösung:
Rechenweg angeben!

$c(\text{Ni}^{2+})$ = _____

Berechne die Masse an Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen die im Messkolben vorgelegt wurde:
Rechenweg angeben!

$$m(\text{Ni}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \qquad m(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Fragen

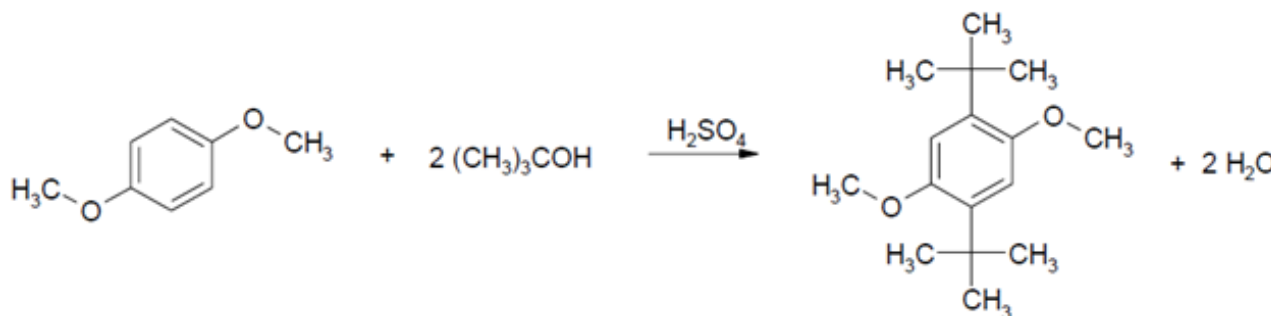
1. Gib die Reaktionsgleichung für die Titration mit EDTA:
2. Weshalb wird während der komplexometrischen Titration Ammoniak hinzugefügt?
3. Zeichne die Struktur des resultierenden $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ -Komplex:
4. Woher könnte die resultierende dunkelblaue Färbung nach der Zugabe von Ammoniak stammen?
5. Welche Reaktion findet nach der Zugabe von Kaliumiodid statt?
$$\underline{\hspace{1cm}} \text{I}^- + \underline{\hspace{1cm}} \text{Cu}^{2+} \rightarrow \underline{\hspace{1cm}} + \underline{\hspace{1cm}} \text{Cu}^+$$
6. Ergänze die untenstehende Reaktionsgleichung für die Iodometrische Titration:
$$\underline{\hspace{1cm}} \text{I}_2 + \underline{\hspace{1cm}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \underline{\hspace{1cm}} + \underline{\hspace{1cm}} \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$
7. Was ist das Molverhältnis zwischen verbrauchtem Thiosulfat und vorgelegtem Cu^{2+} ?

3.4.4 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2013

PROBLEM 1 - 1,4-DI-*tert*-BUTYL-2,5-DIMETHOXYBENZEN

25 PUNKTE

Vorsicht: Bei dieser Synthese wird Schwefelsäure verwendet, welche starke Verbrennungen verursachen kann. Schon kleine Spritzer auf der Kleider führen zu grossen Löchern. Falls Schwefelsäure auf Ihre Haut gerät, spülen Sie sie sofort mit viel Wasser ab.



In einem 50 ml Erlenmeyerkolben werden 690 mg (5 mmol) 1,4-Dimethoxybenzen, 1.4 ml (15 mmol) *tert*-Butanol und 2.0 ml Eisessigsäure gegeben. Die Mischung wird solange gerührt, bis alle Substanzen vollständig gelöst sind. Der Erlenmeyerkolben wird dann in ein Eis-Wasserbad gestellt. Sobald ein weisser Niederschlag erscheint, werden 2.5 ml konzentrierte Schwefelsäure tröpfchenweise zur gut gerührten Mischung zugegeben (ca. 2 Tropfen pro Sekunde). Wenn alle Schwefelsäure zugegeben wurde, wird die Mischung für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (stellen Sie sicher, dass keine Reagenzien an der Wand des Erlenmeyerkolbens kleben bleiben). Der Erlenmeyerkolben wird anschliessend erneut in das Eis-Wasserbad gestellt und 20 ml eiskaltes Wasser zur Reaktionsmischung hinzugefügt, um die Reaktion zu beenden und das Produkt zu isolieren. Der weisse Feststoff wird mit einem kleinen Büchner-Trichter abfiltriert und 5 mal mit 20 ml eiskaltem Wasser gewaschen. Das Produkt wird anschliessend in 10 ml Ethanol umkristallisiert und auf 0 °C abgekühlt bevor es mit dem Büchner-Trichter abfiltriert wird (je langsamer die Lösung abkühlt, desto grössere Kristalle gibt es). Sollte etwas Produkt im Erlenmeyerkolben zurückgeblieben sein, so kann es mit eiskaltem Ethanol hinaus gespült werden. Transferieren Sie ihr Produkt auf ein Urglas und trocknen Sie es bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank. Für ein DC verwenden Sie Heptan.

Apparatur:

- Messzylinder 50 ml
- Becherglas 50 ml
- Nutschflasche, Büchner-Trichter (3-4 cm), 3 Filterpapiere.
- Erlenmeyerkolben (mit Schliff)
- (Refluxkühler)
- Kristallisierschale (9-10 cm)
- DC Wanne
- 2 DC Platten
- 2 × 2 ml Spritzen + lange Nadeln
- 1 × 5 ml Spritzen + kurze, dicke Nadeln

- Rührfisch
- Magnetrührwerk

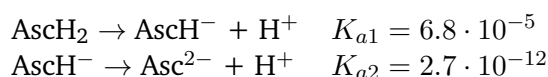
Chemikalien:

- Essigsäure (3 ml)
 - Schwefelsäure (2 ml)
 - Ethanol
 - 1,4-Dimethoxybenzen (1 g)
 - tert-Butanol (2 ml)
 - Wasser
 - Cyclohexan oder Heptan
- a) Zwei Hauptreaktionen sind in dieser Synthese involviert. Benennen Sie die beiden Reaktionen. Zeichnen Sie zudem die reaktive Spezies, welche bei der ersten Reaktion entsteht.
- b) Was wäre die Struktur des Produktes, wenn 1,3-Dimethoxybenzen anstelle von 1,4-Dimethoxybenzen verwendet worden wäre?
- c) Was sind die R_f -Werte des Produkts und Startmaterials? Sehen Sie noch andere Punkte auf der DC-Platte?
- d) Berechnen Sie die Ausbeute in %.

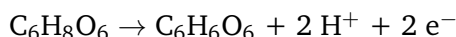
PROBLEM 2 - TITRATION VON ASCORBINSÄURE

25 PUNKTE

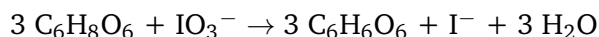
Ascorbinsäure (Vitamin C, $C_6H_8O_6$, unten symbolisiert als $AsCH_2$) ist eine schwache Säure und durchläuft die folgenden Dissoziationsschritte:



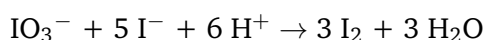
Ascorbinsäure wird ebenfalls schnell zu Dehydroascorbinsäure oxidiert. Unten sehen Sie die dazugehörige Halbreaktion:



Ein typisches Titrimittel für die Redox Titration von Ascorbinsäure ist Kaliumiodat, KIO_3 . Wenn die Titration in 1 M HCl durchgeführt wird, erfolgt sie nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Der Endpunkt wird durch die Reaktion von überschüssigem Iodat mit Iodid angezeigt. Das dabei entstehende Iod färbt sich mit Stärke blau:



Das Prinzip der Methode:

Ascorbinsäure wird mit einer Kaliumiodat-Lösung bekannter Konzentration titriert. Die Titration wird dabei in 1 M HCl durchgeführt und eine Stärkelösung als Indikator verwendet.

Apparatur:

- 50 ml Burette
- Burettenthalter
- Stativ
- 250 ml Messzylinder
- 3 × 250 ml Erlenmeyerkolben
- Messzylinder (25 oder 50 ml)
- Tropfenzähler
- 500 ml Waschflasche (Polyethylen) mit destilliertem Wasser
- 25.00 ml Pipette
- Pipettierball

Chemikalien:

- Kaliumiodat-Lösung bekannter Konzentration
- 2 M HCl Lösung
- Stärkelösung

PROZEDUR**Vorbereitung der Bürette:**

Spülen Sie die Bürette mindestens drei Mal mit destilliertem Wasser und anschliessend zwei Mal mit der Kaliumiodat-Lösung. Füllen Sie anschliessend die Bürette auf und notieren Sie das Anfangsvolumen (V_{initial}).

Titration der unbekannten Lösung:

Sie erhalten die unbekannte Lösung in einem sauberen 250 ml Messzylinder. Geben Sie die Probennummer ihrer unbekannten Lösung an. Füllen Sie den Messzylinder mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und mischen Sie die Lösung gut. Transferieren Sie 25 ml dieser Lösung in einen 250 ml Erlenmeyerkolben und geben Sie mit einem Messzylinder 25 ml HCl 2 M hinzu und mischen Sie gut. Fügen Sie anschliessend 40 Tropfen der Stärke-Lösung hinzu und titrieren Sie die Lösung mit der Kaliumiodat-Lösung bis zu einer konstanten Blaufärbung. Notieren Sie das Endvolumen (V_{final}).

Wiederholen Sie anschliessend die Prozedur mindestens zwei Mal, füllen Sie dabei die Bürette jedes Mal wieder mit Kaliumiodat-Lösung auf. Berechnen Sie anschliessend die Konzentration der Ascorbinsäure (mg $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ /ml Lösung).

RESULTATE

Geben Sie hier die Konzentration der Kaliumiodat-Lösung an, welche auf der Flasche steht:

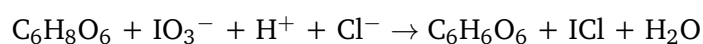
Molarität $\text{KIO}_3^- =$ M

Probennummer der unbekannten Lösung:

Titration Nr.	$V_{\text{initial}}/\text{ml}$	$V_{\text{final}}/\text{ml}$	V/ml
Endvolumen			
mg $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/\text{ml}$			

FRAGEN

- a) Wenn die Titration von Ascorbinsäure in 5 M HCl durchgeführt wird, erfolgt die Reaktion wie folgt:



Gleichen Sie die oben stehende Reaktion aus.

- b) Wenn V_1 und V_2 die benötigte Volumen an Kaliumiodat-Lösung für die Titration von 25 ml der gegebenen Ascorbinsäure in 1 und 5 M HCl sind, dann verhalten sich die beiden Volumen nach der folgende Beziehung: (Kreisen Sie die richtige Antwort ein)

a) $V_2 = \left(\frac{3}{2}\right) \cdot V_1$

b) $V_2 = \left(\frac{2}{3}\right) \cdot V_1$

c) $V_2 = V_1$

- d) Keine der oben genannten Antworten

3.4.5 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2012**PROBLEM 1****50 PUNKTE**

Wir analysieren ein Gemisch aus zwei wasserlöslichen Substanzen (NaCl und CaCl_2) und einer unlöslichen Substanz (CaCO_3). Diese Mischung wird für die Enteisierung der Start- und Landebahnen eingesetzt.

In dem hier angewendeten Verfahren wird mit einem Säureüberschuss die ganze Probe aufgelöst. Die nicht reagierte Säure wird mit einer NaOH -Lösung zurück titriert. Weiter werden die Gesamtmengen der Ca^{2+} -Ionen mit EDTA und der Cl^- -Ionen durch eine argentometrische Titration (Volhard-Titration) bestimmt.

ANSÄUREN UND AUFLÖSEN DES PULVERS

In einem 200 ml Becherglas erhalten Sie eine pulverige Probe aus NaCl , CaCO_3 und CaCl_2 . Decken Sie das Becherglas mit einem Uhrglas zu. Notieren Sie sich den Probenamen auf dem Antwortblatt.

Messen Sie mit einer Pipette 20.00 ml einer 1.00 M HCl -Lösung ab und geben Sie diese in das Becherglas. Durch die Reaktion entsteht ein Gas, was durch das Aufschäumen der Probe ersichtlich wird. Erhitzen Sie die Probe und lassen Sie diese für 5-10 Minuten kochen, damit alles Gas aus der Lösung entweichen kann. Anschliessend kühlen Sie das Becherglas im kalten Wasserbad. Nehmen Sie an, dass es sich bei der Probe um eine Lösung von HCl , NaCl und CaCl_2 handelt.

- a) Notieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion, die für das Aufschäumen verantwortlich ist.

Giessen Sie die abgekühlte Probe aus dem Becherglas in einen 250 ml Messkolben. Spülen Sie das Becherglas mit destilliertem Wasser und geben Sie das Waschwasser ebenfalls in den Messkolben. Füllen Sie den Messkolben bis zur Markierung. Schliessen Sie den Messkolben mit dem passenden Stopfen. Schütteln Sie die Probe, damit diese gut vermischt wird. Diese Lösung ist die Stammlösung, welche mit Hilfe von drei unterschiedlichen Titrationen jeweils dreimal analysiert wird.

1. TITRATION DER ÜBERSCHÜSSIGEN SÄURE IN DER STAMMLÖSUNG MIT NaOH

Messen Sie 20.00 ml der Stammlösung mit einer Pipette ab und geben Sie diese in einen 300 ml Erlenmeyerkolben. Geben Sie 3 Tropfen Bromthymolblau dazu. Die Farbe der Lösung sollte gelb sein. Füllen Sie die Bürette mit einer 0.100 M NaOH -Lösung. Titrieren Sie die Lösung bis zum Farbumschlag von gelb-grün-blau. Der Äquivalenzpunkt liegt bei grün. Dieser Prozess neutralisiert die vorhandene HCl . Wiederholen Sie die Vorgänge dreimal.

- b) Notieren Sie für alle drei Wiederholungen das verwendete Volumen der NaOH -Lösung. Berechnen Sie den Mittelwert und die Anzahl der verbrauchten Mol NaOH .
- c) Notieren Sie die Reaktionsgleichung für die Säuretitration.

2. TITRATION DER GESAMTEN CALCIUMKONZENTRATION IN DER STAMMLÖSUNG MIT EDTA

Für die Titration wird eine EDTA-Lösung verwendet. EDTA wird auch mit der Formel $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ beschrieben; dabei gilt $\text{C}_2\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2^{4-} = \text{Y}^{4-}$. Löst man $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ in Wasser, so bilden sich die beiden Ionen Na^+ und H_2Y^{2-} . Das H_2Y^{2-} -Ion bildet mit Ca^{2+} den sehr stabilen CaY^{2-} -Komplex.

- d) Notieren Sie die Ionengleichung der entsprechenden Reaktion.

Entleeren und reinigen Sie die Bürette und die drei Erlenmeyerkolben. Die Kolben müssen nicht trocken sein.

Geben Sie etwa 30 ml Wasser in einen 300 ml Erlenmeyerkolben und dann 50 ml einer 0.100 M NaOH mit einen Messzylinder dazu.

Messen Sie 20.00 ml der Stammlösung mit einer Pipette ab und geben Sie diese in den 300 ml Erlenmeyerkolben. Geben Sie eine Spatelspitze des Indikators HHSNN dazu. Rühren Sie damit sich alles auflöst. Die Lösung muss einen rosa Farbton haben (Lila, weder zu intensiv noch zu blass).

Füllen Sie die Bürette mit einer 0.05 M EDTA-Lösung. Titrieren Sie bis zum Umschlagpunkt von rosa zu blau. Mit dieser Titration wird die Gesamtmenge an Calcium bestimmt. Am Ende geben Sie 10 ml der 0.1 M NaOH-Lösung (Messzylinder) dazu. Ändert sich die Farbe zurück auf pink-lila, so ist der Äquivalenzpunkt noch nicht erreicht. Geben Sie weiter EDTA dazu, bis die Farbänderung bei der Zugabe von NaOH nicht mehr auftritt. Wiederholen Sie den gesamten Vorgang dreimal.

- e) Notieren Sie für alle drei Wiederholungen, die verwendeten Volumen der EDTA-Lösung. Berechnen Sie den Mittelwert und die Anzahl der verbrauchten Mol EDTA.

3. ARGENTOMETRISCHE TITRATION DER STAMMLÖSUNG NACH VOLHARD

Die Menge der Chloridionen (Cl^-) in der Stammlösung wird durch die Rücktitration von überschüssigen Ag^+ -Ionen bestimmt. Durch Zugabe eines Überschusses von Silbernitrat AgNO_3 werden die Chloridionen ausgefällt. Die in Lösung verbleibenden Ag^+ -Ionen werden durch eine Titration mit einer Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN , 0.1 M) ausgefällt. Dabei wird zusätzlich der weisse Niederschlag von AgSCN gebildet.

Zu Beginn der Titration werden Fe^{3+} -Ionen als Indikator dazugegeben. Sobald alle Ag^+ -Ionen ausgefallen sind, bilden die SCN^- -Ionen mit den Fe^{3+} -Ionen den leuchtend roten $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Komplex.

- f) Notieren Sie die drei Reaktionsgleichungen, die nacheinander während der Volhard-Titration ablaufen.

ARGENTOMETRISCHE TITRATION

Entleeren und reinigen Sie die Bürette und die drei Erlenmeyerkolben. Die Kolben müssen nicht trocken sein.

Messen Sie 20.00 ml der Stammlösung mit der Pipette ab und geben Sie diese in einen 300 ml Erlenmeyerkolben. Messen Sie mit einer Pipette 40.00 ml einer 0.1 M Silbernitratlösung ab und geben Sie diese ebenfalls dazu. Ein weisser Niederschlag von AgCl fällt aus. Erhitzen Sie die Lösung und lassen Sie diese für 5 Minuten kochen. Die Lösung wird weniger milchig. Lassen Sie anschliessend die Lösung abkühlen. Geben Sie ungefähr 1 ml konzentrierte HNO_3 und 1 ml einer gesättigten Eisenalaun-Lösung dazu. Füllen Sie die Bürette mit einer 0.1 M Ammoniumthiocyanat-Lösung (NH_4SCN). Schwenken Sie den Erlenmeyerkolben leicht, während Sie die Titration durchführen, so dass die Lösung nicht milchig wird. Titrieren Sie bis zum Farbumschlag auf rot. Wiederholen Sie alle Schritte dreimal.

- g) Notieren Sie für alle drei Wiederholungen das verwendete Volumen der verbrauchten NH_4SCH -Lösung. Berechnen Sie den Mittelwert.

BERECHNUNGEN AM ENDE

- h) Berechnen Sie die Anzahl mol von NaCl , CaCl_2 und CaCO_3 in der ursprünglichen Probe.

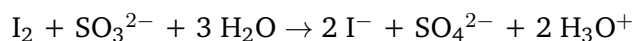
3.4.6 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2011**PROBLEM 1 - DIE LANDOLT-REAKTION****24 PUNKTE**

Die Landolt-Reaktion ist nach dem Schweizer Chemiker Hans Heinrich Landolt benannt und beschreibt die zeitlich verzögerte Bildung von Iod aus Iodsäure und schwefliger Säure.

Bei Zugabe von Stärke führt das entstehende Iod zu einer Blaufärbung der Lösung (Iodprobe). Eine relative Bekanntheit erlangte diese Reaktion, weil unter bestimmten Bedingungen die Blaufärbung nicht sofort auftritt, sondern erst plötzlich nach einer längeren Zeitphase nach dem Mischen der Edukte. In Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration der Lösungen kann auf einige Sekunden genau vorausbestimmt werden, wann der Farbumschlag auftreten soll. Aus diesem Grund wird die Landolt-Reaktion auch Landoltsche Zeitreaktion oder Ioduhr genannt.

Diese Reaktion läuft in vier Schritten ab:

1. Langsamer Schritt: Reduktion von Iodat durch Sulfit zu Iodid und Sulfat.
2. Schneller Schritt: Komproportion von Iodid und Iodat in saurer Lösung zu Diiod und Wasser.
3. Schneller Schritt: Reduktion von Diiod durch Sulfit zu Iodid, Sulfat und Wasser.



4. Reaktion von Stärke und Iod zu einem dunkelblauen Komplex.

Landolt hat herausgefunden, dass die Zeit bis zum Umschlag t_U von der Temperatur (in °C) der Lösungen, der Sulfit- und der Iodat-Konzentration abhängt, solange $c(\text{SO}_3^{2-}) < 3 \cdot c(\text{IO}_3^-)$ und $5^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$:

$$t_U = \frac{2.3 \cdot 10^8 - 5.8 \cdot 10^6 \cdot T + 4.8 \cdot 10^4 \cdot T^2}{c(\text{SO}_3^{2-})^a \cdot c(\text{IO}_3^-)^b} \quad (1)$$

(Temperatur in °C und Konzentrationen in mol l^{-1})

Es sind drei Lösungen bereitgestellt:

Lösung A: 0.1%ige Stärke-Lösung.

Lösung B: 2.2 ml (4.0 g) konz. H_2SO_4 , 10 ml Ethanol und 1.16 g Na_2SO_3 in 1000 ml Wasser.

Lösung C: 4.3 g KIO_3 in 1000 ml Wasser.

Zusätzlich ist noch Wasser verfügbar.

Anwendungsbeispiel

Gibt man in folgender Reihenfolge in ein Becherglas:

100 ml Wasser

20 ml Lösung A

50 ml Lösung B

50 ml Lösung C

Dann kommt die Landolt-Reaktion ins Laufen, nach ca. 15 s schlägt die Farbe um.

Aufgaben

- a) Stelle die korrekten Reaktionsgleichungen für die Schritte 1 und 2 auf.

- b) Landolt konnte $a = 0.904$ bestimmen. Wie wird sich die Zeit bis zum Umschlag verändern, wenn die Sulfitkonzentration vergrössert wird?
- c) Die Gleichung (1) lässt sich umstellen, um b zu isolieren:

$$b = \frac{\ln \left(\frac{2.3 \cdot 10^8 - 5.8 \cdot 10^6 \cdot T + 4.8 \cdot 10^4 \cdot T^2}{c(\text{SO}_3^{2-})^a \cdot t_U} \right)}{\ln(c(\text{IO}_3^-))} \quad (2)$$

Zeige die Umstellung von Gleichung (1) zu Gleichung (2).

- d) Führe die Landolt-Reaktion wie unter „Anwendungsbeispiel“ beschrieben durch. Messe dabei die Zeit bis zum Umschlag.

Versuch Nr	T in °C	V_{Wasser} in ml	V_B in ml	V_C in ml	V_{Total} in ml	c_{Sulfit} in M	c_{Iodat} in M	t_U in s
1								

- e) Variiere die Volumina der Lösungen, die du einsetzt, nach eigenem Ermessen. Messe jeweils die Zeit bis zum Umschlag und trage die Werte in die folgende Tabelle ein.
Berechne anschliessend die erhaltenen Werte für b_i .
Berechne schliesslich aus den gemachten Messungen den Mittelwert für b_i : $\bar{b}$

Versuch Nr, i	T in °C	V_{Wasser} in ml	V_B in ml	V_C in ml	V_{Total} in ml	c_{Sulfit} in M	c_{Iodat} in M	t_U in s	b_i

PROBLEM 2 - IDENTIFIZIERUNG EINES KALIUMHALOGENATS

24 PUNKTE

Von allen Halogenen ausser Fluor sind sämtliche Oxidationsstufen von -I bis +VII bekannt. Die wichtigsten Vertreter der Oxidationsstufe +V sind die Halogensäuren der Form HXO_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sowie deren Salze XO_3^- , die Halogenate.

Die Aufgabe besteht darin, das Kaliumhalogenat aus einem gegebenen Gemisch aus Calciumchlorid und einem Natriumhalogenat als Reinstoff zu isolieren, sowie dessen Molekulargewicht mittels Redox titration zu bestimmen. Die genaue Durchführung soll selber ausgearbeitet werden.

Durchführung:

Um das Kaliumhalogenat als Feststoff zu erhalten und die Probe zu reinigen, bietet sich eine Fällung an. Der Feststoff kann durch Vakuumfiltration erhalten werden. Bei einer Fällung ist es stets wichtig, die Reagenzien unter gutem Rühren zu mischen. Von den gegebenen Lösungen kann (sofern alle benötigt werden) die gesamte gegebene Menge eingesetzt werden zur Fällung. Das Kaliumhalogenat sollte einmal aus 15 ml Wasser umkristallisiert werden (Aufheizen der Lösung auf 80 °C, dann wieder Abkühlen im Eisbad). Nach dem Umkristallisieren sollte die Probe 20 min bei 70 °C getrocknet werden.

Für die Redox titration muss wie folgt vorgegangen werden: 120 mg der trockenen Probe werden in 10 ml Wasser gelöst und mit 20 ml 2.5 molarer Schwefelsäure versetzt. Dann wird eine auf das Milligramm genau gewogene Menge von ca. 2.5 g Eisen(II)sulfat gegeben (zugegebene Menge notieren!) und dann für 10-15 min auf der 80 °C heissen Heizplatte gerührt. Die Probe während dieser Zeit mit

dem Uhrglas abdecken. Die noch warme Probe kann titriert werden, bis ein roter Farbumschlag auftritt der für 1-2 Minuten bestehen bleibt.

Es stehen dir folgende Chemikalien und Geräte zur Verfügung:

Ein Lösung (25 ml) von Calciumchlorid und einem Natriumhalogenat (insgesamt ca. 10 g in 25 ml Wasser gelöst)

Na_2CO_3 Lösung 20% 15 ml

K_2CO_3 Lösung 33% 15 ml

KMnO_4 Masslösung 50 mmol l^{-1}

Schwefelsäure 2.5 mol l^{-1}

Eisen(II)sulfat heptahydrat

Dest. H_2O

Geräte:

Absaugflasche mit Büchnertrichter und Filterpapier

Bürette

Eis

Magnetrührer

Wichtige Hinweise:

In saurer Lösung sind die Halogenate sowie Permanganat sehr starke Oxidationsmittel, wobei sie von Fe^{2+} -Ionen zum Halogenid bzw. Permanganat zu Mn^{2+} reduziert werden. Die für Eisen höchstmögliche Oxidationsstufe in saurer Lösung beträgt +III.

Die Natrium- und Calciumsalze der Halogenate sind sehr gut wasserlöslich während die Kaliumsalze in der Kälte schwerlöslich sind. Calciumcarbonat(Kalk) ist praktisch unlöslich in Wasser.

- Formuliere alle auftretenden Halbzellenreaktionen.
- Gib das Molekulargewicht sowie die passende Formel des erhaltenen Kaliumhalogenats an. Die Berechnung aus dem Titrationswert muss ersichtlich sein.
- Wie rein in Masseprozent war die Probe?

3.4.7 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2010**PROBLEM 1 - PERMANGANOMETRISCHE OXALSÄUREBESTIMMUNG****EINFÜHRUNG**

Die Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, oder $(\text{COOH})_2$, kann mit keinem, einem oder mehreren Wassermolekülen als Kristallwasser kristallisieren. Die Menge Kristallwasser wollen wir mit Hilfe einer Titration bestimmen. Das Permanganat-Ion oxidiert Oxalsäure in warmer, saurer Lösung zu Kohlendioxid. Zu Beginn ist die Reaktion langsam, aber das Mn^{2+} -Ion, das gebildet wird, katalysiert die Reaktion.

BENUTZE CHEMIKALIEN

Chemikalie	Konzentration
$(\text{COOH})_2$	Fest
KMnO_4 in Lösung	0.02 M
H_2SO_4 conc	Flüssig

GERÄTE

Stativ, Bürette, Erlenmeyerkolben, Magnetheizrührer, Rührfisch, Stabpipette und Analysewaage.

ANLEITUNG

Wägen Sie ungefähr 120 bis 140 mg der Oxalsäureprobe $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit der Analysewaage genau ein. Geben Sie die Oxalsäure in einen Erlenmeyerkolben und fügen Sie ungefähr 150 ml Wasser dazu. Rühren Sie um und geben Sie anschliessend 7 ml konzentrierte Schwefelsäure zu. Heizen Sie das Gemisch auf ungefähr 60 °C und titrieren Sie es mit der 0.02 M KMnO_4 -Lösung, bis die rosa-violette Farbe des Permanganates mindestens 20 s erhalten bleibt. Wiederholen Sie die Prozedur so oft wie nötig.

FRAGEN

- Bestimmen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Permanganat und Oxalsäure.
- Berechnen Sie den Anteil Kristallwasser von Oxalsäure.

PROBLEM 2 - UV/VIS PHOTOSPEKTROMETRIE

Das Lambert-Beer Gesetz besagt über die Extinktion E (= Absorbanz A)

$$E = \epsilon \cdot c \cdot l$$

ϵ = Molarer Extinktionskoeffizient bei einer Wellenlänge [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

c = Konzentration [mol l^{-1}]

l = Optischer Weg [cm] = 1 cm in diesem Problem

REFERENZLÖSUNGEN

- 0.100 mM BCG Referenzlösung: Eine wässrige Bromkresolgrünlösung (BCG) steht Ihnen zur Verfügung. Die Konzentration ist 0.1 mM, der pH ist 10.
- NaOH-Stammlösung: Es steht Ihnen eine NaOH-Lösung von pH 10 zur Verfügung. Sie werden sie immer wieder brauchen.

3. 1.00 mM AR Referenzlösung: Wägen Sie genau 49.6 mg des ausgeteilten Farbstoffs Allura Red (AR) ab und geben Sie die Probe in einen 100.0 ml Messkolben. Machen Sie mit der NaOH-Stammlösung 100.0 ml Masslösung. Vergessen Sie nicht zu schütteln. Füllen Sie die fertige Referenzlösung in ein Becherglas.
4. X-Lösung: Diese enthält BCG und AR unbekannter Konzentrationen bei pH 10.

VERDÜNNUNGEN: BCG-1, BCG-2, BCG-3, AR-1, AR-2, AR-3

Das Ziel dieses Abschnittes ist, je 3 Lösungen von BCG und AR von verschiedenen Konzentrationen herzustellen.

5. Nehmen Sie den 100 ml Messkolben und geben Sie 10.0 ml BCG-Lösung hinein, füllen Sie mit NaOH-Stammlösung auf. Geben Sie die fertige Lösung (BCG-1) in einen Erlenmeyerkolben. Waschen Sie den Messkolben und die Pipette.
6. Entnehmen Sie 10.0 ml der BCG-1 Lösung und geben Sie sie in den 100.0 ml Messkolben. Füllen Sie mit NaOH-Stammlösung auf. Geben Sie die fertige Lösung (BCG-2) in einen weiteren Erlenmeyerkolben. Waschen Sie den Messkolben und die Pipette.
7. Entnehmen Sie 10.0 ml der BCG-2 Lösung und geben Sie sie in den 100.0 ml Messkolben. Füllen Sie mit NaOH-Stammlösung auf. Geben Sie die fertige Lösung (BCG-3) in einen weiteren Erlenmeyerkolben. Waschen Sie den Messkolben und die Pipette.
8. Wenden Sie die Schritte 5.-7. für die AR Referenzlösung an, womit Sie die Lösungen AR-1, AR-2 und AR-3 erhalten.

KALIBRIERUNG

Das Ziel dieses Abschnittes ist die Extinktionskoeffizienten ϵ von BCG und AR bei zwei geeigneten Wellenlängen mit den aufgestellten Photospektrometern zu bestimmen.

9. Füllen Sie ihre 3 Küvetten mit:
 - Die erste mit der Lösung BCG-1.
 - Die zweite mit der Lösung AR-1.
 - Die dritte mit der NaOH-Stammlösung, der sogenannte „Blank“ oder „Referenz“.

Wichtig: Vor jeder Benutzung des Photospektrometers muss mit der NaOH-Küvette ein Blank-Spektrum gemessen werden (F2: SpKorr).

10. Bestimmen Sie die Wellenlängen der grössten Absorption für BCG indem Sie die Küvetten mit BCG-1 und NaOH messen. Notieren Sie sich diese Wellenlänge als λ_B und den Extinktionswert E_{B1} .

Bestimmen Sie die Wellenlängen der grössten Absorption für AR indem Sie die Küvetten mit AR-1 und NaOH messen. Notieren Sie sich diese Wellenlänge als λ_A und den Extinktionswert E_{A1} .

Bestimmen Sie dann für dieselbe Lösung (also dieselbe Küvette) die Extinktion E'_{A1} bei der Wellenlänge λ_B .

Wechseln Sie wieder zur Küvette welche BCG-1 enthält und bestimmen Sie E'_{B1} bei der Wellenlänge λ_{A1} .

Geben Sie das Photospektrometer so schnell wie möglich wieder frei. Machen Sie eine Tabelle mit den erhaltenen Wellenlängen, Extinktionen und den dazugehörigen Konzentrationen. Bestimmen Sie die Extinktionskoeffizienten ϵ_{B1} , ϵ_{A1} , ϵ'_{B1} , ϵ'_{A1} und tragen Sie sie in die Tabelle ein.

11. Benutzen Sie die aus Schritt 10 erhaltenen Wellenlängen bei den Lösungen BCG-2, BCG-3, AR-2 und AR-3, wobei die Werte E_{B2} , E'_{B2} , E_{A2} und E'_{A2} , respektive E_{B3} , E'_{B3} , E_{A3} und E'_{A3} erhalten werden.
12. Fügen Sie alle erhaltenen Werte der Tabelle hinzu und bestimmen Sie für jede Messung wieder ϵ_B , ϵ_A , ϵ'_B und ϵ'_A . Bestimmen Sie die Mittelwerte von ϵ_B , ϵ_A , ϵ'_B und ϵ'_A und benutzen Sie nur noch diese Mittelwerte.

ANALYSE DES GEMISCHES X

Das Ziel dieses Schrittes ist die Konzentration von BCG und AR in einer unbekannten Lösung zu bestimmen. Dazu werden die vier Mittelwerte der Extinktionskoeffizienten verwendet, die unter 12. erhalten wurden.

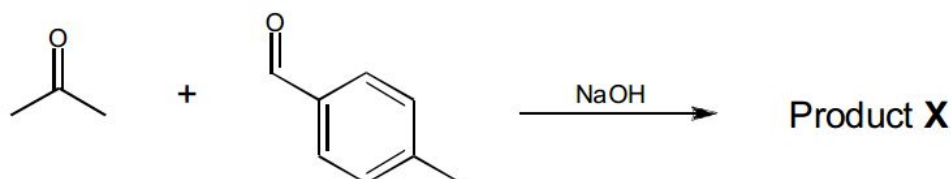
13. Entnehmen Sie eine kleine Portion der X-Lösung. Verdünnen Sie nach eigenem Ermessen. Füllen Sie die verdünnte Lösung in eine Küvette und bestimmen Sie die Extinktionen E_A und E_B bei den Wellenlängen λ_A und λ_B . Verlassen Sie das Photospektrometer.
14. Bestimmen Sie mit Hilfe der Extinktionen E_A und E_B und den 4 Extinktionskoeffizienten ϵ_B , ϵ_A , ϵ'_B und ϵ'_A die Konzentrationen von BCG und AR in der X-Lösung durch Lösen des unten angegebenen Gleichungssystems.
15. Geben Sie die von Ihnen bestimmten Konzentrationen von AR und BCG sowohl der gemessenen verdünnten Lösung als auch der originalen konzentrierten X-Lösung an.
16. Repetition:
Die Grössen aus dem 14. Schritt hängen wie folgt zusammen

$$\lambda = \lambda_B : \quad E_B = l \cdot (\epsilon'_B \cdot [AR] + \epsilon_B \cdot [BCG])$$

$$\lambda = \lambda_A : \quad E_A = l \cdot (\epsilon_A \cdot [AR] + \epsilon'_A \cdot [BCG])$$

3.4.8 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2009**PROBLEM 1 - EINE EINFACHE ALDOL-KONDENSATION**

Die Claisen-Schmidt-Reaktion dient zur Synthese von α,β -ungesättigten Ketonen durch die Kondensation eines aromatischen Aldehyds mit einem Keton. Der aromatische Aldehyd besitzt kein Wasserstoffatom in α -Position zur Carbonyl-Gruppe. Deshalb kann es keine Eigenkondensation eingehen. Es reagiert jedoch schnell mit einem anwesenden Keton. Das Aldoladdukt kann nicht isoliert werden, da dieses unter den Reaktionsbedingungen schnell zum α,β -ungesättigten Keton dehydratisiert. Dieses ungesättigte Keton besitzt ein aktiviertes Wasserstoffatom in α -Position zur Carbonylgruppe und kann mit einem weiteren Molekül des Aldehyds kondensieren.



In dieser Aufgabe werden Sie die basisch katalysierte Aldol-Kondensation eines p-Toluolaldehyds mit Aceton durchführen. Das Produkt wird durch Umkristallisation gereinigt und die Struktur mit den zu Verfügung gestellten Spektren bestimmt.

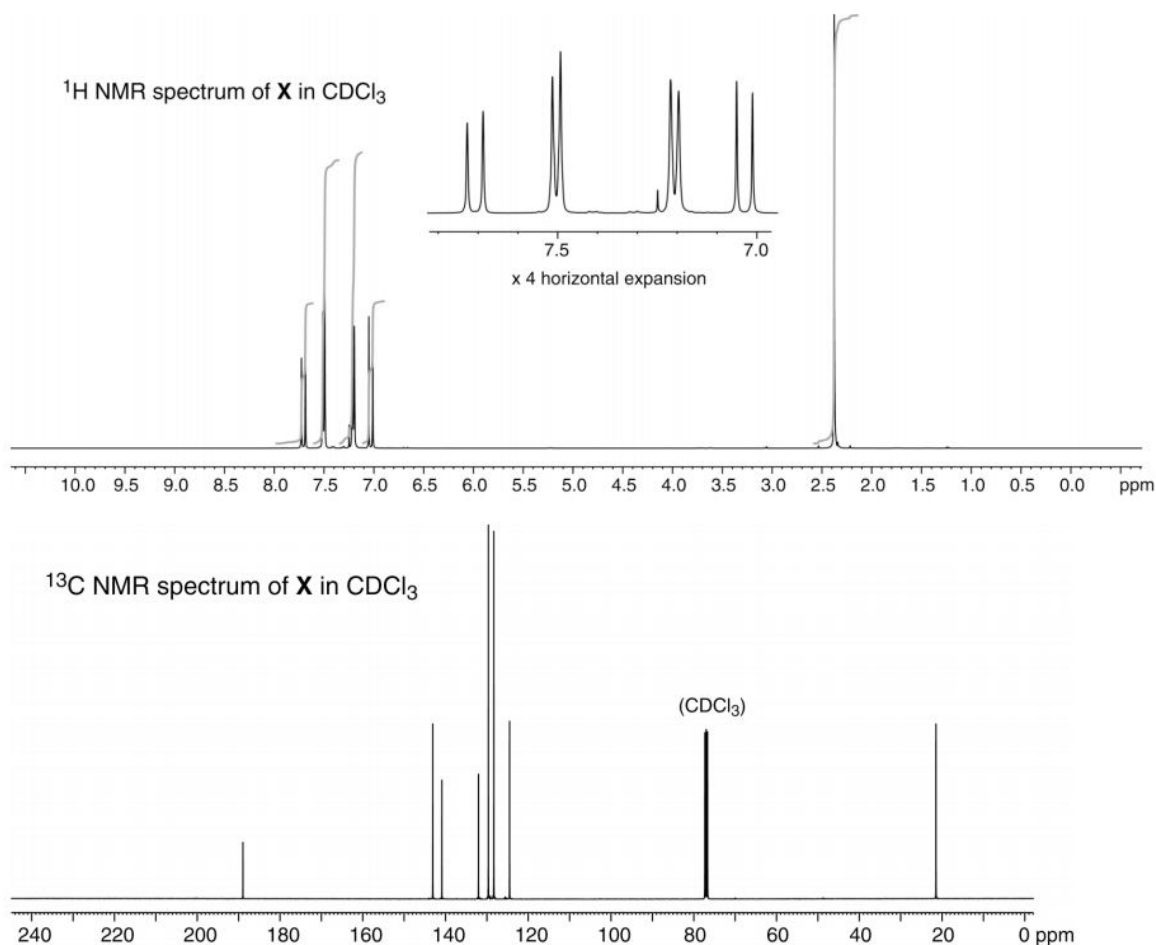
EXPERIMENT

Lösen Sie p-Toluolaldehyd (2.5 cm³) und Aceton (1 cm³) in Ethanol (25 cm³) in einem Rundkolben. Geben Sie die Natriumhydroxid-Lösung (5 cm³, 10% in Wasser) und Wasser (20 cm³) dazu. Versehen Sie den Kolben mit einem Stopfen und schütteln Sie diesen während 10 Minuten. WICHTIG: Entfernen Sie den Stopfen von Zeit zu Zeit um Druck abzulassen. Danach lassen Sie die Reaktionsmischung für 5-10 Minuten stehen, wobei Sie den Kolben gelegentlich schütteln. Platzieren Sie den Kolben zum Kühlen in einem Eisbad. Filtrieren Sie das Produkt ab und waschen Sie es gut mit kaltem Wasser. Kristallisieren Sie das Produkt in Ethanol um. Am Ende der Prüfung füllen Sie das trockene Produkt in das beschriftete Pillenglas („Produkt X“). Schreiben Sie Ihren Namen auf die Ettikette und geben Sie es an einen der Mentoren.

Die Elementaranalyse von X ergibt folgendes Ergebnis: 86.99% Kohlenstoff und 6.92% Wasserstoff. Diese Information zusammen mit den NMR-Spektren sind eine Hilfe für die Bestimmung der Struktur von X.

FRAGE

Geben Sie die Struktur ihres Produktes X an.



PROBLEM 2 - TITRATION EINES POLYIODID-SALZES

Iod hat einen Hang zu Verkettung, was sich in der grossen Zahl an bekannten Polyiodiden wieder spiegelt, welche aus Mischlösungen von Iod und Iodidanionen kristallisiert werden können. Die Stöchiometrie der Kristalle und die genaue Geometrie des Polyhalids hängt dabei stark von der relativen Konzentration, sowie der Natur des Kations ab.

Sie haben bereits die Kristalle des Tetramethyl-Ammonium-Polyiodid Salzes der Form $\text{Me}_4\text{N}^+\text{I}_n^-$ ($n = 3, 5$ oder 7) hergestellt. Jetzt werden Sie die Menge von Iod im Anion mit einer Titration mit Natriumthiosulfat bestimmen. Aus dem Resultat der Analyse können Sie bestimmen, welches Anion in Ihrem Salz vorliegt.

ANALYSE

1. Die Titration wird zwei Mal mit demselben Polyjodid-Salz durchgeführt.
2. Sie haben in zwei Pillengläser (a und b) 0.1 g desselben Polyjodid-Salzes ($\text{Me}_4\text{N}^+\text{I}_n^-$) zur Verfügung.
3. Notieren Sie die Nummern sowie das Gewicht des Salzes auf dem Antwortenblatt.
4. Transferieren Sie mit etwas deionisiertem Wasser das Salz vollständig in eine der 50 cm^3 PE-Flaschen.
5. Geben Sie ungefähr 10 cm^3 Dichlormethan zu dem Salz. Schliessen Sie die Flasche und schütteln Sie die Lösung, um das Iod in die organische Phase zu extrahieren.

6. Füllen Sie die Bürette mit der Natriumthiosulfate-Lösung (0.05M). Benutzen Sie für das Einfüllen einen kleinen Glastrichter.
7. Nehmen Sie den Glastrichter weg und titrieren Sie das Iod, in dem Sie kleine Mengen vom Natriumthiosulfat aus der Bürette dazugeben und anschliessend die Flasche schliessen und schütteln.
8. Der Umschlag liegt zwischen 5 und 15 cm³. Dabei zeigt er klar ersichtlich das Verschwinden von allem Iod aus dem Dichlormethan.
9. Wiederholen Sie das Prozedere für das zweite Salz.

FRAGEN

Geben Sie die Reaktionsgleichung der Reaktionen, die vor und während der Titration ablaufen.

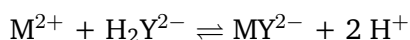
Notieren Sie die verbrauchten Volumina der beiden Titrationen sowie deren Mittelwert.

Geben Sie die Anzahl Mol von I₂ an. Benutzen Sie für Ihre Berechnung den Mittelwert aus den beiden Titrationen.

Geben Sie die Formel des Salzes an.

3.4.9 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2008

In dieser Aufgabe werden Sie ein Metall mittels kompleximetrischer Titration identifizieren. EDTA (das Dinatriumsalz von Ethylendiamintetraessigsäure) bildet stabile Komplexe mit den meisten zwei- und dreiwertigen Metallionen.



M ist dabei das Metall und Y^{4-} das Anion von EDTA.

Bei einem Überschuss von unkomplexierten Metallionen binden diese mit den Indikatormolekülen. Am Ende der Reaktion liegen alle Metallionen in einem EDTA-Komplex komplexiert vor, die Indikatormoleküle liegen nun frei in der Lösung vor. Entsprechend ist das Ende der Reaktion erreicht, wenn eine Zugabe von EDTA keine Änderung der Farbe mehr hervorruft. Es soll solange titriert werden, bis eine bleibende Farbe erreicht wird.

Zunächst wird eine Metallprobe in Salpetersäure aufgelöst. Nachdem der pH der entstehenden Lösung auf ungefähr 2 eingestellt ist, wird sie mit EDTA titriert. In einer anderen Messung wird das Oxid des Metalls aufgelöst und mit EDTA titriert.

Viele Lösungen sind stark sauer, behandle sie entsprechend mit Vorsicht.

TITRATION DES METALLS

Wäge ungefähr 750 mg des unbekannten Metalls (notiere die genaue Menge) in einen Erlenmeyerkolben ab. Gib vorsichtig unter dem Abzug 10 ml konzentrierte Salpetersäure hinzu. Vollständige Auflösung kann bis zu 10 Minuten dauern. Verdünne die Lösung mit destilliertem Wasser auf 50 ml und gehe zu deinem Platz zurück. Gib zunächst 8 ml 5% Ammoniaklösung dazu, danach tropfenweise weiterhin Ammoniaklösung, bis ein Hydroxidniederschlag sichtbar ist. Füge sofort 5 ml 10% Salpetersäure und 2 Tropfen des Methylthymolblau-Indikators hinzu. Titriere mit 0.055 mol l^{-1} EDTA, bis eine gelbe Farbe bestehen bleibt. Wiederhole die Messung wenn nötig.

TITRATION DES METALLOXIDES

Wäge ungefähr 1.250 g des Oxides (notiere die genaue Menge) ein, löse es auf in 10 ml konzentrierter Salpetersäure und verdünne mit destilliertem Wasser auf 100 ml in einem Messkolben. Gib 20.0 ml in einen Erlenmeyerkolben und verdünne auf 50 ml. Füge tropfenweise 5% Ammoniaklösung hinzu bis sich ein Niederschlag bildet. Gib sofort 5 ml 10% Salpetersäure und 2 Tropfen des Methylthymolblau-Indikators hinzu. Titriere mit 0.055 mol l^{-1} EDTA, bis eine gelbe Farbe bestehen bleibt. Wiederhole die Messung, wenn nötig.

- Identifiziere das Metall aus den gemessenen Daten (geben Sie die Berechnungen auch ab).
- Wie lautet die Formel des Oxides?

Anmerkung: Die meisten Punkte werden nicht notwendigerweise an die Resultate verteilt, welche am besten den theoretisch erwarteten Werten entsprechen.

4 LÖSUNGEN**4.1 ERSTE RUNDE****4.1.1 ERSTE RUNDE 2017**

1. a)
2. b) und c)
3. b), d) und e)
4. a), c) und d)
5. d)
6. e)
7. c)
8. c)
9. c)
10. b)
11. e)
12. a)
13. Keine der angegebenen, SnH_4 ist tetraedrisch und SeF_3^- ist T-förmig
14. c) und e)
15. b)

$$\Delta_r G^0 = 0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$
$$\rightarrow T = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} = \frac{-87.9 \text{ kJ mol}^{-1}}{-0.17 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 517 \text{ K} = 244^\circ \text{C}$$

16. d)
17. c)
18. b)

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) = 0.1 \text{ mol s}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{1 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}\right) = 0.067 \text{ mol s}^{-1}$$

19. a)
20. c)

$$t = t_{1/2} \cdot \log_{1/2}(1 - 0.95) = 12.32 \text{ y} \cdot 4.32 = 53.2 \text{ y}$$

21. a) und b)
22. c)

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

23. c)

24. b)

25. b)

26. c)

27. a)

28. e)

29. d)

Molekül **Y** ist nicht planar und somit nicht aromatisch, da die beiden einwärts gerichteten Wasserstoffatome sich abstossen und kein planares Molekül zulassen.

30. b)

Das entstehende Anion ist sehr gut durch Resonanz stabilisiert.

31. a)

32. d)

4.1.2 ERSTE RUNDE 2016

1. e)
2. b), c) und e)
3. d)
4. a) und b)
5. d)
6. a) und e)
7. c)
8. c)
9. c)
10. a)
11. c)
12. b)
Die gezeigten Stoffe werden nach der Grösse sortiert, der polare Rest spielt hier keine grosse Rolle.
13. b)
14. b), c) und e)
15. e)
16. b) und e)
17. a)
18. d)
19. a) und c)
20. a)
21. d)
22. c)
$$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ MgO}$$
23. a)
24. a)
25. c)
26. a)
27. c)

28. b)

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_L}{[\text{I}^-]}$$

29. b)

$$K_L = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] \leftrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_L}{[\text{Fe}^{3+}]}} \quad [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

30. b)

31. d)

$$\%_{\text{Th}} = \exp\left(-\frac{\ln(2) \cdot t}{t_{1/2}}\right) = \exp\left(-\frac{\ln(2) \cdot 4.5 \cdot 10^9 \text{ a}}{1.405 \cdot 10^{10} \text{ a}}\right) = 0.801 = 80.1\%$$

32. b)

33. a)

4.1.3 ERSTE RUNDE 2015

1. c)
2. a)
3. c)
4. e)
5. d)
6. a), b), d) und e)
7. b)
8. d)
9. d)
10. c)
11. a)
12. e)
13. a) und c)
14. b) und e)
15. d)
16. c)
17. b)

$$\dot{T} = \frac{\dot{Q}}{m \cdot c_s} = \frac{\dot{Q}_{\text{Reaktion}} - \dot{Q}_{\text{Kühlung}}}{m \cdot c_s} = 6.9 \text{ K h}^{-1}$$

Das bedeutet, dass die Temperatur in einer Stunde um 6.9 K steigt.

$$\Delta t = \frac{\Delta T}{\dot{T}} = \frac{(423 - 293) \text{ K}}{6.9 \text{ K h}^{-1}} = 18.8 \text{ h}$$

18. a) und d)
19. e)
20. d)
21. d)
22. b)
23. c)
24. a)
25. b)
26. c)

Beachte dass E/Z-Isomere Stereoisomere und keine Konstitutionsisomere sind

27. b), c) und e)

28. c)

29. c)

4.1.4 ERSTE RUNDE 2014

1. d)

$$x \cdot 49.9472 \text{ u} + (1 - x) \cdot 50.9415 \text{ u} = 50.9415 \text{ u} \Rightarrow x = 0.25\%$$

2. b)

3. c)

4. a)

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{95.0 \text{ g}}{46.07 \text{ g mol}^{-1}} = 2.06 \text{ mol}$$
$$\Rightarrow \Delta Q = \underbrace{\frac{2.06 \text{ mol}}{2}}_{=\text{mol Glukose}} \cdot -67 \text{ kJ mol}^{-1} = -69.1 \text{ kJ}$$

5. a) Siehe die Elektronegativitätswerte der entsprechenden Elemente

6. c)

7. a)

$$\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{ (sol)} + \text{Cl}^- \text{ (sol)}$$
$$n(\text{AgCl}) = \frac{0.00376 \text{ g}}{143.32 \text{ g mol}^{-1}} = 2.62 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$
$$\rightarrow [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{2.62 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{2 \text{ l}} = 1.31 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$
$$K_L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \left(1.31 \cdot 10^{-5} \text{ g mol}^{-1}\right)^2 = 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

8. c)

9. a)

10. e)

11. c)

12. a)

13. c)

14. b)

$$\text{pH} = -\log(2.5 \cdot 10^{-2}) = 1.6$$

15. e)

16. b)

17. a)

18.

18.1 a)

18.2 a)

$$\Delta_r H^\circ = (-635.09 + (-393.51) - (-1206.9)) \text{ kJ mol}^{-1} = 178.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = (39.8 + 213.7 - 92.9) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 160.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Die Reaktion findet freiwillig statt für $\Delta_r G^\circ < 0$, das heisst über der Temperatur für $\Delta_r G^\circ = 0$

$$0 = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \Rightarrow T = 1110 \text{ K} = 837^\circ \text{C}$$

18.3 d)

19. d)

20. e)

21. c)

Das Molekül hat 5 Doppelbindungsäquivalente.

22. e)

23. b)

4.1.5 ERSTE RUNDE 2013

1. c)
2. d)
3. e)
4. d)
5. e)
Auflösen von 1 Mol CaCl_2 ergibt 2 Mol Cl^- Ionen in Lösung.
6. b) und d)
7. b) und e)
8. d)
9. a)
10. a)
11. e)
12. e)
13. c)
14. c)
15. b)
16. b)
17. c)
18. d)
19. b)
20. a) und d)
21. a)
22. e)
Siehe auch Zentralprüfung 2011, Aufgabe 12
23. a), b), c) und e)
24. d)
Flusssäure löst Glas auf.
25. b) und e)
26. d)
Ein Ansatz für die Erklärung findet sich im Teilchen im Kasten.
27. d) und e)
28. b)

4.1.6 ERSTE RUNDE 2012

1. b)
2. c) HBr-Addition, Markownikow-Regel
3. a)
4. b), c) und d)
5. d)
6. c) und e)
7. Keine richtige Antwort

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}$$

$$n = \frac{10 \text{ g}}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2 \cdot M(\text{Al})} = \frac{10 \text{ g}}{159.7 \text{ g mol}^{-1} + 2 \cdot 27.0 \text{ g mol}^{-1}} = 4.68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Delta Q = n \cdot 848 \text{ kJ mol}^{-1} = 39.7 \text{ kJ}$$

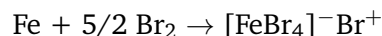
8. b)
9. e)
10. b)
11. a) und c)
12. a) und d)
13. c)
14. e)

$$m = 1 \text{ kg} \cdot \frac{M(\text{Li})}{M(\text{LiAl}[\text{PO}_4]\text{F})} = 1 \text{ kg} \cdot \frac{7}{148} = 47 \text{ g}$$

15. a) und c)
16. d)
Ein Mol Stickstoff hat bei Standardbedingungen ein Volumen von ungefähr 24 l

$$N \approx \frac{2}{24} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot \frac{0.002}{5.1 \cdot 10^{18}/1.1} = 21.6$$

17. a) und d)
18. a) und c). Elektrophile Bromierung, das Bromoniumion entsteht durch



19. c)
20. b)
21. a)

$$\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \frac{3.00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{6 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 3.31 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

22. b)

23. d)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_s - \log(c_0)) = \frac{1}{2} \cdot 5.75 \approx 2.9$$

24. a), d) und e)

25. b) und e)

26. a)

27. b), der Normaldruck beträgt 760 torr

28. a)

AlCl_3 wirkt als Lewisäure: $[\text{AlCl}_4]^- [\text{R}]^+$

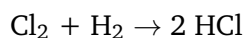
29. a) und c)

30. a), c) und e)

4.1.7 ERSTE RUNDE 2011

1. a) Elektronen

2. c) 1 mol



3. d) ca. 530 g

$$\%_{\text{Al}} = \frac{2 M(\text{Al})}{2 M(\text{Al}) + 3 M(\text{O})} = \frac{2 \cdot 27 \text{ g mol}^{-1}}{(2 \cdot 27 + 3 \cdot 16) \text{ g mol}^{-1}} = 0.529, m(\text{Al}) = m \cdot \%_{\text{Al}} = 0.529 \text{ kg}$$

4. a) K ([Ne]3s¹)

5. c) und d)

6. b) 4

$$\text{pH} = -\log(10^{-4}) = 4$$

7. a) 4.8

$$\text{Puffergleichung: } \text{pH} = \text{pK}_s + \underbrace{\log\left(\frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}\right)}_{=0} = \text{pK}_s = 4.8, \text{ da } [\text{HOAc}] = [\text{OAc}^-] \text{ (von NaOAc)}$$

8. a) 4.8. A7 bezeichnet die berechneten Werte aus der Aufgabe 7.

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \underbrace{\log\left(\frac{[\text{OAc}^-]_{A7}/10}{[\text{HOAc}]_{A7}/10}\right)}_{=0} = \text{pK}_s = 4.8$$

9. Keine richtige Antwort

n Anzahl Teilchen, *c* Konzentration, *V* Volumen, *s* Anzahl H⁺, *Z* Zitronensäure

$$n(\text{Z}) = n(\text{NaOH}) \leftrightarrow c(\text{Z}) \cdot V(\text{Z}) \cdot s(\text{Z}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot s(\text{NaOH})$$

$$\leftrightarrow c(\text{Z}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot s(\text{NaOH})}{V(\text{Z}) \cdot s(\text{Z})} = \frac{90 \text{ ml} \cdot 0.1 \text{ mol l}^{-1} \cdot 1}{5 \text{ ml} \cdot 3} = 0.6 \text{ mol l}^{-1}$$

10. c) 1.7 · 10²¹

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{V} \cdot \frac{n \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{N_A} \leftrightarrow n = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000 \text{ kg m}^{-3} \cdot 0.05 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} = 1.7 \cdot 10^{21}$$

11. b) 1.2 · 10⁻⁶ m

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \leftrightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3.0 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

h Planksches Wirkungsquantum, *c* Lichtgeschwindigkeit

12. d) X enthält CaCl_2 , Y enthält Na_2CO_3 , Z enthält Zitronensäure

Gasblasen entstehen durch Einwirken einer Säure auf Carbonat nach $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Deshalb sind Y und Z Zitronensäure und Natriumcarbonat.

CaCO_3 ist ein relativ schwerlösliches Mineral (Wandtafelkreide), welches beim Mischen von X und Y gebildet wird und ausfällt $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow$. Deshalb sind X und Y Natriumcarbonat und Calciumchlorid.

Y kommt in beiden Reaktionen vor und muss deshalb Natriumcarbonat sein.

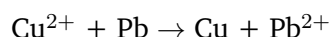
13. e) 0

14. c) -2

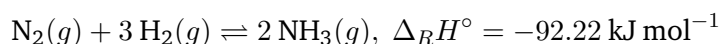
15. c) -2

16. a) Blei, b) Eisen und e) Zinn

Diese Metalle sind unedler als Kupfer und haben geben ihre Elektronen an die Kupferionen ab, welche sich dann am Metall abscheiden. Diese Metalle haben ein negativeres Standardreduktionspotential als Kupfer ($\rightarrow$ reduzieren Kupfer (niedrigere OZ)), während Gold und Silber ein positiveres besitzen ($\rightarrow$ würden Kupfer oxidieren)



17. a) und d)



Die Reaktion ist exotherm und mit Volumenverminderung (weniger Gasteilchen), weshalb nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges (Le Chatelier) ein höherer Druck und eine tiefere Temperatur das Gleichgewicht zu den Produkten verschieben.

18. c) 3

19. a)

Die elektrophile Addition von HCl an 1-Buten gibt das Markownikow-Produkt A.

20. c) Enantiomer

Die beiden Verbindungen verhalten sich wie Bild und Spiegelbild zueinander $\rightarrow$ Enantiomere

21. a) und e) Bei Raumtemperatur sind sie nicht voneinander unterscheidbar

22. b) (Man erhält auch das para-Produkt)

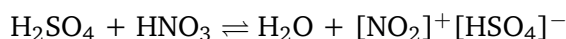
23. c) Katalysator

24. a)

25. Gemisch aus c) und e)

26. Gemisch aus a) und c) (Es entsteht mehr A))

27. a) NO_2^+



28. d)

29. e)

30. b)

4.1.8 ERSTE RUNDE 2010

1. b), c) und d)

2. b), c) und d)

3. a) und d)

Eine ungerade Anzahl Valenzelektronen deutet immer auf Radikale hin

4. b) und c)

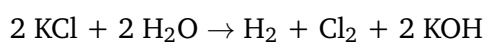
5. a)

6. e)

7. d)

8. a) und c)

9. a), c) und d)



10. c)

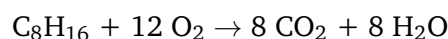
11. Keine richtige Antwort

12. a)

13. e)

14. c)

15. c)



16. b) und e)

 C_8H_{16} hat ein Doppelbindungsäquivalent $\rightarrow$ 1 DB oder 1 Ring

17. d)

$$n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{V \cdot \rho}{M} = \frac{10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 720 \text{ kg m}^{-3}}{(8 \cdot 12 + 8) \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} = 6.32 \text{ mol}$$

$$m(\text{CO}_2) = 8 \cdot n(\text{C}_8\text{H}_{18}) \cdot M(\text{CO}_2) = 8 \cdot 6.32 \text{ mol} \cdot 44 \text{ g mol}^{-1} = 2.2 \text{ kg}$$

18. c)

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 8 \cdot n(\text{C}_8\text{H}_{18}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 8 \cdot 6.32 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g mol}^{-1} = 909 \text{ g}$$

19. b)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{8 \cdot n(\text{C}_8\text{H}_{18}) \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 1.25 \text{ m}^3$$

Oder über das Molvolumen:

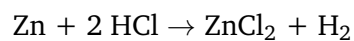
$$V = \frac{2200 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 24 \text{ l mol}^{-1} = 1200 \text{ l}$$

20. c), d), e)

a) reagiert nicht aufgrund Passivierung

21. b), d) und e)

22. c)



23. b), da eine kleinere Oberfläche vorhanden ist.

24. a), da mehr H^+ vorhanden ist.

25. b)

26. b)

27. a)

28. a), da schwache Säure

29. c)

Neutralisation $\rightarrow \text{pH} = 7$, bei einer schwachen Säure ist der pH immer höher als bei einer entsprechenden Konzentration einer starken Säure

4.1.9 ERSTE RUNDE 2009

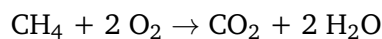
1. a)

2. e)

3. d)

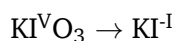
4. e)

5. b)



6. a) und c)

7. e)



8. b)

9. e)

10. b)

$$\text{HCl: pH} = -\log(0.0001) = 4$$

$$\text{AcOH: pH} = \frac{1}{2} \cdot (4.75 - \log(0.0056)) = 3.5$$

11. c)

12. a)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \leftrightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \approx \frac{\frac{1}{20} \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 1.13 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

13. a)

14. a)

15. d)

16. b)

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = K_L, [\text{F}^-] = 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\rightarrow 4 \cdot [\text{Ca}^{2+}]^3 = K_L \rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}} = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{CaF}_2) = n \cdot M(\text{CaF}_2) = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot (40 + 2 \cdot 19) \text{ g mol}^{-1} = 0.015 \text{ g}$$

17. a) und c)

18. c), (E)- und (Z)-Dichlorethen sowie 1,1-Dichlorethen

19. a) und b)

20. d)

Annahme: $m = 100 \text{ g}$ (man könnte auch allgemein m nehmen)

$$n_{\text{C}} = \frac{m_{\text{C}}}{M(\text{C})} = \frac{93.46 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 7.79 \text{ mol}, n_{\text{H}} = \frac{m_{\text{H}}}{M(\text{H})} = \frac{6.54 \text{ g}}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 6.54 \text{ mol}$$

$$\rightarrow \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{H}}} = \frac{7.79 \text{ mol}}{6.54 \text{ mol}} = 1.2 \Rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}$$

Einfachste Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5$

21. c)

22. c) und d)

23. a)

24. b)

4.1.10 ERSTE RUNDE 2008

1. e)

2. b)

3. a)

4. a), über H_2CO_3 5. a), schwach über die Hydratform ($\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$: $\text{pK}_s = 13.3$)

6. a)

7. d)

8. e)

9. b)

$$\text{pH}_a = -\log(10^{-4}) = 4$$

$$\text{pH}_b = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_s - \log(c)) = \frac{1}{2} \cdot (4.75 - \log(0.0056)) = 3.5$$

10. a), c), d) und e)

11. d)

12. a)

13. b) und d)

14. e)

15. e)

16. c)

17. b) und c)

18. b) und c). Enzyme sind immer Proteine; alle Aminosäuren besitzen mindestens 2 funktionelle Gruppen, können aber auch mehr besitzen.

19. d)

20. d)

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \xrightarrow{[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]} [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{K_L}$$

21. b), da $\text{pH} = 7$ im Pufferbereich von $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ liegt ($\text{pK}_S = 7.21$).

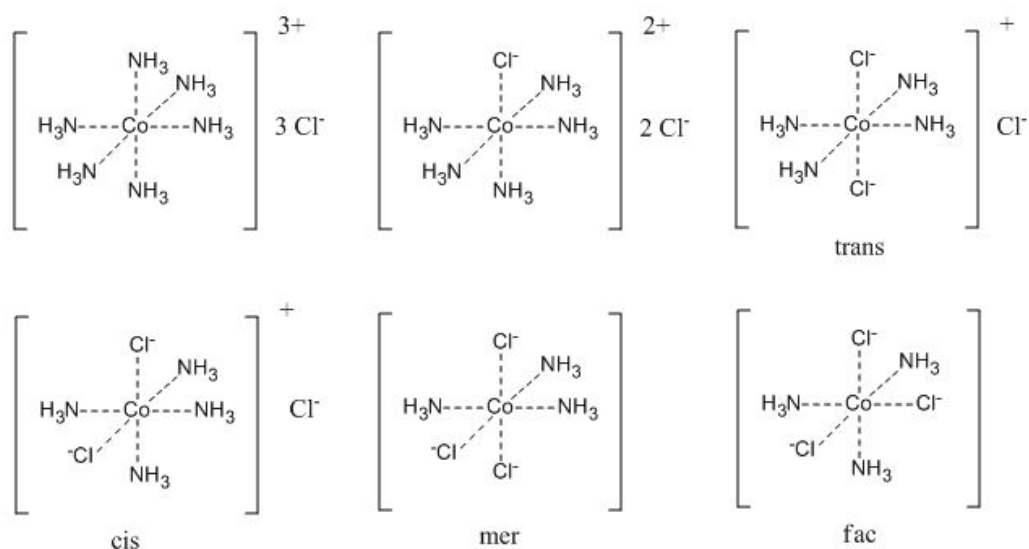
22. c)

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) \leftrightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{7-7.21} = 0.62$$

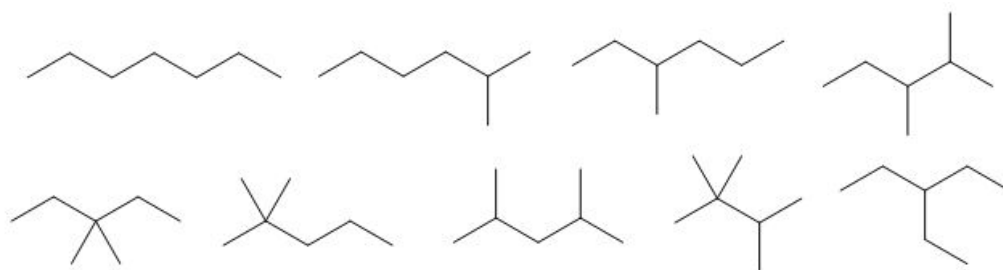
Entsprechend muss man ein bisschen mehr Säure wie Base zugeben. Analog ist die Aussage, dass eine 1:1 Mischung einen pH von 7.21 hat, weshalb man ein bisschen mehr Säure dazugeben muss.

4.1.11 ERSTE RUNDE 2007

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



9. d), es bildet sich lösliches [Ag(NH₃)₂]⁺.
10. b)



11. Keine richtige Antwort, da es mehr als 10 sind. Es gibt 8 Pentanole sowie diverse Etherverbindungen.
12. b)

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{11 \cdot 0.79 \cdot 10^3 \text{ g l}^{-1}}{(24 + 6 + 16) \text{ g mol}^{-1}} = 17.2 \text{ mol} \rightarrow n(\text{O}_2) = 51.5 \text{ mol}$$

13. d)

14. e)

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{2 \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

15. a), b) und c)

16. a) und e)

17. c)

18. b), c) und e).

19. a), b), c), d) und e)

20. a)

21. c) und e)

22. b)

23. d). Marmor enthält Carbonate, mit der Salzsäure entsteht CO_2 . In der gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Lösung fällt anschliessend Calciumcarbonat aus nach



24. d)

25. c) und e). Man könnte c) zunächst in e) überführen.

26. a)

27. b), c) und d)

28. d)

$$M(\text{X}) = \frac{1 \text{ g}}{0.0145 \text{ mol}} \approx 69 \text{ g mol}^{-1}$$

4.2 ZENTRALPRÜFUNG

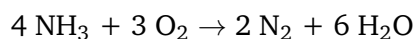
4.2.1 ZENTRALPRÜFUNG 2017

AUFGABE 1 - VERSCHIEDENE FRAGEN

a) $6 \cdot N_A = 3.61 \cdot 10^{24} \text{ mol}$

b) Aufgrund der Verdünnung hat man 0.05 M Br⁻ Ionen, 0.05 M I⁻ Ionen und 0.1 M Na⁺ Ionen.

c)

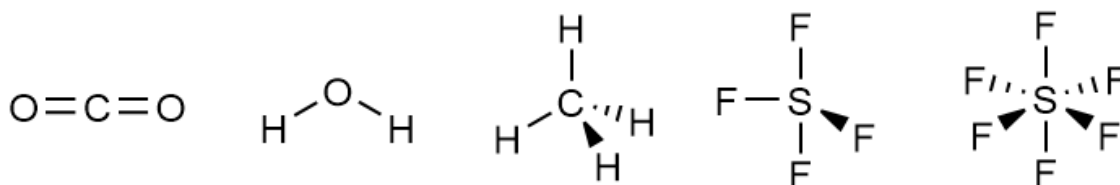


d) HCl, HNO₃, H₂S, H₂O

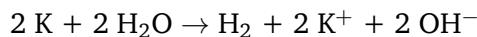
e) Mit der idealen Gasgleichung hat man

$$pV = nRT \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 373.15 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 0.0310 \text{ m}^3 = 31.0 \text{ l}$$

f)



g)



AUFGABE 2 - SÄUREN UND BASEN

a) HCl ist eine starke Säure. Dementsprechend ist der pH-Wert:

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{n \cdot \text{mol}^{-1}}{V \cdot \text{l}^{-3}} \right) = -\log \left(\frac{0.1}{1} \right) = 1$$

b) HI ist auch eine starke Säure:

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{10^{-2}}{10^{-1}} \right) = 1$$

c) KOH ist eine starke Base:

$$\text{pH} = 14 - \log \left(\frac{10^{-3}}{10^{-1}} \right) = 12$$

d) Essigsäure ist eine schwache Säure. Dementsprechend ist der pH-Wert:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{\text{pK}_s - \log([\text{CH}_3\text{COOH}])}{2} = \frac{\text{pK}_s - \log \left(\frac{m}{M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V} \right)}{2} \\ &= \frac{4.75 - \log \left(\frac{1 \text{ g}}{60.05 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.1 \text{ l}} \right)}{2} = 2.76 \end{aligned}$$

e) Pyridin ist eine schwache Base:

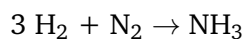
$$\text{pH} = 14 - \frac{\text{pK}_b - \log([\text{C}_5\text{H}_5\text{N}])}{2} = 14 - \frac{8.7 - \log\left(\frac{1 \text{ g}}{79.05 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.1 \text{ l}}\right)}{2} = 9.20$$

f) Über die Puffergleichung gilt:

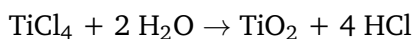
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_s - \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]}\right) = \text{pK}_s - \log\left(\frac{\frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V}}{\frac{m_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{M_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot V}}\right) \\ &\stackrel{m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = m_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{=} \text{pK}_s - \log\left(\frac{M_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}\right) = 4.75 - \log\left(\frac{82.034 \text{ g mol}^{-1}}{60.05 \text{ g mol}^{-1}}\right) = 4.61 \end{aligned}$$

AUFGABE 3 - STÖCHIOMETRIE

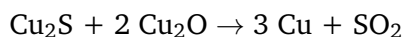
a)



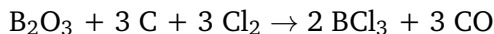
b)



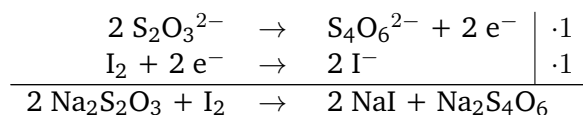
c)



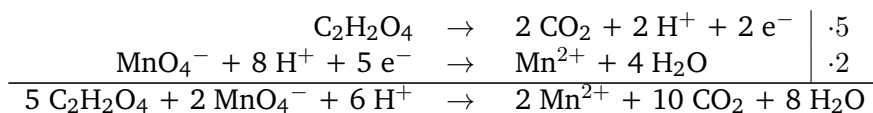
d)



e)

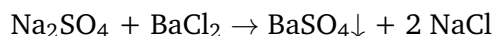


f)



AUFGABE 4 - TITRATION

a)

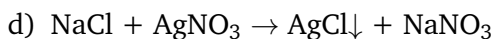


b)

$$c_{\text{NaSO}_4} = \frac{c_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2}}{V_{\text{NaSO}_4}} = \frac{0.1 \text{ mol l}^{-1} \cdot 7.8 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} = 7.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

c)

$$\begin{aligned}
 m_{\text{NaSO}_4} &= n_{\text{NaSO}_4} \cdot M_{\text{NaSO}_4} = c_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2} \cdot \frac{V_{\text{Gesamt}}}{V_{\text{Probe}}} \cdot M_{\text{NaSO}_4} \\
 &= 0.1 \text{ mol l}^{-1} \cdot 7.8 \text{ ml} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} \cdot 142.04 \text{ g mol}^{-1} \\
 &= 0.078 \text{ mol} \cdot 142.04 \text{ g mol}^{-1} = 11 \text{ g}
 \end{aligned}$$



e) Beachte, dass in der ersten Titration Chloridionen hinzugegeben wurden.

$$\begin{aligned}
 c_{\text{NaCl}} &= \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - 2 \cdot c_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2}}{V_{\text{NaCl}}} = \frac{0.2 \text{ mol l}^{-1} \cdot 13.2 \text{ ml} - 2 \cdot 0.1 \text{ mol l}^{-1} \cdot 7.8 \text{ ml}}{120 \text{ ml}} \\
 &= 9.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}
 \end{aligned}$$

f)

$$\begin{aligned}
 m_{\text{NaCl}} &= n_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{NaCl}} = (c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - 2 \cdot c_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2}) \cdot \frac{V_{\text{Gesamt}}}{V_{\text{Probe}}} \cdot M_{\text{NaCl}} \\
 &= \left(0.2 \text{ mol l}^{-1} \cdot 13.2 \text{ ml} - 2 \cdot 0.1 \text{ mol l}^{-1} \cdot 7.8 \text{ ml} \right) \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} \cdot 58.44 \text{ g mol}^{-1} \\
 &= 0.11 \text{ mol} \cdot 58.44 \text{ g mol}^{-1} = 6.3 \text{ g}
 \end{aligned}$$

AUFGABE 5 - LÖSLICHKEITSPRODUKTa) Die Löslichkeit von Cu_2S ist

$$c_{\text{CuS}} = \sqrt{K_{L, \text{CuS}}} = \sqrt{8 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}} = 8.9 \cdot 10^{-17} \text{ mol l}^{-1}$$

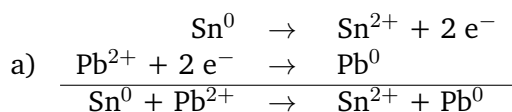
Die Löslichkeit von Ag_2S ist

$$\begin{aligned}
 c_{\text{Ag}_2\text{S}} &= c_{\text{S}^{2-}}, c_{\text{Ag}^+} = 2 \cdot c_{\text{S}^{2-}}, K_{L, \text{Ag}_2\text{S}} = c_{\text{Ag}^+}^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}} = 4 \cdot c_{\text{S}^{2-}}^3 \\
 \rightarrow c_{\text{Ag}_2\text{S}} &= \sqrt[3]{\frac{K_{L, \text{Ag}_2\text{S}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5.5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}}{4}} = 1.1 \cdot 10^{-17} \text{ g mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Dementsprechend ist Ag_2S besser löslich.

b)

$$\begin{aligned}
 c_{\text{OH}^-} &= 10^{12.34-14} \text{ mol l}^{-1} = 10^{-1.66} \text{ mol l}^{-1} \\
 K_{L, \text{Ni(OH)}_2} &= c_{\text{Ni(OH)}_2} \cdot c_{\text{OH}^-}^2 \\
 \rightarrow c_{\text{Ni(OH)}_2} &= \frac{K_{L, \text{Ni(OH)}_2}}{c_{\text{OH}^-}^2} = \frac{1.6 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}}{10^{-1.66 \cdot 2}} \text{ mol}^2 \text{ l}^2 = 3.3 \cdot 10^{-13} \text{ g mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

PROBLEM 6 - REDOXCHEMIE

b) Beachte, dass die Standardreduktionspotentiale gegeben sind. Von Kobalt wird jedoch das Standardoxidationspotential benötigt.

$$\Delta E^\circ = -0.126 \text{ V} - (-0.136 \text{ V}) = 0.010 \text{ V}$$

c) Im elektrochemischen Gleichgewicht gilt $\Delta E = 0$. Damit gilt mit der Nernst-Gleichung

$$0 \text{ V} = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{2} \cdot \log \left(\frac{a(\text{Sn}^{2+}) \cdot a(\text{Pb})}{a(\text{Sn}) \cdot a(\text{Pb}^{2+})} \right)$$

Die Aktivität von Feststoffen ist 1, diejenigen der Ionen entspricht den jeweiligen Konzentrationen. Als Nebenbedingung muss gelten, dass die Summe der Ionenkonzentrationen $c(\text{Sn}^{2+}) + c(\text{Pb}^{2+})$ konstant bleibt.

$$\Delta E^\circ = \frac{0.059}{2} \cdot \log \left(\frac{c(\text{Sn}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} \right), \quad c(\text{Sn}^{2+}) + c(\text{Pb}^{2+}) = 2 \text{ mol l}^{-1}$$

$$\rightarrow 0.34 = \log \left(\frac{2 \text{ mol l}^{-1} - c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} \right)$$

$$\leftrightarrow 10^{0.34} = \frac{2 \text{ mol l}^{-1} - c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})}$$

$$\Rightarrow c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{2 \text{ mol l}^{-1}}{10^{0.34} + 1} = 0.627 \text{ mol l}^{-1}, \quad c(\text{Sn}^{2+}) = 2 \text{ mol l}^{-1} - c(\text{Pb}^{2+}) = 1.373 \text{ mol l}^{-1}$$

Alternativ könnte man auch eine Umsatzvariable ξ definieren.

$$0.34 = \log \left(\frac{c(\text{Sn}^{2+})_0 + \xi}{c(\text{Pb}^{2+})_0 - \xi} \right) \leftrightarrow 0.34 = \log \left(\frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right)$$

PROBLEM 7 - CHEMISCHES GLEICHGEWICHT

a) Die Konzentrationen sind

$$c_{\text{SO}_3} = \frac{0.060 \text{ mol} \cdot (1 - 0.367)}{1 \text{ l}} = 0.038 \text{ mol l}^{-1}$$

$$c_{\text{SO}_2} = \frac{0.060 \text{ mol} \cdot 0.367}{1 \text{ l}} = 0.022 \text{ mol l}^{-1}$$

$$c_{\text{O}_2} = \frac{0.060 \text{ mol} \cdot 0.367}{1 \text{ l} \cdot 2} = 0.011 \text{ mol l}^{-1}$$

b)

$$K_c = \frac{c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{SO}_3}^2} = \frac{(0.022 \text{ mol l}^{-1})^2 \cdot 0.011 \text{ mol l}^{-1}}{(0.038 \text{ mol l}^{-1})^2} = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

c) Über die ideale Gasgleichung sieht man, dass eine Verkleinerung des Volumens bei gleicher Temperatur den Druck im System erhöht. Da weniger Gasteilchen bei den Edukten als den Produkten sind, verschiebt sich das Gleichgewicht zu den Edukten.

d) Über die ideale Gasgleichung erhält man

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = c \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = \frac{c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{SO}_3}^2} \cdot R \cdot T = K_c \cdot R \cdot T$$

$$= 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K} = 3.7 \text{ mol m}^{-3} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}$$

$$= 31 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 3.1 \text{ kPa}$$

AUFGABE 8 - IDEALES GAS: KÜHLSCHRANK

- a) Mit $V = 0.2 \text{ m}^3$, $p = 10^5 \text{ Pa}$ und $T = 295.15 \text{ K}$ sowie der Gleichung für ideale Gase erhält man

$$pV = nRT \rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 0.2 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 295.15 \text{ K}} = 8.15 \text{ mol}$$

- b) Da wir ein ideales Gas betrachten, entsprechen die Volumenprozent den Molprozenten. Damit hat man

$$m_{\text{N}_2} = 8.15 \text{ mol} \cdot 0.8 \cdot 28.02 \text{ g mol}^{-1} = 183 \text{ g}$$

$$m_{\text{O}_2} = 8.15 \text{ mol} \cdot 0.2 \cdot 32.00 \text{ g mol}^{-1} = 52.2 \text{ g}$$

- c) Da das Volumen und die Stoffmenge konstant sind, kann man den Druck berechnen durch

$$\frac{p}{V} = \frac{n \cdot R}{T} = \text{konstant} \rightarrow p_{278.15 \text{ K}} = p_{295.15 \text{ K}} \cdot \frac{278.15 \text{ K}}{295.15 \text{ K}} = 9.42 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

- d) Der Druckunterschied ist

$$\Delta p = (10^5 - 9.42 \cdot 10^4) \text{ Pa} = 5.76 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Dadurch ist die Kraft aufgrund des Druckunterschieds

$$p = \frac{F}{A} \rightarrow F = p \cdot A = 5.76 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 0.5 \text{ m}^2 = 2.88 \cdot 10^3 \text{ N}$$

AUFGABE 9 - BILDUNGSENTHALPIEN, SATZ VON HESS

a)

i) Da die Bildungsenthalpie von Elementen 0 ist gilt

$$\begin{aligned}\Delta_R H^0 &= 6 \cdot \Delta_B H^0(\text{HCl(g)}) - 2 \cdot \Delta_B H^0(\text{NH}_3(\text{g})) = (6 \cdot (-92.3) - 2 \cdot (-46.2)) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -461.4 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

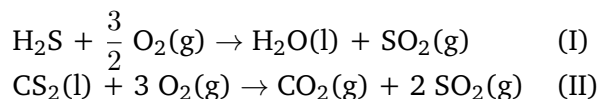
ii)

$$\Delta_R H^0 = 2 \cdot \Delta_B H^0(\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})) - 6 \cdot \Delta_B H^0(\text{H}_2\text{O(l)}) - \Delta_B H^0(\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}))$$

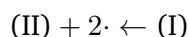
$$\begin{aligned}\Delta_B H^0(\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})) &= 2 \cdot \Delta_B H^0(\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})) - 6 \cdot \Delta_B H^0(\text{H}_2\text{O(l)}) - \Delta_R H^0 \\ &= (2 \cdot (-1088.7) - 6 \cdot (-285.9) - (-493.4)) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 31.4 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

b)

i)

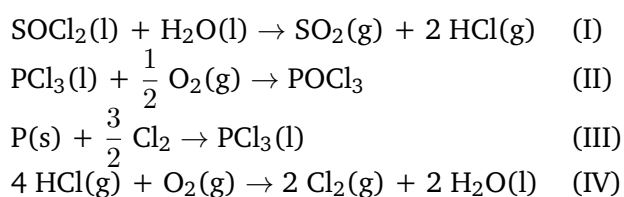


Das Zeichen $\leftarrow$ bedeutet, dass wir die Reaktion in die umgekehrte Richtung wie angegeben verwenden. Die gegebene Reaktion kann dann geschrieben werden als

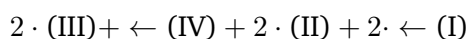


$$\Delta_R H^0 = \Delta_R H^0(\text{(I)}) - 2 \cdot \Delta_R H^0(\text{(II)}) = (-1075.2 - 2 \cdot (-562.6)) \text{ kJ mol}^{-1} = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ii)



Die gegebene Reaktion kann dann geschrieben werden als



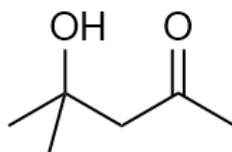
$$\begin{aligned}\Delta_R H^0 &= 2 \cdot \Delta_R H^0(\text{(III)}) - \Delta_R H^0(\text{(IV)}) + 2 \cdot \Delta_R H^0(\text{(II)}) - 2 \cdot \Delta_R H^0(\text{(I)}) \\ &= (2 \cdot (-306.7) - (-202.6) + 2 \cdot (-325.1) - 2 \cdot (+10.3)) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1081.6 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

AUFGABE 10 - INFRAROTSPEKTROSKOPIE

a)

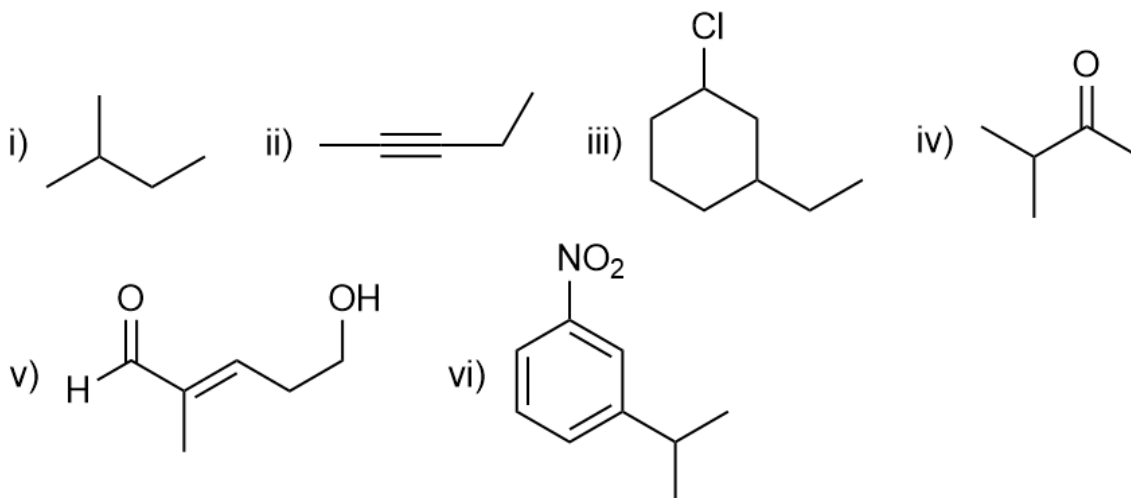
O-H	Ja
N-H	Nein
C-H	Ja
C=O	Ja
C=N	Nein
C=C	Nein

b)



AUFGABE 11 - NOMENKLATUR UND ISOMERIE VON ORGANISCHEN MOLEKÜLEN

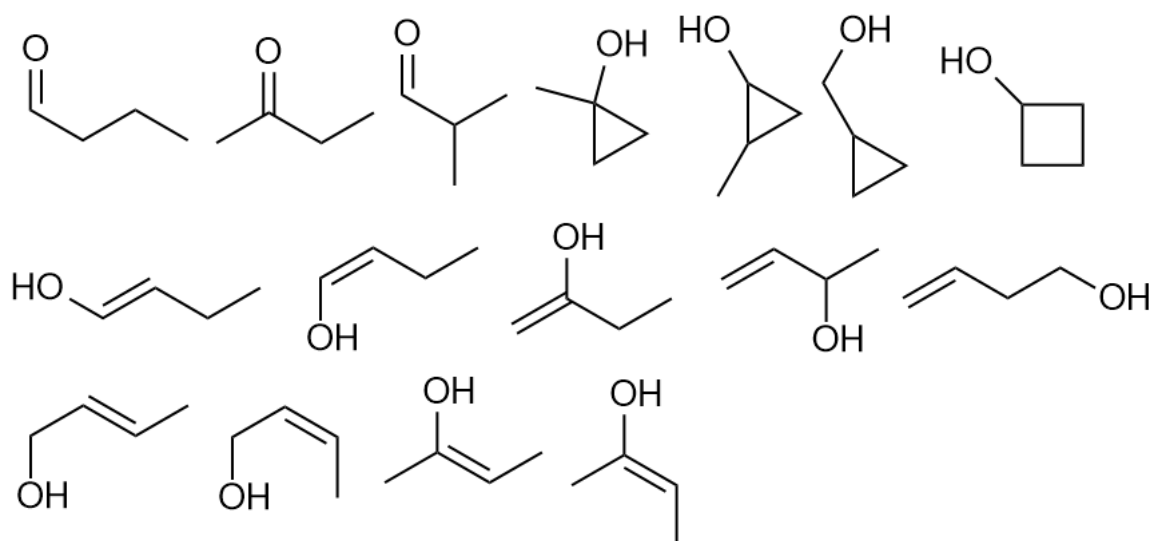
a)



b)

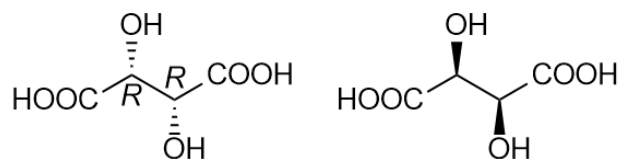
- i) 3,4-Diethyl-2,2,6-trimethylheptan
- ii) (Z)-5-(1-Methylethyl)-3-methyloct-3-en
- iii) 3-Hydroxypent-4-in-2-on

c) Mögliche Antworten sind:

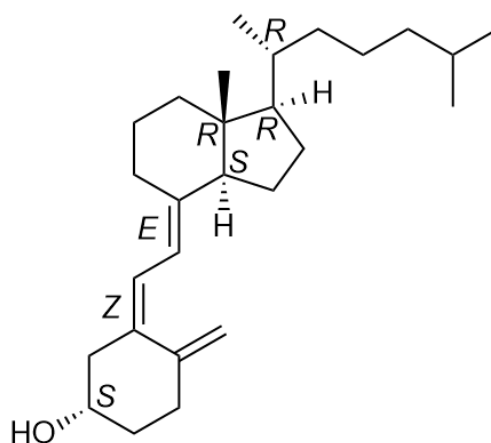


AUFGABE 12 - STEREOCHEMIE

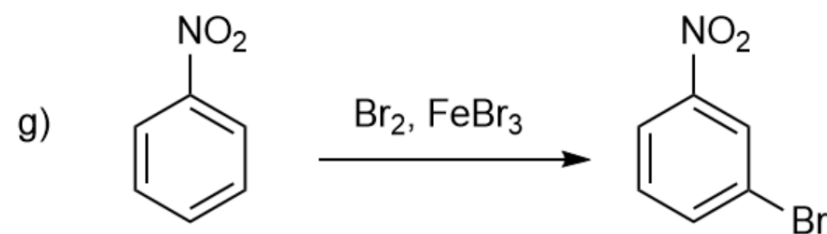
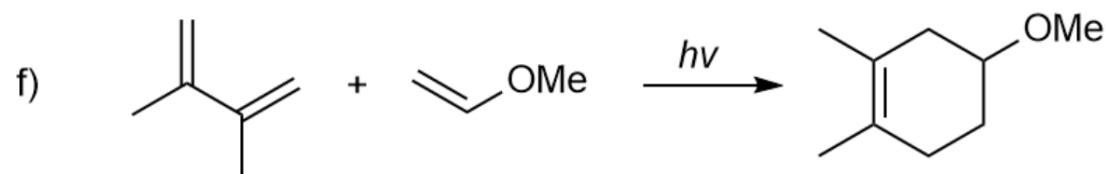
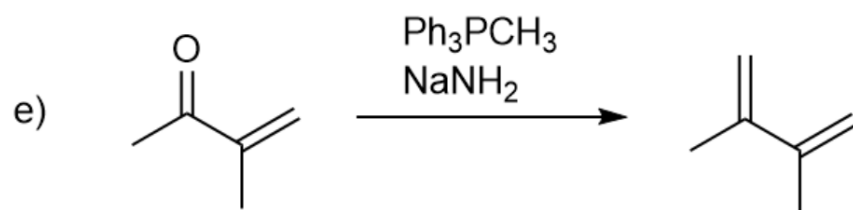
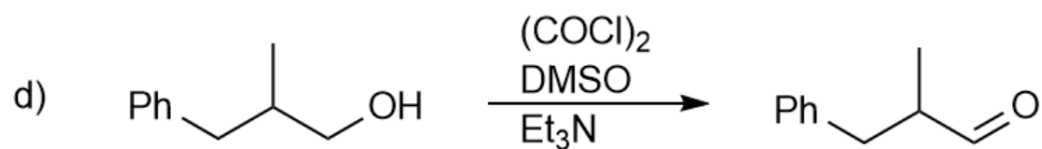
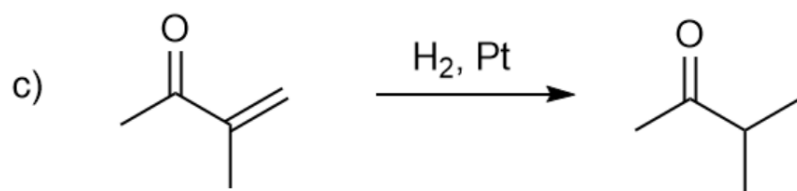
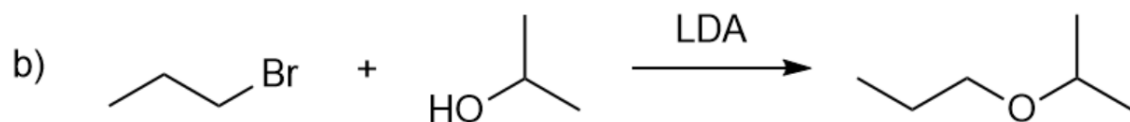
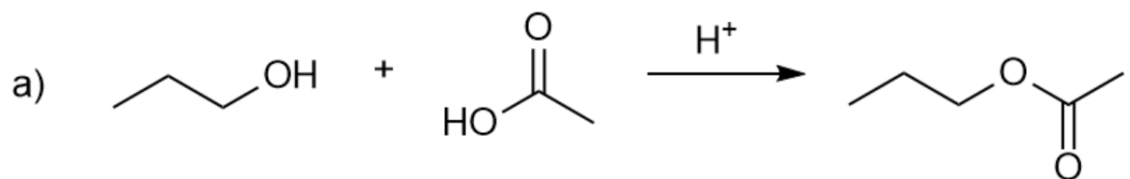
a)



b)



AUFGABE 13 - ORGANISCHE CHEMIE



4.2.2 ZENTRALPRÜFUNG 2016

PROBLEM 1

- a) ii)
- b) iii)
- c) v)
- d) ii) und iv)
- e) i) und iv)
- f) iii)

PROBLEM 2

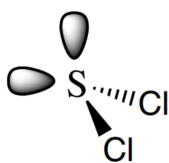
- a) Al_2S_3
- b)
 - i) Nicht gut mischbar. Wasser bildet Wasserstoffbrücken und Heptan nur schwache van-der-Waals Wechselwirkungen.
 - ii) Gut mischbar. Bindet über van-der-Waals Wechselwirkungen.
 - iii) Gut mischbar. Aceton besitzt ein Sauerstoffatom, welches eine Wasserstoffbrücke zu Wasser bilden kann.

c)

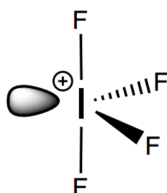
$$n_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}} = \frac{10 \text{ g}}{24.305 \text{ g mol}^{-1}} = 0.41 \text{ mol}$$

$$m_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{Mg}}}{2} \cdot M(\text{O}_2) = \frac{0.41 \text{ mol}}{2} \cdot 32.00 \text{ g mol}^{-1} = 6.6 \text{ g}$$

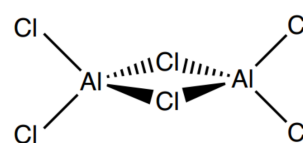
d)

 SCl_2 :

Valenz: 2
Ox.zahl: +2

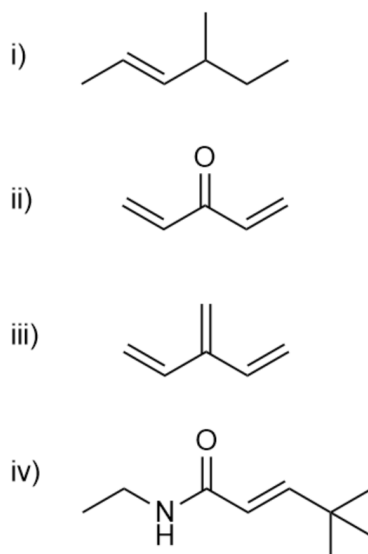
 $[\text{IF}_4]^+$:

Valenz: 5
Ox. zahl: +5

 Al_2Cl_6 :

Valenz: 3
Ox. zahl + 3

e)

**PROBLEM 3**

a) NaOH ist eine starke Base.

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{10^{-3} \text{ mol}}{0.1 \text{ l}} = 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 14 - 2 = 12$$

b) Pyridin ist eine schwache Base.

$$c_{\text{Py}} = \frac{n_{\text{Py}}}{V_{\text{Py}}} = \frac{m_{\text{Py}}}{M_{\text{Py}} \cdot V_{\text{Py}}} = \frac{1 \text{ g}}{79.1 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.1 \text{ l}} = 0.126 \text{ M}$$

$$\rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log(c_{\text{Py}})) = 14 - \frac{1}{2} (8.7 + 0.9) = 9.2$$

c) Fe^{2+} wirkt als schwache Säure.

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{n_{\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}}}{V_{\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}}}{M_{\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}}} = \frac{1 \text{ g}}{198.81 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.1 \text{ l}} = 5.03 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log(c_{\text{Py}})) = \frac{1}{2} (6.7 + 1.3) = 4.0$$

d) Fe^{3+} wirkt als mittelstarke Säure.

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{n_{\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}}{V_{\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}}{M_{\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}} = \frac{1 \text{ g}}{270.30 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.1 \text{ l}} = 3.70 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

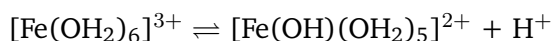
Die Formel für mittelstarke Säuren kann hergeleitet werden aus

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \stackrel{x=[\text{H}^+]}{=} \frac{x \cdot x}{[\text{HA}]_0 - x} \rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HA}]_0 + \left(\frac{K_a}{2}\right)^2} - \frac{K_a}{2}$$

$$\rightarrow \text{pH} = -\log \left(\sqrt{10^{-2.2} \text{ M} \cdot 3.70 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \left(\frac{10^{-2.2} \text{ M}}{2}\right)^2} - \frac{10^{-2.2} \text{ M}}{2} \right)$$

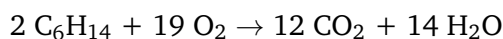
$$= -\log(0.0124) = 1.9$$

- e) Eine Lösung mit Fe^{3+} -Ionen ist sauer, da Wassermoleküle in Eisenaquakomplexen wesentlich leichter dissoziieren.



PROBLEM 4

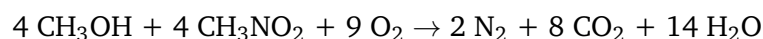
a)



b)

$$\begin{aligned} E &= \epsilon \cdot (-\Delta_V H^0) \cdot n_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = \epsilon \cdot (-\Delta_V H^0) \cdot \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{14}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_{14}}} \\ &= \epsilon \cdot (-\Delta_V H^0) \cdot \frac{V_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \cdot \rho_{\text{C}_6\text{H}_{14}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_{14}}} = 0.35 \cdot 4163.2 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ l} \cdot 0.75 \text{ kg l}^{-1} \cdot 10^3 \text{ g kg}^{-1}}{86.17 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 1.3 \cdot 10^4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

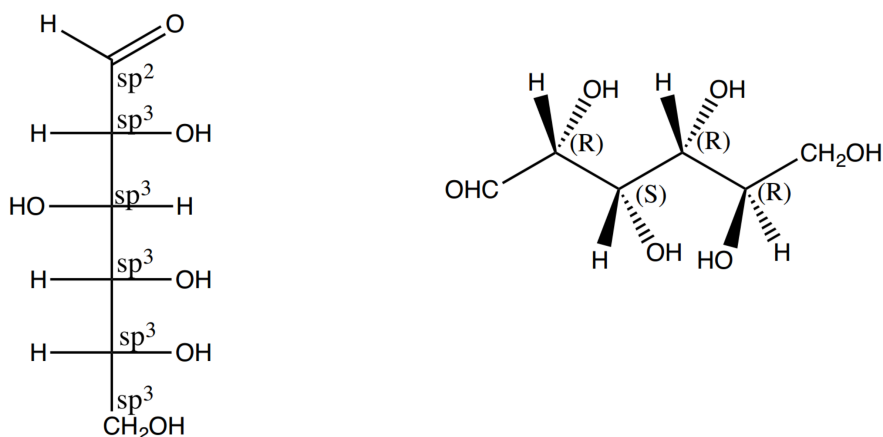
c)



PROBLEM 5

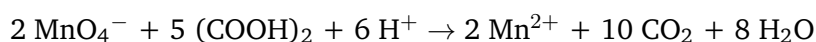
a) Fischerprojektion

b)



PROBLEM 6

a)



b)

$$\begin{aligned} m(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) &= c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot \frac{5}{2} \cdot M(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) \\ &= 0.02 \text{ M} \cdot 0.0255 \text{ l} \cdot \frac{5}{2} \cdot 90 \text{ g mol}^{-1} = 0.115 \text{ g} \\ m(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot \frac{5}{2} \cdot M(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \end{aligned}$$

$$= 0.02 \text{ M} \cdot 0.0255 \text{ l} \cdot \frac{5}{2} \cdot 108 \text{ g mol}^{-1} = 0.138 \text{ g}$$

→ Die Oxalsäure ist ein Monohydrat: $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

PROBLEM 7

(Annahme: Änderung des Volumens durch Zugabe von MgCO_3 vernachlässigbar klein)

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$n_{\text{Ca}} = \frac{0.005 \text{ g}}{M(\text{CaCO}_3)} = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\rightarrow x = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Anfang}} = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot ([\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Anfang}} + [\text{MgCO}_3]), [\text{MgCO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Neu}} = c_{\text{Mg}}$$

$$\leftrightarrow K_L = x \cdot (x + c_{\text{Mg}})$$

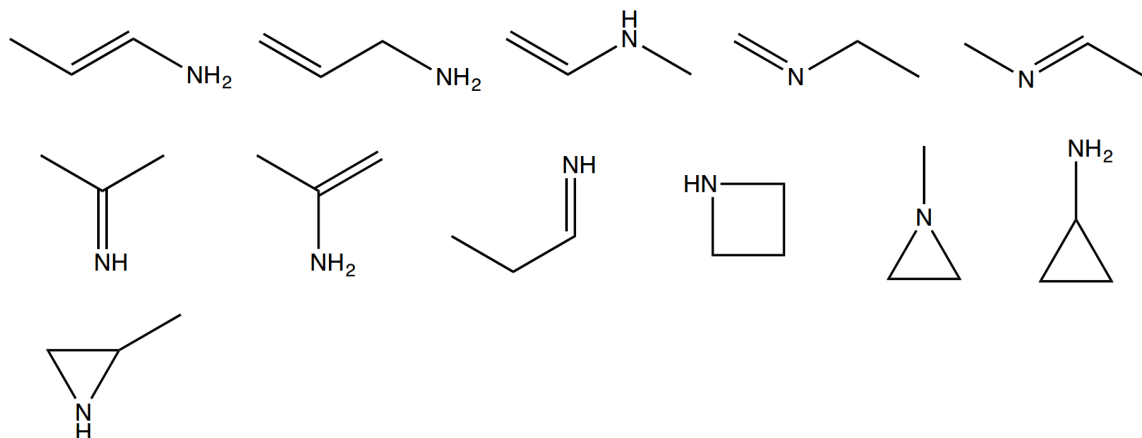
$$\rightarrow c_{\text{Mg}} = \frac{K_L - x^2}{x} = \frac{K_L}{x} - x = \frac{6.0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}}{5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}} - 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} = 7.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\rightarrow n_{\text{MgCO}_3} = 7.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \cdot 1 \text{ l} = 7.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

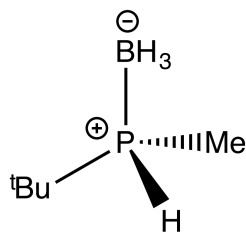
$$\Rightarrow m_{\text{MgCO}_3} = 7.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 84.31 \text{ g mol}^{-1} = 5.9 \text{ mg}$$

PROBLEM 8

a)

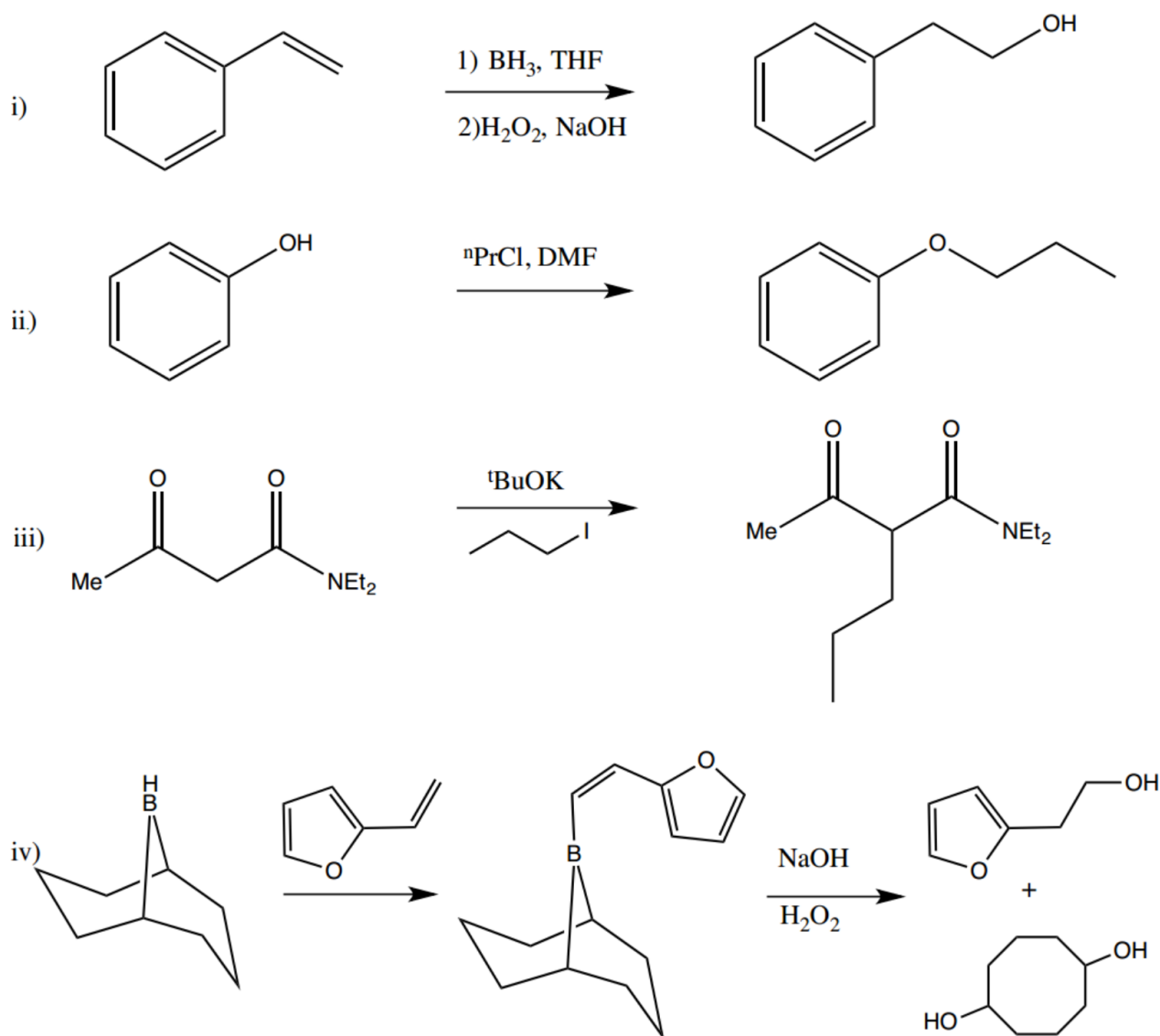


b) Das Enantiomer ist



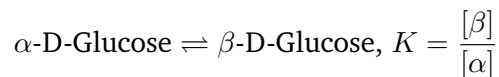
c) Boran wird bei Phosphinen als Schutzgruppe verwendet.

PROBLEM 9



PROBLEM 10

Die Gleichgewichtskonstante in Lösung ist gegeben durch das Verhältnis zwischen der α und der β Form. Für das Gleichgewicht



kann man dann die Gleichgewichtskonstante und damit die freie Reaktionsenthalpie berechnen

$$\begin{aligned}
 K_1 = \frac{64}{36} \rightarrow \Delta_1 G^0 &= -R \cdot T \cdot \ln(K_1) = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 25^\circ \text{C} \cdot \ln\left(\frac{64}{36}\right) \\
 &= -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{64}{36}\right) = -1.43 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Ohne den anomerischen Effekt hätte man ein Verhältnis von 11:89 und damit

$$\begin{aligned} K_2 = \frac{89}{11} \rightarrow \Delta_2 G^0 &= -R \cdot T \cdot \ln(K_2) = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 25^\circ \text{C} \cdot \ln\left(\frac{89}{11}\right) \\ &= -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{89}{11}\right) = -5.18 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für den anomerischen Effekt eine freie Enthalpie von $-1.43 \text{ kJ mol}^{-1} - (-5.18 \text{ kJ mol}^{-1}) = 3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Alternativ kann man die Gleichungen auch kombinieren:

$$\begin{aligned} \Delta_1 G^0 - \Delta_2 G^0 &= -R \cdot T \cdot \ln(K_1) + R \cdot T \cdot \ln(K_2) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) \\ &= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{89 \cdot 36}{11 \cdot 64}\right) = 3.76 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

PROBLEM 11

- Anhand der Gitterparameter kristallisiert der gegebene BaTiO₃-Kristall im tetragonalen Kristallsystem. Die Zentrierung ist primitiv, sichtbar an den Metallatomen in der Einheitszelle.
- Aus der dargestellten Elementarzelle kann man sehen, dass die Summenformel pro Einheitszelle BaTiO₃ ist, da nur ein Bariumatom in der Mitte dargestellt ist.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

In einer Einheitszelle hat man

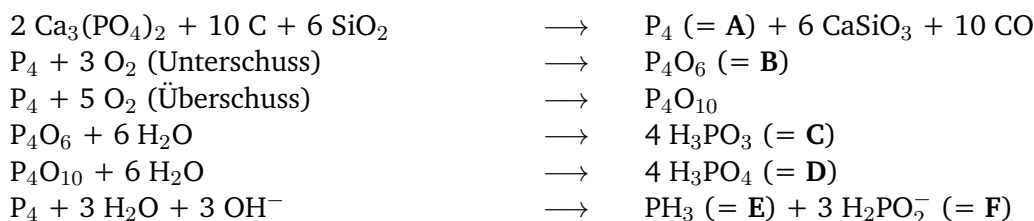
$$m_{\text{EZ}} = m(\text{BaTiO}_3) = (137.33 + 47.87 + 3 \cdot 16.00) \text{ u} \cdot 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg u}^{-1} = 3.872 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$$

$$V_{\text{EZ}} = a \cdot b \cdot c = (4.00 \cdot 4.00 \cdot 4.02) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 = 6.43 \text{ m}^{-3}$$

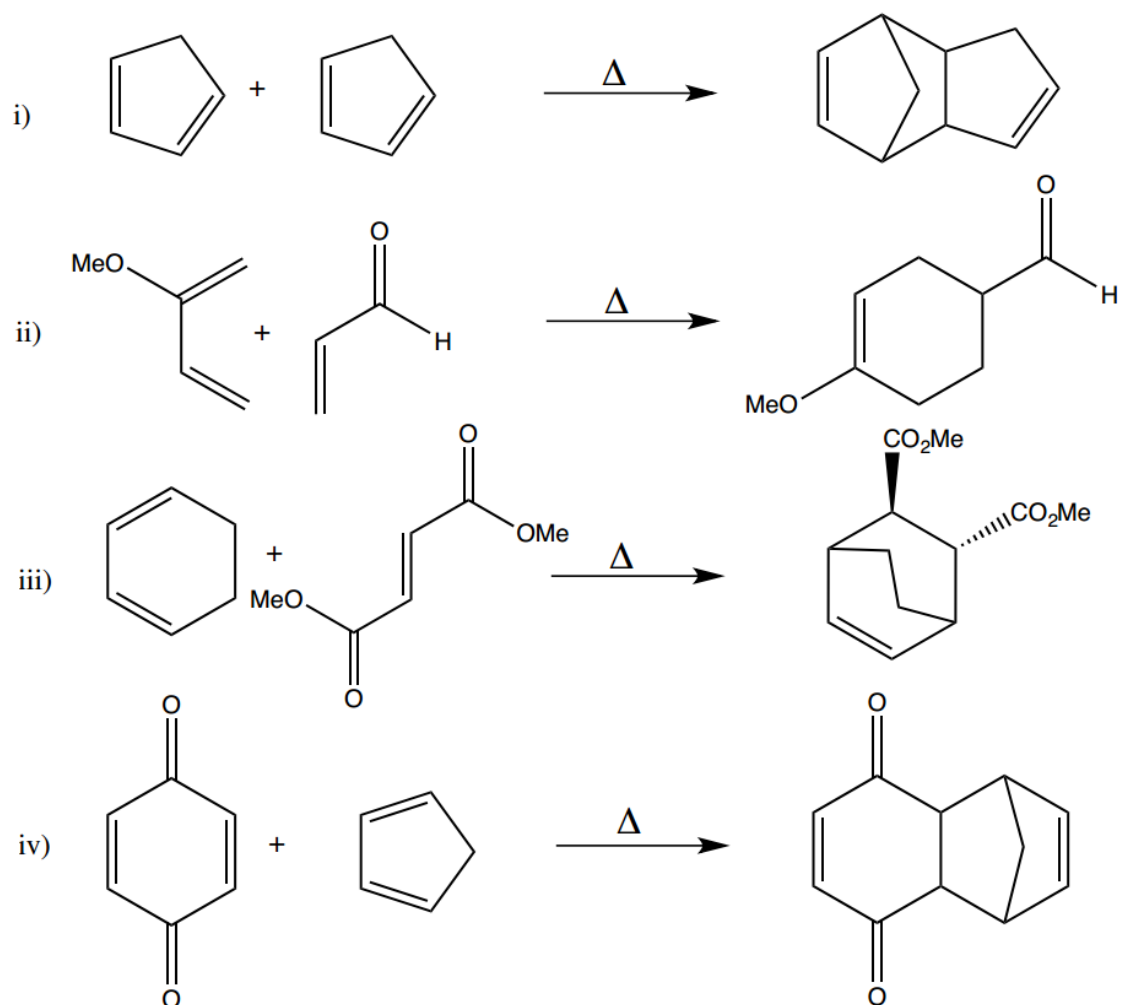
Somit hat man eine Dichte von

$$\rho = \frac{m_{\text{EZ}}}{V_{\text{EZ}}} = \frac{3.872 \cdot 10^{-25} \text{ kg}}{6.43 \text{ m}^{-3}} = 6.02 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} = 6.02 \text{ g cm}^{-3}$$

PROBLEM 12

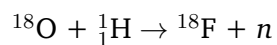


PROBLEM 13

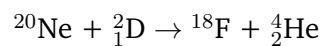


PROBLEM 14

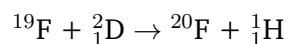
a) i)



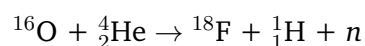
ii)



iii)



iv)



b) β^+ oder ϵ : ^{11}C und ^{17}F
 β^- : ^{14}C und ^{20}F

c)

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c$$

$$\int \frac{dc}{c} = -k \int dt \rightarrow c_t = c_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

Das integrierte Geschwindigkeitsgesetz kann auch mit der Halbwertszeit anstelle der Geschwindigkeitskonstanten geschrieben werden.

$$c_t = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{\ln(2) \cdot t}{t_{1/2}}\right)$$

Die Beziehung zwischen der Halbwertszeit $t_{1/2}$ und der Geschwindigkeitskonstanten k ist

$$\ln(2) = k \cdot t_{1/2}$$

d) Die Gesamtaktivität bei 100% Ausbeute beträgt

$$A_{100\%} = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{\ln(2) \cdot t}{t_{1/2}}\right) = 600 \text{ MBq} \cdot \exp\left(-\frac{\ln(2) \cdot 3.5 \text{ min}}{109.7 \text{ min}}\right) = 586.9 \text{ MBq}$$

Somit ist die Ausbeute

$$\eta = \frac{A_{\text{Synthese}}}{A_{100\%}} = \frac{528.2 \text{ MBq}}{586.9 \text{ MBq}} = 0.901 = 90.1\%$$

e) Das differentielle Geschwindigkeitsgesetz ist

$$-\frac{dc}{dt} = k_{\text{Radioaktivität}} \cdot c + k_{\text{Biologisch}} \cdot c = (k_{\text{Radioaktivität}} + k_{\text{Biologisch}}) \cdot c$$

Dies ist wieder ein Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erster Ordnung, aber mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Radioaktivität}} + k_{\text{Biologisch}}$. Somit hat man

$$c_t = c \cdot \exp(-(k_{\text{Radioaktivität}} + k_{\text{Biologisch}}) \cdot t)$$

oder auch mit

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{\text{Radioaktivität}} + k_{\text{Biologisch}}} = \frac{t_{1/2, \text{Radioaktivität}} \cdot t_{1/2, \text{Biologisch}}}{t_{1/2, \text{Radioaktivität}} + t_{1/2, \text{Biologisch}}}$$

$$c_t = c \cdot \exp\left(-\frac{\ln(2) \cdot (t_{1/2, \text{Radioaktivität}} + t_{1/2, \text{Biologisch}}) \cdot t}{t_{1/2, \text{Radioaktivität}} \cdot t_{1/2, \text{Biologisch}}}\right)$$

$$= 450 \text{ MBq} \cdot \exp\left(-\frac{\ln(2) \cdot (109.7 + 120.0) \text{ min} \cdot 10 \cdot 60 \text{ min}}{109.7 \text{ min} \cdot 120.0 \text{ min}}\right)$$

$$= 0.317 \text{ MBq}$$

4.2.3 ZENTRALPRÜFUNG 2015

PROBLEM 1

- a) d)
- b) b)
- c) d)
- d) c)
- e) a)
- f) e)
- g) b), c) und e)

PROBLEM 2

- a) Die Molmengen sind

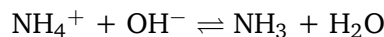
$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{1 \text{ g}}{53.45 \text{ g mol}^{-1}} = 18.71 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O})}{M(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O})} = \frac{1 \text{ g}}{(137.3 + 2 \cdot 17 + 8 \cdot 18) \text{ g mol}^{-1}} = 3.171 \text{ mmol}$$

Die Menge an freigesetztem Hydroxid OH^- ist damit

$$n(\text{OH}^-) = 2 \cdot n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 6.34 \text{ mmol}$$

Dies ist weniger als die Menge an Ammoniumionen NH_4^+ , deshalb werden die Hydroxidionen vollständig neutralisiert, wobei Ammoniak entsteht.



$$n(\text{NH}_4^+)_f = n(\text{NH}_4^+) - n(\text{OH}^-) = (18.71 - 6.34) \text{ mmol} = 12.37 \text{ mmol}$$

$$\rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = \frac{n(\text{NH}_4^+)_f}{V} = \frac{12.37 \text{ mmol}}{0.1 \text{ l}} = 0.1237 \text{ M}$$

$$n(\text{NH}_3)_f = n(\text{OH}^-) = 6.34 \text{ mmol} \rightarrow [\text{NH}_3]_f = 0.0634 \text{ M}$$

Mit der Säurekonstanten K_a erhält man dann

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} \leftrightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{NH}_4^+]_f}{[\text{NH}_3]_f} = \frac{10^{-9.24} \text{ M} \cdot 0.1237 \text{ M}}{0.0634 \text{ M}} = 1.12 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = 8.95$$

- b) Die Konzentration von $[\text{OH}^-]$ kann über das Ionenprodukt von Wasser berechnet werden

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.03171 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.1869 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+]_f = 0.1237 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_f = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14} \text{ M}^2}{1.13 \cdot 10^{-9} \text{ M}} = 8.85 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

PROBLEM 3

a)



b) Das benötigte Volumen kann näherungsweise durch die ideale Gasgleichung berechnet werden.

$$n(\text{KClO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{100 \text{ g}}{(39 + 35.45 + 3 \cdot 16) \text{ g mol}^{-1}} = 0.816 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cl}_2) = 3 \cdot n(\text{KClO}_3) = 2.450 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow V(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{p} = \frac{2.450 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{10^5 \text{ J m}^{-3}} = 0.0607 \text{ m}^3 = 60.7 \text{ l}$$

c)

$$n(\text{KOH}) = 6 \cdot n(\text{KClO}_3) = 4.90 \text{ mol}$$

$$V(\text{KOH}) = \frac{n(\text{KOH})}{c(\text{KOH})} = \frac{4.90 \text{ mol}}{12 \text{ mol l}^{-1}} = 0.408 \text{ l}$$

d) Bei 0 °C ist die Menge an gelöstem KClO_3 $m_s(\text{KClO}_3)$ gegeben durch

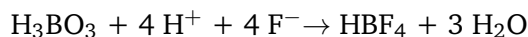
$$m_s(\text{KClO}_3) = 31 \text{ g l} \cdot 0.408 \text{ l} = 12.65 \text{ g}$$

Damit ist die Menge an ausgefälltem KClO_3 $m(\text{KClO}_3)$ als

$$\Rightarrow m(\text{KClO}_3) = (100 - 12.65) \text{ g} = 87.35 \text{ g}$$

PROBLEM 4

a)

b) Die Menge an zugegebenem H_3BO_3 ist

$$n(\text{H}_3\text{BO}_3) = c(\text{H}_3\text{BO}_3) \cdot V(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0.478 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.01356 \text{ l} = 6.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Damit ist die Menge an Fluorid $n_5(\text{F}^-)$ in 5 ml

$$n_5(\text{F}^-) = 4 \cdot n(\text{H}_3\text{BO}_3) = 4 \cdot 6.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2.59 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

In der ursprünglichen 100 ml Lösung hat man damit

$$n_{100}(\text{F}^-) = n_5(\text{F}^-) \cdot \frac{100}{5} = 0.518 \text{ mol}$$

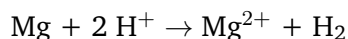
Damit hat man

$$m(\text{F}^-) = n(\text{F}^-) \cdot M(\text{F}^-) = 0.518 \text{ mol} \cdot 19 \text{ g mol}^{-1} = 9.851 \text{ g}$$

$$\Rightarrow w(\text{F}^-) = 62.79\%$$

PROBLEM 5

Die Reaktionsgleichung ist



$$n(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{0.486 \text{ g}}{24.3 \text{ g mol}^{-1}} = 0.02 \text{ mol}$$

$$\Delta H_r = \Delta H_f(\text{Mg}^{2+}) + \Delta H_f(\text{H}_2) - 2 \cdot \Delta H_f(\text{Mg}) - \Delta H_f(\text{Mg}) = -462 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die ausgetauschte Wärme ist

$$Q = n \cdot \Delta H_r = 0.02 \text{ mol} \cdot 462 \text{ kJ mol}^{-1} = 9.24 \text{ kJ} = 9240 \text{ J}$$

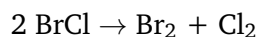
$$\Delta T = \frac{Q}{C \cdot m} = \frac{9240 \text{ J}}{4.185 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 100 \text{ g}} = 22.0 \text{ K}$$

Damit ist die Endtemperatur T

$$\Rightarrow T = 25^\circ \text{C} + 22^\circ \text{C} = 47^\circ \text{C}$$

PROBLEM 6

a)



b) Der Reaktionsquotient Q ist

$$Q = \frac{c(\text{Br}_2)^2 \cdot c(\text{Cl}_2)}{c(\text{BrCl})} = \frac{0.25 \cdot 0.25}{0.25^2} = 1 \neq K_c$$

c) Q ist kleiner als K_c , deshalb wird die Reaktion in Richtung der Produkte ablaufen.

d) Da sich die Anzahl Gasteilchen in der Reaktion nicht ändert, gilt

$$K_c = K_p$$

e) Aufstellen der Massenbilanz vor der Reaktion und im Gleichgewicht ($c = 0.25 \text{ mol l}^{-1}$):

	2 BrCl	→	Br ₂	+	Cl ₂
Anfang:	c		c		c
Gleichgewicht:	$c - 2x$		$c + x$		$c + x$

$$K_c = \frac{(c+x)^2}{(c-2x)^2}$$

$$\Leftrightarrow x^2 \cdot (1 - 4K_c) + x \cdot (2c + 4c \cdot K_c) + c^2 \cdot (1 - K_c) = 0$$

$$\rightarrow x = \frac{-2c - 4c \cdot K_c + \sqrt{(2c + 4c \cdot K_c)^2 - 4c^2 \cdot (1 - 4K_c) \cdot (1 - K_c)}}{2 \cdot (1 - 4K_c)} = 0.0945 \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Rightarrow c_{\text{eq}}(\text{BrCl}) = c - 2x = 0.061 \text{ mol l}^{-1}, c_{\text{eq}}(\text{Cl}_2) = c_{\text{eq}}(\text{Br}_2) = c + x = 0.345 \text{ mol l}^{-1}$$

f) Mit der Relation von ΔG° und K_p hat man

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_p), \Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(Q)$$

$$\rightarrow \Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K_p) + R \cdot T \cdot \ln(Q) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{Q}{K_p}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta G = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 773.15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{1}{32}\right) = -22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

PROBLEM 7

- a) Da in reinem Wasser (näherungsweise) keine Ionen vorhanden sind gilt beim Auflösen von PbCrO_4

$$c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{CrO}_4^{2-}), K_{\text{sp}} = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$$

$$\Rightarrow c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{CrO}_4^{2-}) = \sqrt{K_{\text{sp}}} = 1.33 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

- b) Die Löslichkeit ist gleich der Konzentration an gelösten Pb^{2+} . Die Konzentration an Chromat in der Lösung wird durch die geringe Menge an neu gelöstem Chromat des Bleichromats nicht signifikant beeinflusst.

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}}{c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{1.77 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2}{0.1 \text{ M}} = 1.33 \cdot 10^{-13} \text{ mol l}^{-1}$$

- c) Hier ist die Löslichkeit gleich der Konzentration an gelöstem Chromat. Da die Konzentration von Bleinitrat in der Lösung sehr klein ist, kann die Änderung der Bleikonzentration durch die Auflösung von Bleichromat nicht vernachlässigt werden.

$$c(\text{Pb}^{2+}) = 3.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} + c(\text{CrO}_4^{2-}), K_{\text{sp}} = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$$

$$K_{\text{sp}} = (3.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} + c(\text{CrO}_4^{2-})) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$$

$$\Leftrightarrow c(\text{CrO}_4^{2-})^2 + c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot 3.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} - K_{\text{sp}} = 0$$

$$\Rightarrow c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{-3.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} + \sqrt{(3.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1})^2 + 4 \cdot K_{\text{sp}}}}{2} = 5.05 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$$

PROBLEM 8

- a) Zuerst wird der Extinktionskoeffizient ϵ von **X** berechnet

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{0.738}{4.78 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.5 \text{ cm}} = 3.09 \cdot 10^4 \text{ l cm mol}^{-1}$$

Damit kann die Konzentration von **X** in der Probe berechnet werden

$$\Rightarrow c = \frac{A}{\epsilon \cdot l} = \frac{0.395}{3.09 \cdot 10^4 \text{ l cm mol}^{-1} \cdot 0.5 \text{ cm}} = 2.56 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

Alternativ kann man auch feststellen, dass ϵ und l Konstanten sind und dementsprechend

$$\epsilon \cdot l = \frac{A}{c} = \text{const}$$

Mit dem Subskript r wird hier die Referenzmessung bezeichnet.

$$\frac{A}{c} = \frac{A_r}{c_r} \rightarrow c_r = \frac{A_r \cdot c}{A} = \frac{0.395 \cdot 4.78 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}}{0.738} = 2.56 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

- b) Die Absorptionen von **X** und **Y** sind additiv. Deshalb wird zuerst der Beitrag von **X** zur Absorption A_X bestimmt.

$$A_X = c \cdot \epsilon \cdot l = 3.21 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \cdot 3.09 \cdot 10^4 \text{ l cm mol}^{-1} \cdot 0.5 \text{ cm} = 0.496$$

Damit bekommt für die Konzentration von **Y**

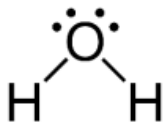
$$c_Y = \frac{A - A_X}{\epsilon_B \cdot l} = \frac{0.964 - 0.496}{5838 \text{ l cm mol}^{-1} \cdot 0.5 \text{ cm}} = 1.60 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

PROBLEM 9

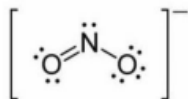
a)



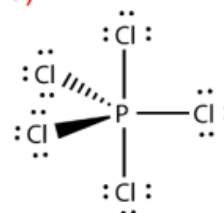
b)



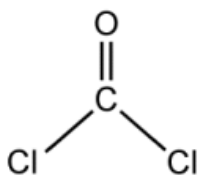
c)



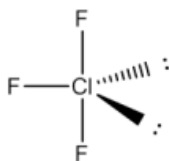
d)



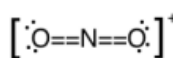
e)



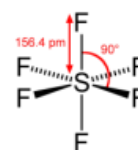
f)



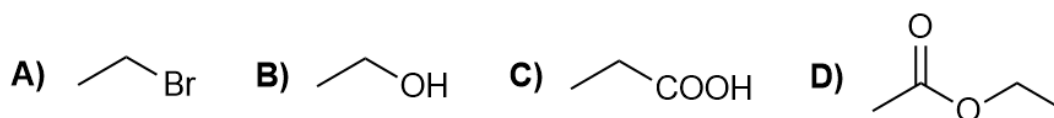
g)



h)

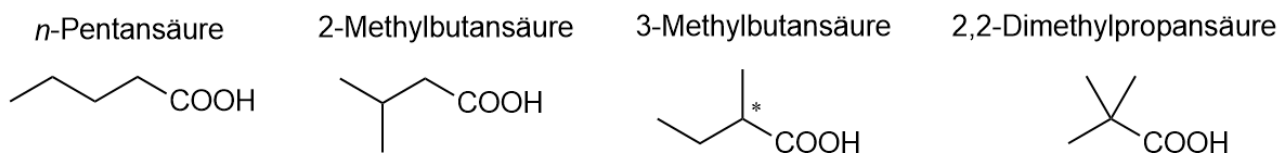


PROBLEM 10



PROBLEM 11

a)



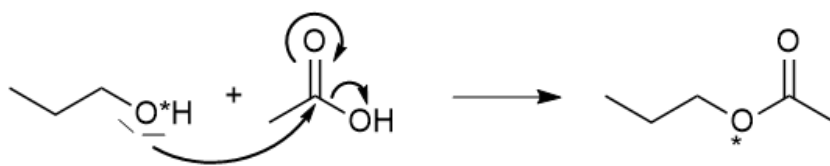
Das einzige optisch aktive Molekül dieser 4 ist 3-Methylbutansäure.

b) Die Reihenfolge der pK_a Werte ist



Es gibt 2 Begründungen: Einerseits kann die entstehende Ladung in Richtung *n*-Pentansäure von umgebenden Wassermolekülen besser stabilisiert werden, da die Säuregruppe zugänglicher ist, andererseits destabilisiert der zunehmende I⁻-Effekt in Richtung 2,2-Dimethylpropansäure die negative Ladung.

c)



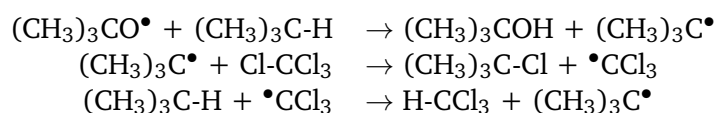
d)

a) Man bekommt $\text{H}_3\text{CCO}^*\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

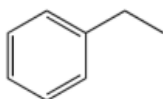
b) Bei der Behandlung mit NaOH entsteht das Ethanoatanion. Wenn dieses wieder angesäuert wird, wird die Markierung auf beide möglichen Positionen verteilt. Bei der Veresterung bekommt man dann entweder $\text{H}_3\text{CCO}^*\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ oder $\text{H}_3\text{C(CO)OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Das Deuterium wird ausserdem auf das Wasser übertragen.

PROBLEM 12

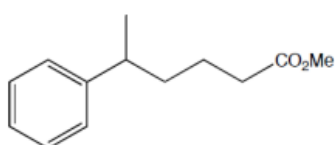
Die Reaktionen sind

**PROBLEM 13**

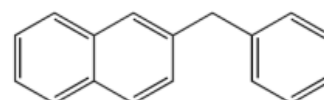
a)



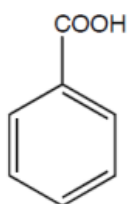
b)



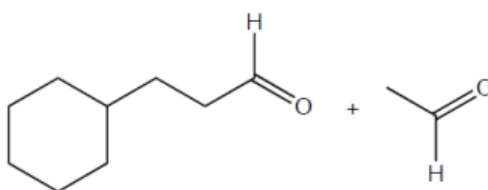
c)



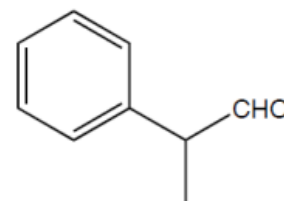
d)



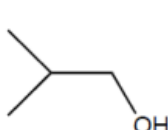
e)



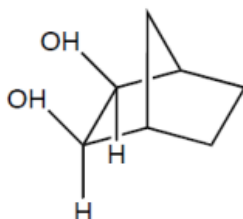
f)



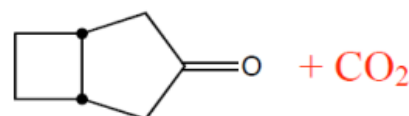
g)



h)



i)



4.2.4 ZENTRALPRÜFUNG 2014**PROBLEM 1**

- a) c)
- b) a)
- c) c) und e)
- d) d) und e)
- e) a)
- f) a)
 - a) ist die einzige Verbindung, die aktiv keine Wasserstoffbrücken ausbilden kann.
- g) d)
- h) c)
- i) XO. Da nach der zweiten Ionisierung zur dritten Ionisierung ein deutlicher Sprung in der Energie sichtbar ist, muss X im Oxid als X^{2+} vorliegen.

PROBLEM 2**PROBLEM 2.1**

- A: HClO_3 , Cl ist elektronegativer als I und damit wird die Bindung O-H schwächer $\rightarrow$ Stärkere Säure
B: H_2SO_4 , je mehr O am gleichen Zentralatom gebunden sind, desto schwächer wird O-H Bindung (-I Effekt)
C: H_2Se , Se ist das grössere Element, Bindung H-Se polarer und Bindung länger
D: $\text{Cl}_3\text{C-COOH}$, stärkerer -I Effekt der drei Cl Atome

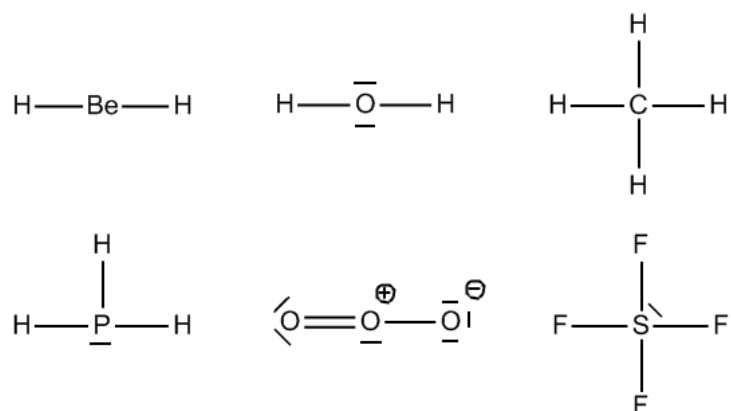
PROBLEM 2.2

Nach Zugabe von 5 ml NaOH sind noch $n(\text{HX}) = (30.4 - 5) \text{ ml} \cdot 0.25 \text{ mol l}^{-1} = 6.35 \text{ mol}$ und $n(\text{X}^-) = 5 \text{ ml} \cdot 0.25 \text{ mol l}^{-1} = 1.25 \text{ mol}$ vorhanden. Da der pH bekannt ist, kann man die Puffergleichung verwenden, ausserdem ist das Volumen für beide Konzentrationen gleich, somit kann man auch direkt mit den Molmengen rechnen.

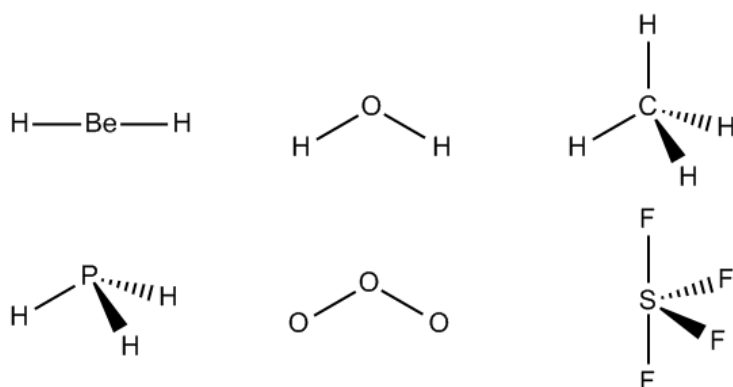
$$\text{pH} = \text{pK}_S - \log \left(\frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]} \right) \leftrightarrow \text{pK}_S = \text{pH} + \log \left(\frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]} \right)$$
$$\Rightarrow \text{pK}_S = 4.50 + \log \left(\frac{6.35 \text{ mol}}{1.25 \text{ mol}} \right) = 5.21$$

PROBLEM 3

Bei den Lewisformeln darf man die Elektronenpaare nicht vergessen



Die Strukturen sind dann nach dem VSEPR Modell



BeH₂: Linear

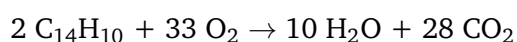
H₂O: Gewinkelt

CH₄: Tetraedisch

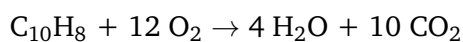
PH₃: Trigonal pyramidal

O₃: Gewinkelt

SF₆: Bisphenoidal, Wippe oder trigonal bipyramidal mit Elektronenpaar

PROBLEM 4**PROBLEM 4.1**

Mögliche Antworten für Trivialnamen von Stoffen mit der Summenformel C₁₄H₁₀ wären z.B. Anthracen oder Phenanthren.

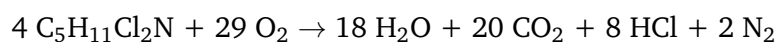
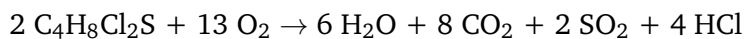
PROBLEM 4.2

$$n(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \frac{50.00 \text{ g}}{128.17 \text{ g mol}^{-1}} = 0.3901 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 10 \cdot n(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 3.901 \text{ mol}$$

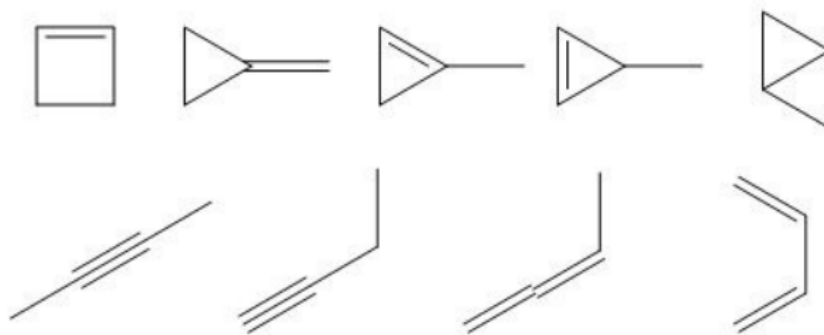
$$\Rightarrow V(\text{CO}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{3.901 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 96.70 \text{ l}$$

PROBLEM 4.3



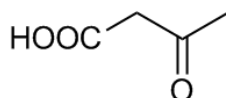
PROBLEM 5

PROBLEM 5.1



PROBLEM 5.2

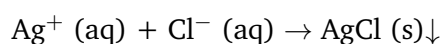
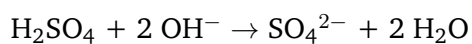
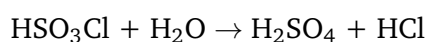
Durch die Ozonolyse wird die Doppelbindung gespalten. Aufgrund der oxidativen Bedingungen erhält man die Carbonsäure und nicht den Aldehyd.



PROBLEM 6

PROBLEM 6.1

Die erste Gleichung ist nur für die Vollständigkeit gegeben und wurde nicht als Antwort verlangt.



PROBLEM 6.2

Mit dem Silbernitrat wird die Menge des freigesetzten Chlorides bestimmt. Dadurch kann man dann die Menge an Chlorsulfonsäure berechnen, wobei man die Verdünnungsfaktoren nicht vergessen darf.

$$n(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0.112 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.0357 \text{ l} = 4.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{HSO}_3\text{Cl}) = 5 \cdot n(\text{AgNO}_3) = 2.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Bei der Titration mit Salzsäure wird bestimmt, wie viel NaOH noch nicht durch Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure neutralisiert wurde.

$$n(\text{OH}^-)_{\text{gesamt}} = 1.982 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.050 \text{ l} = 9.91 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = 0.100 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.0532 \text{ l} = 5.32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-)_{\text{Probe}} = n(\text{OH}^-)_{\text{gesamt}} - 5 \cdot n(\text{HCl}) = 0.0725 \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n(\text{OH}^-)_{\text{Probe}} - 3 \cdot n(\text{HSO}_3\text{Cl}) = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{OH}^-)_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = 6.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

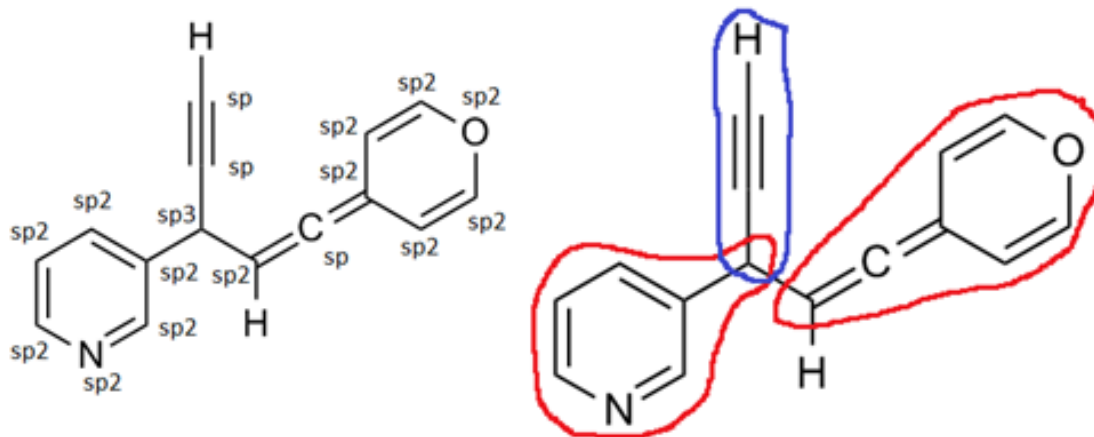
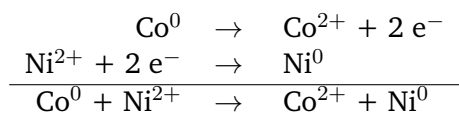
$$m(\text{HSO}_3\text{Cl}) = n(\text{HSO}_3\text{Cl}) \cdot M(\text{HSO}_3\text{Cl}) = 2.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 116.53 \text{ g mol}^{-1} = 2.33 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 98.08 \text{ g mol}^{-1} = 0.614 \text{ g}$$

$$\Rightarrow w\%(\text{HSO}_3\text{Cl}) = \frac{2.33 \text{ g}}{2.33 \text{ g} + 0.614 \text{ g}} = 79.1\%, \quad w\%(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.614 \text{ g}}{2.33 \text{ g} + 0.614 \text{ g}} = 20.9\%$$

PROBLEM 7

Unten links wiedergegeben sind die Hybridisierungen, rechts umkreist jeweils die Atome, die in der gleichen Ebene liegen.

**PROBLEM 8****PROBLEM 8.1**

PROBLEM 8.2

Beachte, dass die Standardreduktionspotentiale gegeben sind. Von Kobalt wird jedoch das Standardoxidationspotential benötigt.

$$\Delta E^\circ = -0.250 \text{ V} - (-0.277 \text{ V}) = 0.027 \text{ V}$$

PROBLEM 8.3

Im elektrochemischen Gleichgewicht gilt $\Delta E = 0$. Damit gilt mit der Nernst-Gleichung

$$0 \text{ V} = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{2} \cdot \log \left(\frac{a(\text{Co}^{2+}) \cdot a(\text{Ni})}{a(\text{Co}) \cdot a(\text{Ni}^{2+})} \right)$$

Die Aktivität von Feststoffen ist 1, diejenigen der Ionen entspricht den jeweiligen Konzentrationen. Als Nebenbedingung muss gelten, dass die Summe der Ionenkonzentrationen $c(\text{Co}^{2+}) + c(\text{Ni}^{2+})$ konstant bleibt.

$$\Delta E^\circ = \frac{0.059}{2} \cdot \log \left(\frac{c(\text{Co}^{2+})}{c(\text{Ni}^{2+})} \right), \quad c(\text{Co}^{2+}) + c(\text{Ni}^{2+}) = 2 \text{ mol l}^{-1}$$

$$\rightarrow 0.92 = \log \left(\frac{2 \text{ mol l}^{-1} - c(\text{Ni}^{2+})}{c(\text{Ni}^{2+})} \right)$$

$$\leftrightarrow 10^{0.92} = \frac{2 \text{ mol l}^{-1} - c(\text{Ni}^{2+})}{c(\text{Ni}^{2+})}$$

$$\Rightarrow c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{2 \text{ mol l}^{-1}}{10^{0.92} + 1} = 0.217 \text{ mol l}^{-1}, \quad c(\text{Co}^{2+}) = 2 \text{ mol l}^{-1} - c(\text{Ni}^{2+}) = 1.781 \text{ mol l}^{-1}$$

Alternativ könnte man auch eine Umsatzvariable ξ definieren.

$$0.92 = \log \left(\frac{c(\text{Co}^{2+})_0 + \xi}{c(\text{Ni}^{2+})_0 - \xi} \right) \leftrightarrow 0.92 = \log \left(\frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right)$$

PROBLEM 9

Die Konzentrationen von H^+ , OH^- und S^{2-} sind

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ M} = 10^{-9} \text{ M}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.1 \cdot 10^{-22} \text{ M}^3}{(10^{-9} \text{ M})^2} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Mit der Löslichkeitskonstante $K_{L, \text{Ni}(\text{OH})_2}$ von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kann man die tiefste Konzentration an Nickelionen berechnen, bei der sich ein Hydroxidniederschlag bilden wird.

$$K_{L, \text{Ni}(\text{OH})_2} = 1.6 \cdot 10^{-16} \text{ M}^3 = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{OH}^-} = \frac{K_{L, \text{Ni}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1.6 \cdot 10^{-16} \text{ M}^3}{(10^{-5} \text{ M})^2} = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Mit der Löslichkeitskonstante $K_{L, \text{NiS}}$ von NiS kann man die tiefste Konzentration an Nickelionen berechnen, bei der sich ein Sulfidniederschlag bilden wird.

$$K_{L, \text{NiS}} = 3.0 \cdot 10^{-21} \text{ M}^2 = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{L, \text{NiS}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{3.0 \cdot 10^{-21} \text{ M}^2}{1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}} = 2.7 \cdot 10^{-17} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{Ni}^{2+}]_{\text{S}^{2-}} < [\text{Ni}^{2+}]_{\text{OH}^-}$$

Es fällt zuerst Nickelsulfid aus, da für das Sulfid die niedrigere Konzentration an Nickelionen benötigt wird als für das Hydroxid.

PROBLEM 10**PROBLEM 10.1**

- a) Da die Reaktion endotherm ist, verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts zu den Produkten.
 b) Da die Produkte weniger Gasteilchen enthalten verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts.

PROBLEM 10.2

Die Standardbildungsenthalpie von O_2 ist nach Definition 0 und bezieht sich auf 1 mol Substanz.

$$\Delta_f H^\circ(O_3) = \frac{\Delta_R H^\circ}{2} = 142.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

PROBLEM 10.3

Zunächst berechnet man die Standardreaktionsentropie. Mit dieser kann dann die Reaktionsgibbsenergie berechnet werden, welche dann in eine Gleichgewichtskonstante umgerechnet wird.

$$\Delta_R S^\circ = 2 \cdot \Delta_f S^\circ(O_3) - 3 \cdot \Delta_f S^\circ(O_2) = (2 \cdot 238.9 - 3 \cdot 205.2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -137.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \cdot \Delta_R S^\circ = 285.4 \text{ kJ mol}^{-1} - 300 \text{ K} \cdot (-0.1378 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 326.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K) \leftrightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta_R G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

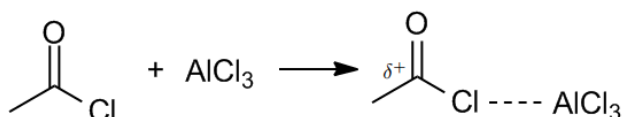
$$\Rightarrow K = \exp\left(\frac{-326.7 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}\right) = \exp(-131.0) = 1.29 \cdot 10^{-57}$$

PROBLEM 10.4

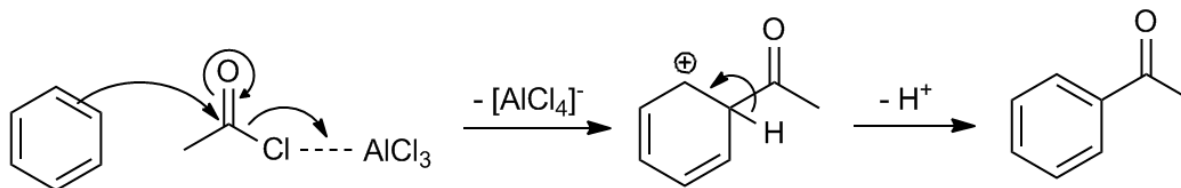
Alle Sauerstoffatome haben in Disauerstoff und Ozon die Oxidationszahl 0, da sie nur zu anderen Sauerstoffatomen gebunden sind.

PROBLEM 11**PROBLEM 11.1**

Zunächst wird Acetylchlorid durch Koordination des Chlors an Aluminiumchlorid für die elektrophile Addition aktiviert. Das Aluminiumchlorid zieht zusätzliche Elektronendichte vom Carbonylzentrum weg, wodurch die positive Partialladung δ^+ noch weiter erhöht wird.



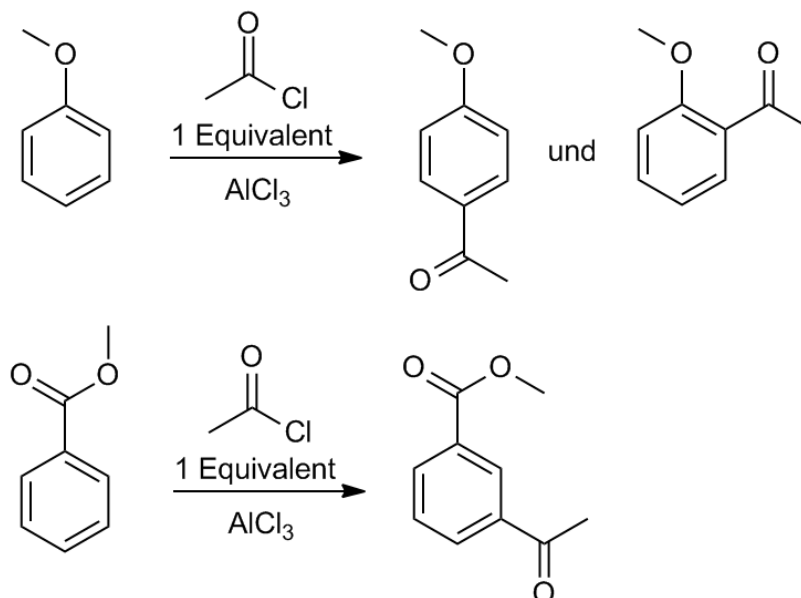
Anschliessend kann Benzol unter Abspaltung von Chlorid an Acetylchlorid addieren. Der aromatische Ring wird durch Abspaltung von H^+ wiederhergestellt.

**PROBLEM 11.2**

Mit jeder eingeführten Nitrogruppe wird der Aromat elektronenärmer und reagiert entsprechend langsamer.

PROBLEM 11.3

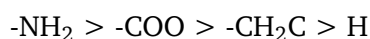
Die Methoxygruppe oben hat einen para- und ortho-dirigierenden Einfluss aufgrund des +M Effektes. Die Estergruppe unten dagegen hat einen -M Effekt und ist entsprechend meta-dirigierend.



Würde mehr als 1 Equivalent verwendet werden, würde man insbesondere im oberen Fall mehrere Acylgruppen einführen.

PROBLEM 12**PROBLEM 12.1**

S, da für die Prioritäten gilt:

**PROBLEM 12.2**

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = -\frac{d[\text{L}]}{dt} = k_{\text{rac}} \cdot [\text{L}] - k_{\text{rac}} \cdot [\text{D}]$$

PROBLEM 12.3

Man sieht, dass die Achsen der Grafik den Argumenten im Geschwindigkeitsgesetz entsprechen. Deshalb gilt, dass die Steigung der Geraden gleich $2 \cdot k_{\text{rac}}$ sein muss.

$$k_{\text{rac}} = \frac{1.20 \cdot 10^{-3}}{2 \text{ a}} = 1.90 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

PROBLEM 13**PROBLEM 13.1**

Mit HCl fällt man Silber als AgCl aus. Mit H₂S fällt man Kupfer als CuS und Kobalt als CoS aus. Mit (NH₄)₂CO₃ fällt man Calcium als CaCO₃ aus. K⁺ verbleibt in der Lösung.

PROBLEM 13.2

Der Ausfall besteht aus Eisen(III)hydroxid Fe(OH)₃.

PROBLEM 13.3

Ohne die Trennung gibt es Interferenzen und die Nachweisreaktionen sind nicht mehr eindeutig.

PROBLEM 13.4

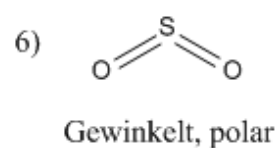
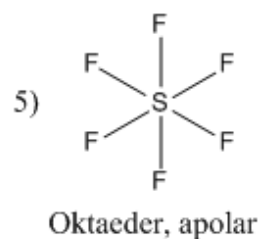
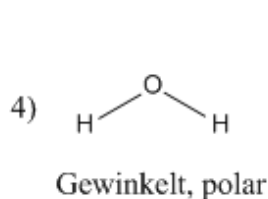
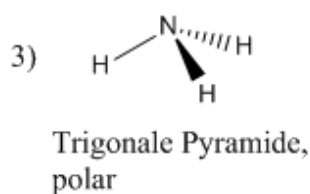
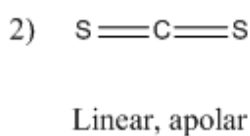
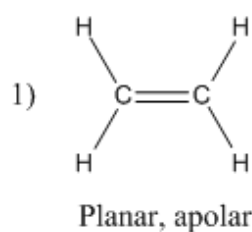
Z.B. Oxidation von Mangan zu Permanganat (violette Lösung), Oxidation von Chrom zu Chromat (gelbe Lösung), Kobalt mit Thiocyanat (pink/blau je nach LM), Eisen mit Thiocyanat (rot) oder mit Cyanat (blau), Calcium, Barium oder Strontium als Sulfate (weisser Niederschlag), Silber als Chlorid (weiss) oder Chromat (rot), usw.

4.2.5 ZENTRALPRÜFUNG 2013**PROBLEM 1****PROBLEM 1.1** Ca_3N_2 **PROBLEM 1.2**

600 mol

PROBLEM 1.3

Die Strukturen können mit dem VSEPR-Modell hergeleitet werden. Die freien Elektronenpaare sind nicht eingezeichnet.

**PROBLEM 1.4**

Ein Beispiel ist PCl_5 mit einer trigonalen Bipyramide.

PROBLEM 1.5

O_2 , Cl_2 und KClO_3 . HCl wurde auch noch akzeptiert.

PROBLEM 1.6

NaOH , KClO_3 , NaCl und CaCO_3 .

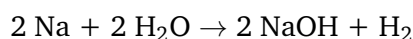
PROBLEM 1.7

NaOH , KClO_3 , NaCl und HCl . Cl_2 wurde auch noch akzeptiert.

PROBLEM 1.8

$$[\text{Na}^+] = [\text{K}^+] = 0.05 \text{ M}, [\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$$

PROBLEM 1.9

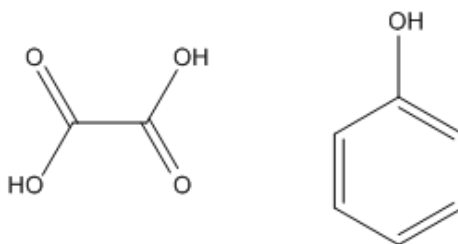


PROBLEM 2

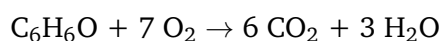
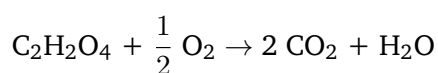
Nur in a) wird ein Niederschlag auftreten. Dieser ist BaSO_4 .

PROBLEM 3

a)



b)



c)

$$M(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = (24 + 2 + 64) \text{ g mol}^{-1} = 90 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}) = (72 + 6 + 16) \text{ g mol}^{-1} = 94 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = \frac{0.009 \text{ g}}{90 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mmol} \rightarrow n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}(\text{O}_2) = \frac{1}{2} \cdot 0.1 \text{ mmol} = 0.05 \text{ mmol}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}) = 170 \mu\text{mol} \cdot 1 \text{ l} = 0.17 \text{ mmol} \rightarrow n_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} = 7 \cdot 0.17 \text{ mmol} = 1.19 \text{ mmol}$$

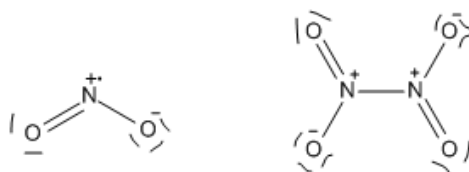
$$\rightarrow n(\text{O}_2) = n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}(\text{O}_2) + n_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} = 1.24 \text{ mmol}$$

$$\Rightarrow V(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 2.94 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$= 29.4 \text{ ml O}_2$$

PROBLEM 4

- a) Die Namen sind Stickstoffdioxid und Distickstofftetraoxid. Beachte für die Lewisformeln, dass bei den Elementen aus der zweiten Reihe (B, C, N, O, F und Ne) die Oktettregel strikt gilt (das heisst nie mehr als 8 Elektronen in der Valenzschale), während bei den schwereren Atomen Hypervalenz auftreten kann.



b)

$$\Delta_r H = (+9.7 - 2 \cdot 33.9) \text{ kJ mol}^{-1} = -58.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- c) I) Zu den Edukten, da die Reaktion exotherm ist (Prinzip von Le-Chatelier).
 II) Zu den Produkten, da die Anzahl der Gasmoleküle in Richtung zu den Produkten abnimmt.
- d) Da man 2 Grössen berechnen muss, müssen auch 2 Gleichungen aufgestellt werden. Die erste kann über die Masse gemacht werden, die zweite über das Volumen mit der Annahme eines idealen Gases.

$$m = m_{\text{NO}_2} + m_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_{\text{NO}_2} \cdot 46 \text{ g mol}^{-1} + n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot 92 \text{ g mol}^{-1} = 1.000 \text{ g}$$

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 303.13 \text{ K}} = 1.29 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = n_{\text{NO}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

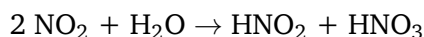
$$\rightarrow n_{\text{NO}_2} \cdot 46 \text{ g mol}^{-1} + (1.29 \cdot 10^{-2} \text{ mol} - n_{\text{NO}_2}) \cdot 92 \text{ g mol}^{-1} = 1.000 \text{ g}$$

$$\Rightarrow n_{\text{NO}_2} = \frac{0.184 \text{ g}}{46 \text{ g mol}^{-1}} = 4.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol NO}_2, \quad n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 8.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol N}_2\text{O}_4$$

e)

$$K = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{NO}_2}^2} = \frac{8.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(4.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol})^2} = 554 \text{ mol}^{-1}$$

- f) Salpetrige Säure und Salpetersäure.



PROBLEM 5

- a) C_{10}H_8 . Alle Kohlenstoffatome sind sp^2 hybridisiert.
- b) Einfache Kohlenwasserstoffe: I, III, V, VII
 Alkane: I, VII
 Alkene: III, IV wurde auch akzeptiert
 Alkohole: II, IV
- c) I und VII sowie IV und VI
- d) IV und VI, Keto-Enol-Tautomerie
- e) 3,6-Dimethyl-5-propylnonan

PROBLEM 6

a)



- b) Der ganze aufgebaute Druck kommt vom produzierten CO_2 . Da die Aktivität von Feststoffen gleich 1 ist, erhält man $K_p = 0.5$ bar und $K_p = 1$ bar.
- c) Bei 1000°C durch Extrapolation, da sie bei 855°C kleiner als 1 und bei 905°C gleich 1 ist (wegen den Einheiten siehe d)).
- d) Wenn man mathematisch/physikalisch korrekt vorgeht, so hat man schon in c) ein Problem mit den Einheiten. Hier tritt es deutlicher auf, da man einen Logarithmus von K_p berechnen muss, aber der Logarithmus einer Druckeinheit keine sinnvolle Grösse mehr gibt. In der Thermodynamik löst man dieses Problem, indem man jeden Druck auf den Normaldruck $p^\circ = 1$ bar normiert und so die Einheit entfernt. Dieses Wissen wurde aber nicht vorausgesetzt.

$$855^\circ\text{C} : \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_p) = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1128 \text{ K} \cdot \ln(0.5) = +6500 \text{ J mol}^{-1}$$

$$905^\circ\text{C} : \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_p) = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1178 \text{ K} \cdot \ln(1) = 0 \text{ J mol}^{-1}$$

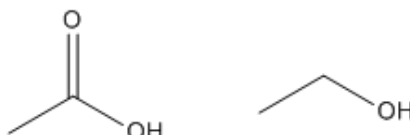
e)

$$n(\text{CO}_2) = 1 \cdot 0.9 \cdot 1 \text{ mol} = 0.9 \text{ mol}$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0.9 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1178 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 0.088 \text{ m}^3 = 88 \text{ l}$$

PROBLEM 7

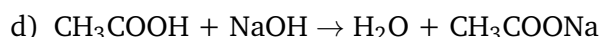
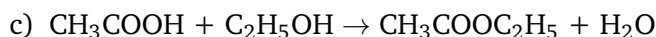
a)



b)

$$n(\text{EtOH}) = \frac{m(\text{EtOH})}{M(\text{EtOH})} = \frac{V(\text{EtOH}) \cdot \rho(\text{EtOH})}{M(\text{EtOH})} = \frac{58 \text{ ml} \cdot 0.78 \text{ g ml}^{-1}}{46 \text{ g mol}^{-1}} = 0.996 \text{ mol} = 1.00 \text{ mol}$$

$$n(\text{Säure}) = \frac{V(\text{Säure}) \cdot \rho(\text{Säure})}{M(\text{Säure})} = \frac{57 \text{ ml} \cdot 1.05 \text{ g ml}^{-1}}{60 \text{ g mol}^{-1}} = 0.9975 \text{ mol} = 1.00 \text{ mol}$$



e)

$$n(\text{NaOH}) = 0.012 \text{ l} \cdot 1 \text{ M} = 0.012 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n(\text{Aliquot}) = 0.012 \text{ mol}$$

$$n(\text{Flasche}) = 0.012 \text{ mol} \cdot \frac{113 \text{ ml}}{2 \text{ ml}} = 0.68 \text{ mol}$$

f)

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.68 \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol} - 0.68 \text{ mol} = 0.32 \text{ mol}$$

g)

$$K = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{0.32 \text{ mol} \cdot 0.32 \text{ mol}}{0.68 \text{ mol} \cdot 0.68 \text{ mol}} = 0.22$$

PROBLEM 8

a)

$$[\text{H}^+] = 10^{-5.5} \text{ M} = 3.2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

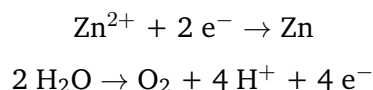
$$[\text{OH}^-] = 10^{-14+5.5} \text{ M} = 3.2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

b) Die Säure stammt hauptsächlich von Kohlensäure, welche durch die Reaktion von H_2O mit CO_2 entsteht.

c) II) und IV)

PROBLEM 9

a)



b)

$$Q = I \cdot t = 430 \text{ A} \cdot 24 \cdot 60^2 \text{ s} = 3.72 \cdot 10^7 \text{ C}$$

$$n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} = \frac{3.72 \cdot 10^7 \text{ C}}{96500 \text{ C mol}^{-1}} = 385 \text{ mol}$$

wobei F die Faradaykonstante ist.

c)

$$n(\text{Zn}) = \frac{n(\text{e}^-)}{2}, \quad m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = \frac{385 \text{ mol} \cdot 65.4 \text{ g mol}^{-1}}{2} = 12.6 \text{ kg}$$

d)

$$E = E(\text{Anode}) - E(\text{Kathode}) = \left(1.23 - \left(-0.76 + 0.0295 \cdot \log \left(\frac{0.15 \text{ M}}{1 \text{ M}} \right) \right) \right) \text{ V} = 2.01 \text{ V}$$

Auch hier ist die Konzentration normiert, damit man den Logarithmus nehmen kann. Die Normierung ist dabei 1 M.

PROBLEM 10a) Veratrol ist **A**, Resorcinol **E** und Salizylsäure **C**.

b)

$$n(\text{Säure}) = \frac{m(\text{Säure})}{M(\text{Säure})} = \frac{0.3 \text{ g}}{138 \text{ g mol}^{-1}} = 2.17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{\overbrace{n(\text{NaOH})}^{=n(\text{Säure})}}{c(\text{NaOH})} = \frac{2.17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0.1 \text{ mol l}^{-1}} = 21.7 \text{ ml}$$

Die gemachte Näherung ist übrigens ziemlich schlecht, da Phenole deutlich saurer sind als Hydroxide.

c)

**PROBLEM 11**

a)

$$[\text{H}^+] = \frac{6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0.25 \text{ l}} = 0.024 \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = 1.62$$

b)

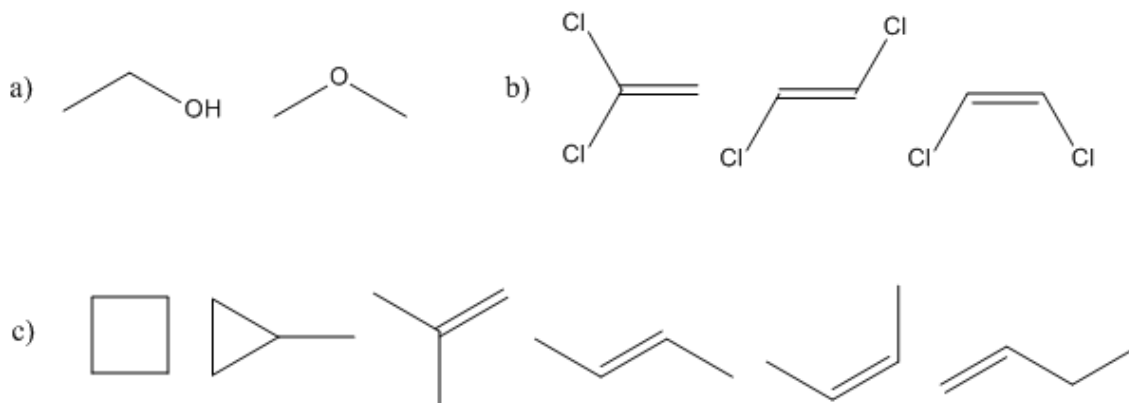
$$c_A = \frac{0.048 \text{ mol}}{0.4 \text{ l}} = 0.12 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_a - \log(c_A)) = \frac{1}{2} \cdot (-\log(1.8 \cdot 10^{-5}) - \log(0.024)) = 2.8$$

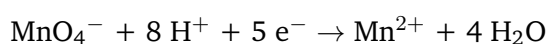
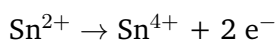
c) Es bildet sich ein Puffersystem. Der pK_a Wert wird genau dann erreicht, wenn die Hälfte der schwachen Säure deprotoniert wird.

$$n(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{Säure})}{2} = 0.024 \text{ mol}$$

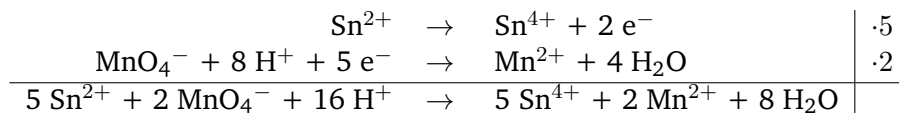
$$\Rightarrow V(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{c(\text{NaOH})} = \frac{0.024 \text{ mol}}{0.6 \text{ mol l}^{-1}} = 0.04 \text{ l} = 40 \text{ ml}$$

PROBLEM 12**PROBLEM 13**

a) Beachte für Permanganat, dass unter sauren Bedingungen kein O^{2-} entstehen kann.



b)



c)

$$V(\text{KMnO}_4) = \frac{n(\text{KMnO}_4)}{c(\text{KMnO}_4)} = \frac{1 \text{ mol} \cdot \frac{2}{5}}{1 \text{ mol l}^{-1}} = 0.4 \text{ l}$$

PROBLEM 14

a)

$$m(\text{Hg}) = (47.23 - 45.23) \text{ g} = 2.00 \text{ g} \rightarrow n(\text{Hg}) = \frac{m(\text{Hg})}{M(\text{Hg})} = \frac{2.00 \text{ g}}{200.59 \text{ g mol}^{-1}} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{HgCl}_x) = (47.94 - 45.23) \text{ g} = 2.71 \text{ g} \rightarrow m(\text{Cl}) = (2.71 - 2.00) \text{ g} = 0.71 \text{ g}$$

$$\rightarrow n(\text{Cl}) = \frac{0.71 \text{ g}}{35.45 \text{ g mol}^{-1}} = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$



b)

$$V(\text{Würfel}) = V_0 = (3.20 \text{ cm})^3 = 32.8 \text{ cm}^3 \rightarrow V = 1000 \text{ ml} + 32.8 \text{ cm}^3 = 1032.8 \text{ ml}$$

$$m = 1000 \text{ g} + 32.8 \text{ cm}^3 \cdot \rho_0$$

$$\rho = 1.197 \text{ g cm}^{-3} = \frac{m}{V} = \frac{1000 \text{ g} + 32.8 \text{ cm}^3 \cdot \rho_0}{1032.8 \text{ cm}^3}$$

$$\Rightarrow \rho_0 = 7.20 \text{ g cm}^{-3}$$

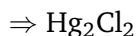
c)

$$m_0 = V_0 \cdot \rho_0 = 32.8 \text{ cm}^3 \cdot 7.20 \text{ g cm}^{-3} = 236 \text{ g}$$

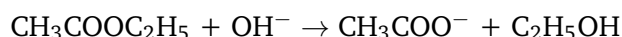
$$\rightarrow M(\text{Chlorid}) = \frac{236 \text{ g}}{0.5 \text{ mol}} = 472 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Falls } \text{HgCl}_x \rightarrow \text{Cl}_x = (472 - 200.6) \text{ g mol}^{-1} = 271 \text{ g mol}^{-1}, x = \frac{271 \text{ g mol}^{-1}}{35.45 \text{ g mol}^{-1}} = 7.7$$

$$\text{Falls } \text{Hg}_2\text{Cl}_x \rightarrow \text{Cl}_x = (472 - 401) \text{ g mol}^{-1} = 71 \text{ g mol}^{-1}, x = \frac{71 \text{ g mol}^{-1}}{35.45 \text{ g mol}^{-1}} = 2.0$$

**PROBLEM 15**

a)



b) In dem einfachen vorliegenden Fall kann man die Exponenten durch einfaches ausprobieren finden.

$$\Rightarrow a = 1, b = 1$$

c) Gleichung 1 (man könnte jede nehmen):

$$0.0011 \text{ M s}^{-1} = k \cdot 0.045 \text{ M} \cdot 0.30 \text{ M}$$

$$k = \frac{0.0011 \text{ M s}^{-1}}{0.045 \text{ M} \cdot 0.30 \text{ M}} = 8.1 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

d)

$$v_0 = 0.081 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{OH}^-]$$

4.2.6 ZENTRALPRÜFUNG 2012

AUFGABE 1

$^{67}\text{Cu}^+$ und $^{66}\text{Zn}^{2+}$ haben beide 28 Elektronen. Die Massenzahl hat auf die Anzahl Elektronen keinen Einfluss.

AUFGABE 2

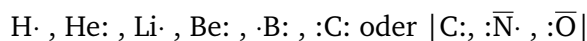
$$M = (58.69 + 32.06 + 64 + 6 \cdot 18.016) \text{ g mol}^{-1} = 262.8 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{Ni}) = \frac{58.69}{262.8} \cdot 2.500 \text{ g} = 0.5582 \text{ g}$$

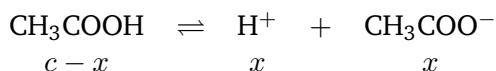
AUFGABE 3

$$2 \cdot n^2 = 18 \text{ Elektronen}$$

AUFGABE 4



AUFGABE 5



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = x, x^2 = K_a \cdot (c - x), K_a = 10^{-4.75} = 1.778 \cdot 10^{-5}$$

1. Approximation: $x \ll c$

$$x^2 = K_a \cdot x \rightarrow x = \sqrt{K_a \cdot c} = 4.217 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3.375 \approx 3.38$$

2. Exakt:

$$x^2 = 1.778 \cdot 10^{-5} \cdot (0.01 - x)$$

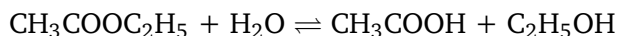
$$\Leftrightarrow x^2 + 1.778 \cdot 10^{-5} \cdot x - 1.778 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$x = 4.127 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3.384 \approx 3.38$$

AUFGABE 6

a)



Wichtig ist, dass nicht nur ein einfacher Reaktionspfeil steht, da es ausdrücklich ein Gleichgewicht ist.

b)

$$-\Delta n(\text{H}_2\text{O}) = (1.00 - 0.40) \text{ mol} = 0.60 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ester}) = (2.6 - 0.6) \text{ mol} = 2.0 \text{ mol}$$

$$n(\text{Alkohol}) = n(\text{Säure}) = \Delta n(\text{H}_2\text{O}) = 0.6 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{0.6^2}{2 \cdot 0.4} = 0.45$$

AUFGABE 7

a) AgCl

b)

$$n_0(\text{AgNO}_3) = 0.035 \text{ l} \cdot 0.5 \text{ mol l}^{-1} = 0.0175 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{NaCl}) = 0.040 \text{ l} \cdot 0.6 \text{ mol l}^{-1} = 0.024 \text{ mol} \rightarrow \text{Überschuss von NaCl}$$

$$\Rightarrow m(\text{AgCl}) = 0.0175 \text{ mol} \cdot (107.87 + 35.45) \text{ g mol}^{-1} = 2.51 \text{ g}$$

c)

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.024 \text{ mol}}{0.075 \text{ l}} = 0.32 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0.0175 \text{ mol}}{0.075 \text{ l}} = 0.233 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.024 - 0.0175) \text{ mol}}{0.075 \text{ l}} = 0.0866 \text{ M}$$

AUFGABE 8

a)

$$\Delta H = (-239 - (-111) - 0) \text{ kJ mol}^{-1} = -128 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow \text{Exotherm}$$

b) Die Temperatur muss erniedrigt werden, da die Reaktion exotherm ist.

c) Der Druck muss erhöht werden, da auf der Produktseite weniger Gasteilchen sind als auf der Eduktseite.

d) Man muss die Menge an CO oder H₂ erhöhen oder diejenige des CH₃OH senken (Eine der Antworten genügt).

AUFGABE 9

a)

trans, E



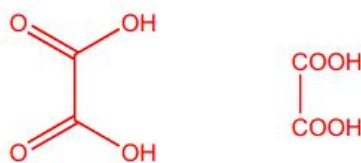
cis, Z



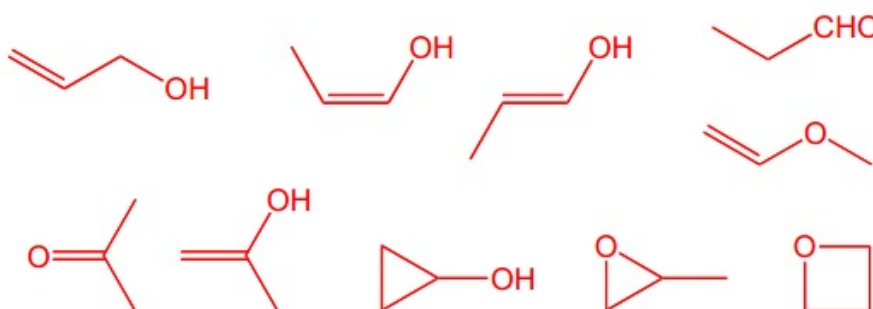
b) Cyclopropan



c) Oxalsäure



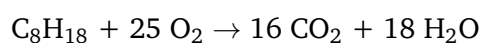
d) Anmerkung: Die Bezeichnung Stereoisomere ist recht unglücklich gewählt, da auch Konformationsisomere in diese Kategorie fallen. Ist Stereoisomerie gefragt, ist normalerweise nur Konfigurationsisomerie gemeint.

**AUFGABE 10**

a) Oktanzahl; Isooktan.

b) C_8H_{18} 

c)



$$\Delta H^\circ = (16 \cdot (-395) + 18 \cdot (-286) - 2 \cdot (-204)) \text{ kJ mol}^{-1} = -11060 \text{ kJ mol}^{-1} = -5530 \text{ kJ (mol}_{\text{Oktan}})^{-1}$$

$$n(\text{Oktan}) = \frac{5.7 \text{ g}}{114 \text{ g mol}^{-1}} = 0.05 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \Delta H = -0.05 \text{ mol} \cdot 5530 \text{ kJ mol}^{-1} = -276.5 \text{ kJ}$$

d)

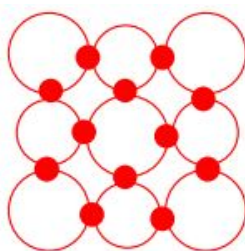
$$m = \frac{\Delta Q}{c \cdot \Delta T} = \frac{276500 \text{ J}}{4.185 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 80 \text{ K}} = 826 \text{ g}$$

AUFGABE 11

a) 12 Berührungspunkte



b) 12 Berührungspunkte



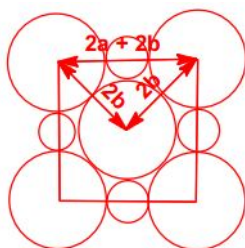
c)

$$(2a + 2b)^2 = (2b)^2 + (2b)^2$$

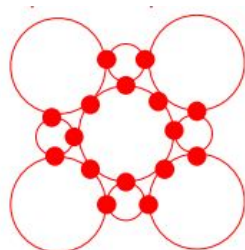
$$a^2 + 2a \cdot b - b^2 = 0$$

$$r^2 + 2r - 1 = 0$$

$$\Rightarrow r = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

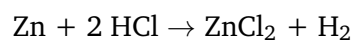


d) 16 Berührungspunkte



AUFGABE 12

a)



b)

$$V(\text{Gas}) = 1.25 \text{ l} - 0.12 \text{ l} = 1.13 \text{ l}$$

$$p(\text{H}_2) = \Delta p = (2.26 - 1.00) \text{ bar} = 1.26 \text{ bar}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1.26 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0.00113 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0.0575 \text{ mol}$$

$$n(\text{Zn}) = 0.0575 \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = c \cdot V = 2 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.12 \text{ l} = 0.24 \text{ mol} \rightarrow \text{HCl im Überschuss}$$

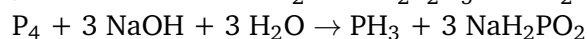
$$m(\text{Zn}) = 0.0575 \text{ mol} \cdot 65.4 \text{ g mol}^{-1} = 3.758 \text{ g}$$

$$\text{Massenanteil Zn: } \frac{3.758 \text{ g}}{17 \text{ g}} = 22.1\%$$

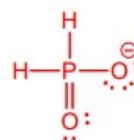
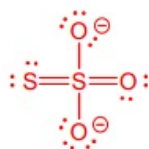
$$\text{Massenanteil Cu: } 77.9\%$$

AUFGABE 13

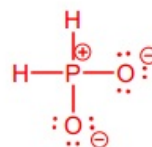
a)



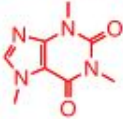
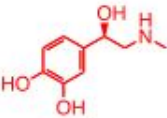
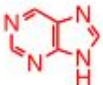
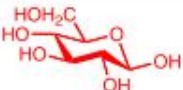
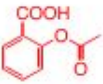
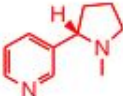
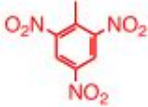
b)



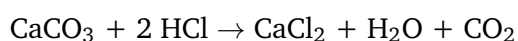
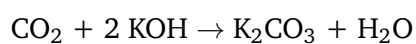
oder

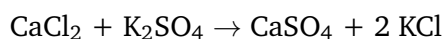
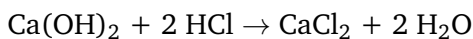
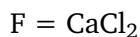
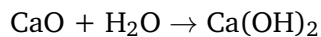
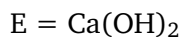
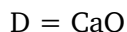
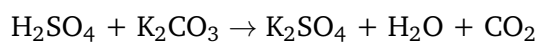
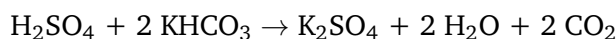


AUFGABE 14

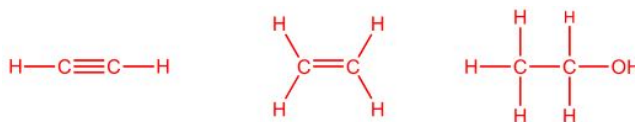
Formule chimique	Nom	Propriétés
	Caféine	Stimulant le plus consommé au monde
	Benzène de Dewar	Sans applications
	Adrénaline	Hormone
	Purine	Fragment de l'ADN
	Glucose	Source d'énergie pour la cellule
	Aspirine	Anti-douleurs
	Benzène	Solvant organique
	Nicotine	Constituant du tabac provoquant un phénomène de dépendance
	Cubane	Sans application
	TNT	Explosif courant

AUFGABE 15

A = CO₂B = KHCO₃ oder K₂CO₃C = K₂SO₄

**AUFGABE 16**

- a) $\text{HC}\equiv\text{CH}$ sp, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ sp², $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ sp³ oder



- b) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$; Katalysator Pt, Ni

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; Hoher Druck (7 MPa) und hohe Temperatur (300 °C) oder Säurekatalyse

AUFGABE 17

a)

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{CaCO}_3) \text{ pro Ei} = \frac{10 \text{ g}}{100 \text{ g mol}^{-1}} = 0.1 \text{ mol}$$

$$m(\text{Ca}) \text{ pro Ei} = 0.1 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g mol}^{-1} = 4 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m(\text{Ca}) \text{ pro Jahr} = 4 \text{ g} \cdot 220 = 880 \text{ g}$$

- b) Es gibt mehrere Lösungswege, nicht nur den hier angegebenen.

$$w(\text{Ca}) = \frac{(1 + 1.103) \text{ mol} \cdot 40 \text{ g mol}^{-1}}{(40 + 12 + 48) \text{ g mol}^{-1} + 1.103 \cdot (40 + 32.1 + 64) \text{ g mol}^{-1}} = 0.336$$

$$m(\text{Kreide}) = \frac{880 \text{ g}}{0.336} = 2.62 \text{ kg}$$

AUFGABE 18

Es hat nur eine Verbindung mit K (KCl) und nur eine Verbindung mit Sulfat (MgSO_4).

$$n(\text{KCl}) = 0.03 \text{ mol}$$

$$n(\text{MgSO}_4) = 0.025 \text{ mol}$$

$$n(\text{MgCl}_2) = (0.06 - 0.025) \text{ mol} = 0.035 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaCl}) = (0.32 - 0.03 - 2 \cdot 0.035) \text{ mol} = 0.22 \text{ mol}$$

AUFGABE 19

a)

$$v = k_1 \cdot [\text{CO}_2], \quad k_1 = k_2 \cdot S$$

b)

$$k_1 = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{3.7 \text{ s}} = 0.187 \text{ s}^{-1}$$

$$n_0(\text{CO}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0.123 \text{ mol}$$

$$[\text{CO}_2]_0 = 0.123 \text{ mol l}^{-1}$$

$$v = k_1 \cdot [\text{CO}_2]_0 = 0.187 \text{ s}^{-1} \cdot 0.123 \text{ mol l}^{-1} = 0.0226 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

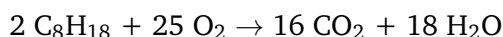
4.2.7 ZENTRALPRÜFUNG 2011**AUFGABE 1**

- a) O₂, Cl₂, KClO₃
- b) NaCl, NaOH, KClO₃
- c) NaCl, NaOH, KClO₃, CH₃OH

AUFGABE 2

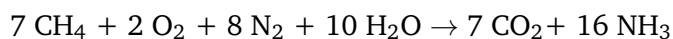
Annahme: $m = 100$ g (man könnte auch allgemein m nehmen)

$$n_{\text{C}} = \frac{m_{\text{C}}}{M(\text{C})} = \frac{93.46 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 7.79 \text{ mol}, \quad n_{\text{H}} = \frac{m_{\text{H}}}{M(\text{H})} = \frac{6.54 \text{ g}}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 6.54 \text{ mol}$$
$$\rightarrow \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{H}}} = \frac{7.79 \text{ mol}}{6.54 \text{ mol}} = 1.2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}$$

AUFGABE 3

Auf 100 Kilometern: $n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{m}{M} = \frac{V \cdot \rho}{M} = \frac{81 \cdot 750 \text{ g l}^{-1}}{(96 + 18) \text{ g mol}^{-1}} = 52.6 \text{ mol}$

$$n(\text{CO}_2) = 8 \cdot n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 421 \text{ mol}, \quad m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) = 421 \text{ mol} \cdot 44 \text{ g mol}^{-1}$$
$$= 1.85 \cdot 10^4 \text{ g} \rightarrow 185 \text{ g/km}$$

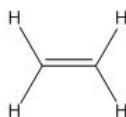
AUFGABE 4**AUFGABE 5**

Für schwache Säuren ($\text{pK}_A > 3$) gilt: $\text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{pK}_A - \log(c_0))$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(4.8 - \log(2)) = 2.22$$

AUFGABE 6

- a) C₂H₄



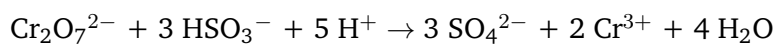
- b) C₂H₄Cl₂

AUFGABE 7

$$\text{Titration: } c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \leftrightarrow c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{12 \text{ ml} \cdot 0.1 \text{ M}}{10 \text{ ml}} = 0.12 \text{ M} \rightarrow n(\text{NaOH}) = 0.12 \text{ M} \cdot 0.2 \text{ l} = 0.024 \text{ mol}$$

$$x = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = 0.024 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g mol}^{-1} = 0.96 \text{ g}$$

AUFGABE 8**AUFGABE 9**

a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder CrO_3 ; NaHSO_3 oder H_2SO_3

b) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

AUFGABE 10

$$pV = nRT \leftrightarrow n = \frac{pV}{RT} \leftrightarrow m(\text{H}_2) = \frac{M(\text{H}_2) \cdot pV}{RT}$$

$$\rightarrow m(\text{H}_2) = \frac{2.0 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2.5 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 41 \text{ g [Pa = J m}^{-3}\text{]}$$

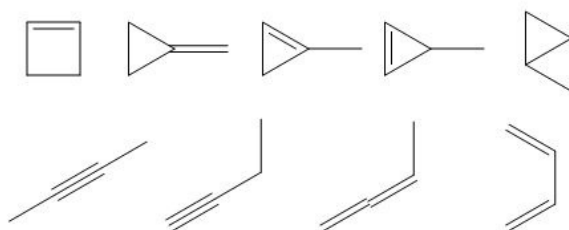
AUFGABE 11

a) 2,4-Dimethylheptan

b) $\text{C}_9\text{H}_{20} \rightarrow M = 128 \text{ g mol}^{-1}$ Einheit nicht vergessen!

AUFGABE 12

Das Molekül enthält $\frac{2 \cdot 4 + 2 - 6}{2} = 2$ Doppelbindungsäquivalente $\rightarrow$ 2 Ringe oder 1 Ring + 1 DB oder 2 DB

**AUFGABE 13**

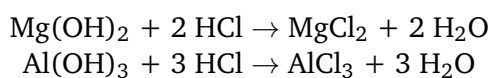
Mögliche Antworten:

**AUFGABE 14**

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
 b) Propansäure ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$)

AUFGABE 15

- a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$
 b)



c)

$$x = n(\text{Mg}), y = n(\text{Al}) \quad \text{Molbilanz: } 2x + 3y = 0.02 \text{ mol} \leftrightarrow x = 0.01 \text{ mol} - 1.5y$$

$$\text{Massenbilanz: } x \cdot M(\text{Mg}(\text{OH})_2) + y \cdot M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0.550 \text{ g}$$

$$\rightarrow x(24.3 + 24) \text{ g mol}^{-1} + y(27 + 51) \text{ g mol}^{-1} = 0.550 \text{ g} \rightarrow 9.45y = 0.033 \text{ mol}$$

$$\rightarrow y = 0.00349 \text{ mol}, x = 0.01 \text{ mol} - 0.00523 \text{ mol} = 0.00477 \text{ mol}$$

$$\rightarrow m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0.00477 \cdot 58.3 \text{ g} = 0.278 \text{ g}, m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0.00349 \cdot 78 \text{ g} = 0.272 \text{ g}$$

AUFGABE 16

- a) $n(\text{CO}) = (0.06 - 0.01) \text{ mol} = 0.05 \text{ mol}$
 $n(\text{H}_2) = (0.06 - 2 \cdot 0.01) \text{ mol} = 0.04 \text{ mol}$
 b) Es genügt, nur eine der beiden anzugeben

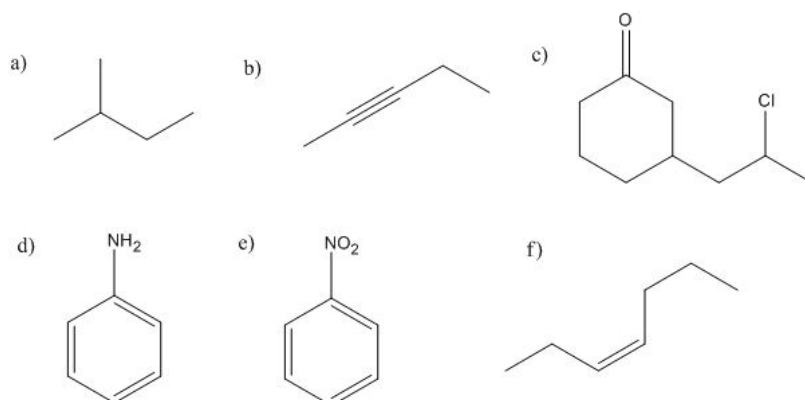
$$K_c = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH})}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2)^2}, K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH})}{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2)^2}$$

c)

$$K = \frac{0.01 \text{ mol l}^{-1}}{0.05 \text{ mol l}^{-1} \cdot (0.04 \text{ mol l}^{-1})^2} = 125 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2$$

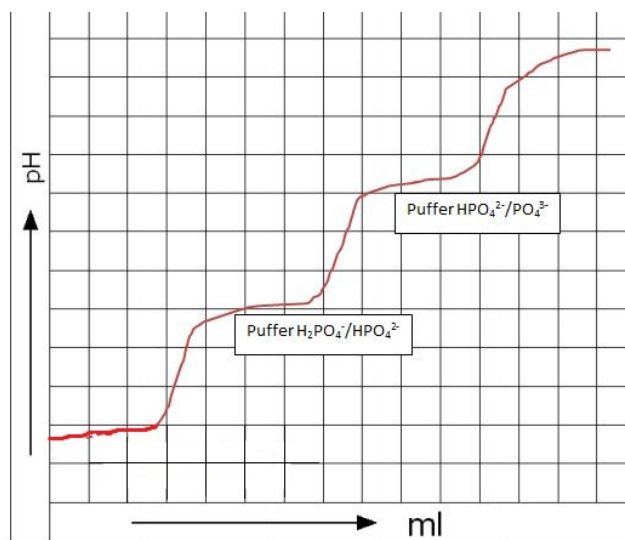
4.2.8 ZENTRALPRÜFUNG 2010

AUFGABE 1



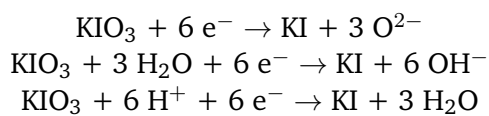
AUFGABE 2

- a) H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} und PO_4^{3-}
 b) PO_4^{3-} , kann kein H^+ abgeben
 c)



AUFGABE 3

Da die Reaktionsbedingungen nicht gegeben sind, ist eine der drei gegebenen Gleichungen gesucht



AUFGABE 4

Basisch sind: a) NaNH_2 , c) NaOH

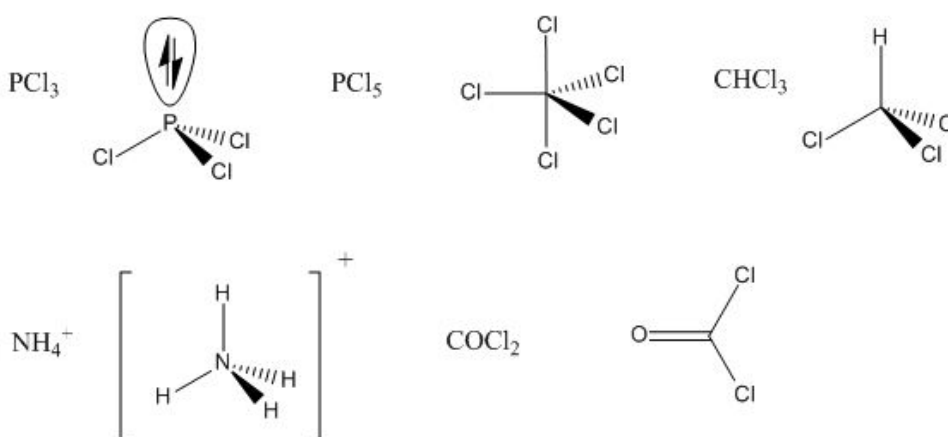
Mit Wasser reagieren: a) NaNH_2 , b) AlCl_3 (sauer), c) NaOH , d) NH_4Cl (sauer), e) CH_3COOH (sauer), h) $\text{Ac}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{AcOH}$

AUFGABE 5

Zum Beispiel Anilin und Nitrobenzol aus Aufgabe 1.

AUFGABE 6

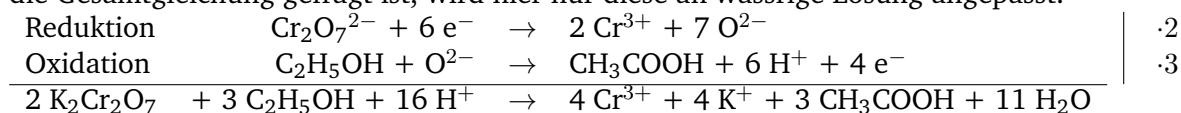
Die Strukturen werden mit dem VSEPR-Modell hergeleitet

**AUFGABE 7**

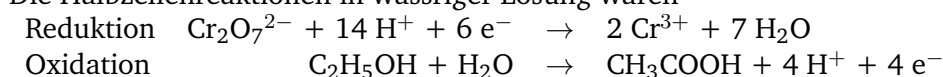
a), b), c), e) und f)

AUFGABE 8

Die Halbreaktionen sind mit O^{2-} aufgeschrieben, da es so einfacher ist, den Überblick über die Massen- und Ladungsbilanzen zu behalten. Aus diesen Gleichungen kann man dann die Gesamtgleichung konstruieren. Man muss sich aber bewusst sein, dass diese Ionen so nicht in Lösung vorkommen. Da nur die Gesamtgleichung gefragt ist, wird hier nur diese an wässrige Lösung angepasst.



Die Halbzellenreaktionen in wässriger Lösung wären

**AUFGABE 9**

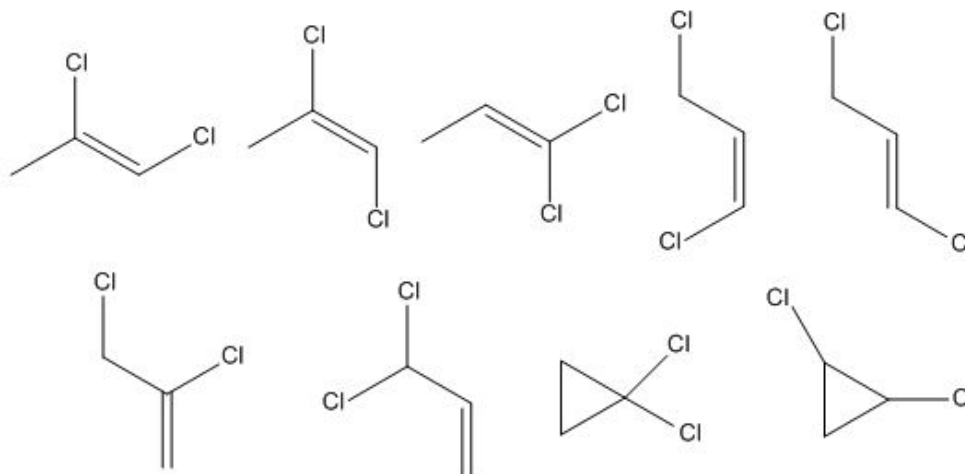
Annahme: $m = 100 \text{ g}$ (man könnte auch allgemein m nehmen)

$$n_{\text{C}} = \frac{m_{\text{C}}}{M(\text{C})} = \frac{93.46 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 7.79 \text{ mol}, \quad n_{\text{H}} = \frac{m_{\text{H}}}{M(\text{H})} = \frac{6.54 \text{ g}}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 6.54 \text{ mol}$$

$$\rightarrow \frac{n_C}{n_H} = \frac{7.79 \text{ mol}}{6.54 \text{ mol}} = 1.2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}$$

AUFGABE 10

Das Molekül enthält 1 Doppelbindungsäquivalent $\rightarrow$ 1 Ring oder 1 DB

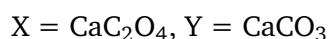
**AUFGABE 11**

$$\text{Anzahl Mol } n = \frac{84 \text{ g}}{M(\text{CaO})} = \frac{84 \text{ g}}{56 \text{ g mol}^{-1}} = 1.5 \text{ mol}$$

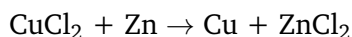
Die Molmasse der abgespaltenen Gase M_W und M_Z sind deshalb

$$M_W = \frac{(192 - 150) \text{ g}}{1.5 \text{ mol}} = 28 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_Z = \frac{(150 - 84) \text{ g}}{1.5 \text{ mol}} = 44 \text{ g mol}^{-1}$$

Diese Molmassen entsprechen denen von CO (deshalb die Angabe kein Stickstoff und Wasserstoff) und CO_2 . Daraus folgt:

**AUFGABE 12**

- a) Durch Reduktion des Kupferchlorids kann metallischer Kupfer hergestellt werden. Dazu kann man Zink verwenden, da Zink unedler ist als Kupfer



- b) Durch Zugabe von Sulfationen zu einer Bariumlösung



- c) Die Säure-Base Reaktion des Ammoniumions mit einer starken Base ergibt Ammoniak (NaOH fest oder schon in Lösung)



AUFGABE 13

Durch die Aufgabenstellung ergibt sich ein Gleichungssystem mit 2 Unbekannten und 2 Gleichungen.
 $m(\text{NaCl}) = x$, $m(\text{NaBr}) = y$, x und y jeweils in Gramm.

$$x + y = 1 \text{ g} \leftrightarrow y = 1 \text{ g} - x$$

$$\text{Aus } x \text{ NaCl werden } \frac{M(\text{AgCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{107.87 + 35.45}{22.99 + 35.45} = 2.45 \cdot x \text{ AgCl}$$

$$\text{Aus } y \text{ NaCl werden } \frac{M(\text{AgBr})}{M(\text{NaBr})} = \frac{107.87 + 79.90}{22.99 + 79.90} = 1.82 \cdot x \text{ AgCl}$$

Damit wird die zweite Gleichung zu

$$2.45 \cdot x + 1.82 \cdot y = 2 \text{ g} \leftrightarrow 2.45 \cdot x + 1.82 \cdot (1 \text{ g} - x) = 2 \text{ g}$$

$$\Rightarrow x = 0.279 \text{ g}, y = 0.721 \text{ g}$$

AUFGABE 14

(Annahme: Änderung des Volumens durch Zugabe von Na_2SO_4 vernachlässigbar klein)

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$n_{\text{Ca}} = \frac{0.5 \text{ g}}{M(\text{CaSO}_4)} = 3.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \rightarrow x = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Anfang}} = 3.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot ([\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Anfang}} + [\text{Na}_2\text{SO}_4]), [\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Neu}} = c_{\text{Na}_2}$$

$$\leftrightarrow K_L = x \cdot (x + c_{\text{Na}_2})$$

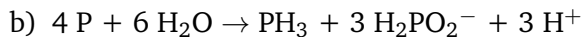
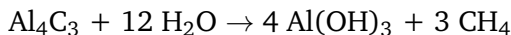
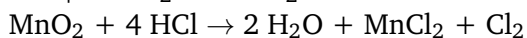
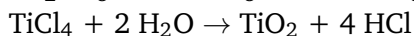
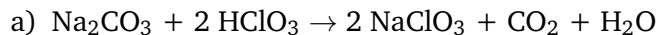
$$\rightarrow c_{\text{Na}_2} = \frac{K_L - x^2}{x} = \frac{K_L}{x} - x = \frac{4.93 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}}{3.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}} - 3.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} = 9.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\rightarrow n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 9.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \cdot 1 \text{ l} = 9.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

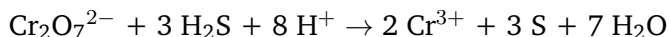
$$\Rightarrow m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 9.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 142.04 \text{ g mol}^{-1} = 1.39 \text{ g}$$

4.2.9 ZENTRALPRÜFUNG 2009

AUFGABE 1



Phosphor wird sowohl reduziert als auch oxidiert (Disproportionierung)



Chrom wird reduziert, Schwefel wird oxidiert.

AUFGABE 2

Flasche praktisch leer ($V = 1.5 \text{ l}$), 1 bar Druck schon in der Flasche (Umgebungsdruck).

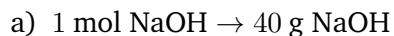
$$n(\text{H}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{9 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0.54 \text{ mol}$$

$$n(\text{Na}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot n(\text{H}_2) = 1.1 \text{ mol}$$

$$m(\text{Na}) = 1.1 \text{ mol} \cdot 23 \text{ g mol}^{-1} = 25 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1.1 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g mol}^{-1} = 20 \text{ g}$$

AUFGABE 3



b)

$$n(\text{NaOH}) = c \cdot V = 1 \text{ mol l}^{-1} \cdot 3.75 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 3.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = (24 + 4 + 32) \text{ g mol}^{-1} = 60 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) \text{ in } 5 \text{ ml} = 3.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 60 \text{ g mol}^{-1} = 0.225 \text{ g}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) \text{ in } 500 \text{ ml} = 22.5 \text{ g}$$

AUFGABE 4

a)

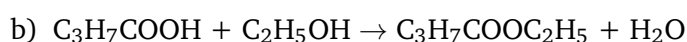
$$n(\text{CO}_2) = \frac{3.96 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 0.09 \text{ mol} \rightarrow n(\text{C})_{\text{X}} = 0.09 \text{ mol} \rightarrow m(\text{C})_{\text{X}} = 1.08 \text{ g}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.62 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0.09 \text{ mol} \rightarrow n(\text{H})_{\text{X}} = 0.18 \text{ mol} \rightarrow m(\text{H})_{\text{X}} = 0.18 \text{ g}$$

$$m(\text{O})_{\text{X}} = (1.74 - 1.08 - 0.18) \text{ g} = 0.48 \text{ g} \rightarrow n(\text{O})_{\text{X}} = \frac{0.48}{16} = 0.03 \text{ mol}$$

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 9 : 18 : 3 \rightarrow \text{Verhältnisformel: } (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$$

$$\text{Molare Masse von X: } n \cdot (3 \cdot 12 + 6 + 16) \text{ g mol}^{-1} = 58n \text{ g mol}^{-1} = 116 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow n = 2$$



c)

$$M(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = (48 + 8 + 32) \text{ g mol}^{-1} = 88 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (24 + 6 + 16) \text{ g mol}^{-1} = 46 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = \frac{10 \text{ g}}{88 \text{ g mol}^{-1}} = 0.114 \text{ mol}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_r = 0.114 \text{ mol} \cdot 46 \text{ g mol}^{-1} = 5.2 \text{ g}$$

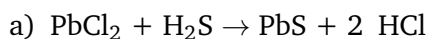
$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{tot} = 100 \text{ cm}^3 \cdot 0.79 \text{ g cm}^{-3} = 79 \text{ g}$$

$$\text{Überschuss: } 79 \text{ g} - 5.2 \text{ g} = 74 \text{ g}$$

d)

$$n(\text{Ester})_{th} = 0.114 \text{ mol}, \quad m(\text{Ester})_{th} = 0.114 \text{ mol} \cdot 116 \text{ g mol}^{-1} = 13.2 \text{ g}$$

$$\text{Ausbeute: } \frac{10 \text{ g}}{13.2 \text{ g}} = 75.9\%$$

AUFGABE 5

b)

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot [\text{PbCl}_2] = 0.001 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 3$$

c)

$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{K_L} = 8.37 \cdot 10^{-15} \text{ M}$$

d)

$$\frac{m(\text{Pb}^{2+})}{70 \text{ kg}} = \frac{1 \text{ l} \cdot 8.37 \cdot 10^{-15} \text{ mol l}^{-1} \cdot 207 \cdot 10^3 \text{ mg mol}^{-1}}{70 \text{ kg}} = 2.5 \cdot 10^{-11} \text{ mg kg}^{-1} \ll 100 \text{ mg kg}^{-1}$$

AUFGABE 6

a)

$$[\text{Ag}^+]_{eq} = \sqrt{K_L} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow m_{\text{AgCl}} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \cdot (107.87 \text{ g mol}^{-1} + 35.45 \text{ g mol}^{-1}) \cdot 1 \text{ l} = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

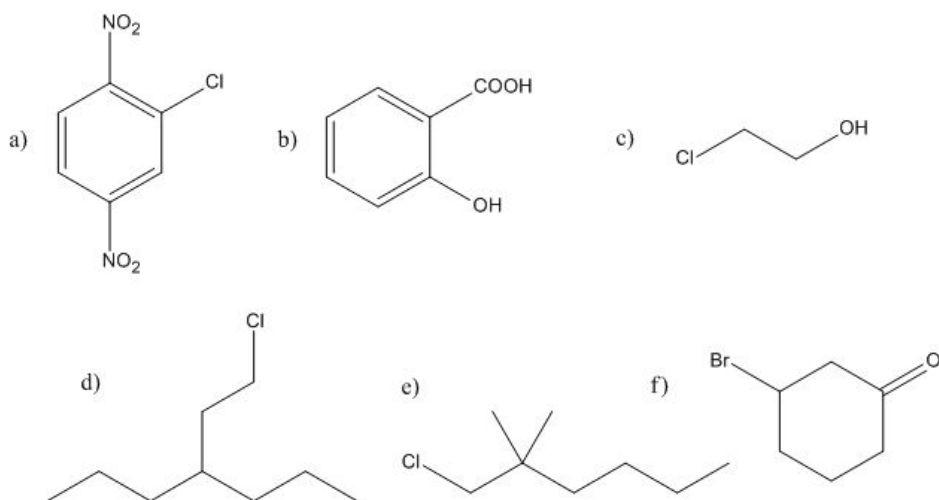
b)

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.001 \text{ g l}^{-1}}{108 \text{ g mol}^{-1}} = 9.3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

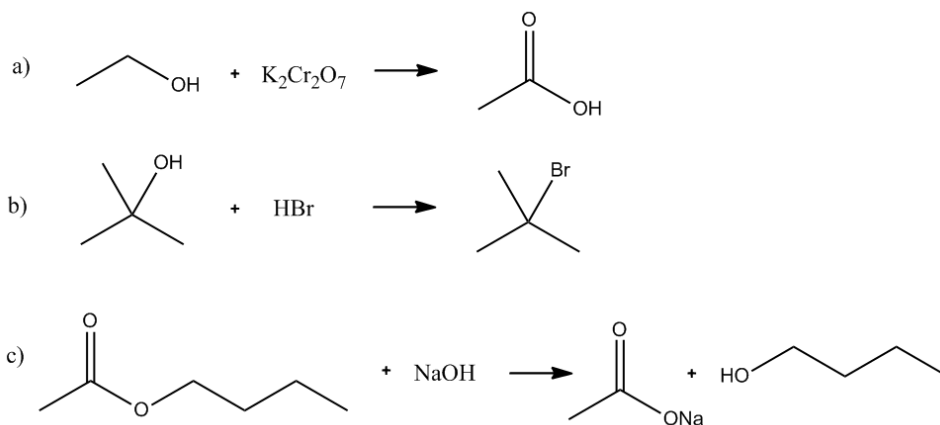
$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_L}{[\text{Ag}^+]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow V_{\text{NaCl}} = \frac{([\text{Cl}^-] - \overbrace{[\text{Cl}^-]_{eq}}^{= [\text{Ag}^+]_{eq}}) + ([\text{Ag}^+]_{eq} - [\text{Ag}^+])}{c(\text{NaCl})} = \frac{1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 9.3 \cdot 10^{-6} \text{ M}}{10^{-3} \text{ g l}^{-1}} = 9.1 \text{ ml}$$

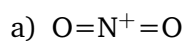
AUFGABE 7



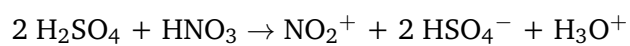
AUFGABE 8



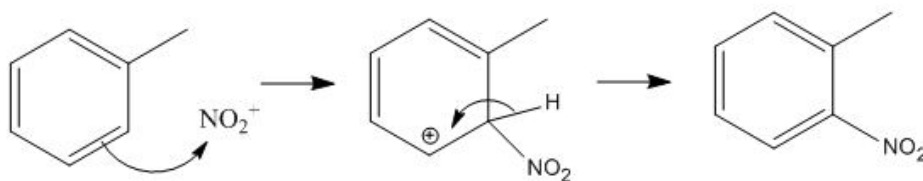
AUFGABE 9



b)



c)



- d) Das Ortho- und Paraisomer (Zeichne die mesomeren Grenzformeln für die Zwischenstufe. Die Zwischenstufe bei *o*- und *p*- ist mehr stabilisiert als bei *m*-).

AUFGABE 10

- a) Die Regel besagt, dass bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffen und Wasser an asymmetrische Alkene das Wasserstoffatom immer an das bereits wasserstoffreichere Kohlenstoffatom gebunden wird.
- b) $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$

AUFGABE 11

$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

AUFGABE 12

a)

$$\text{pH} = 10^{-0.023} = 1.64$$

b)

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) = 9.2 + \log \left(\frac{0.21}{0.31} \right) = 8.81$$

c) Es bildet sich eine Pufferlösung mit $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a = 4.83$$

AUFGABE 13

- a) 1) Mesomere Resonanzstabilisierung des entstehenden Anions.
2) Elektronenziehender induktiver Effekt des doppelt gebundenen Sauerstoffs polarisiert die O-H Gruppe zusätzlich und erleichtert so die Abgabe eines Protons.

b)

$$x = c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-), \quad \frac{x^2}{c_0 - x} = 10^{-\text{pK}_a}$$

$$\text{Näherung: } x^2 = \sqrt{10^{-5.83}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \rightarrow \alpha = 1.2 \%$$

- c) Da der pH gleich sein soll wie der pK_a müssen Säure und Base zu gleichen Teilen zugegeben werden. Deshalb benötigt man einen halben Liter.

AUFGABE 14

- a) Es ist eine schwache Säure, da sich ein Pufferbereich bildet.
- b) Es wurde mit einer starken Base titriert.
- c) Die Kurve ist sehr steil beim Äquivalenzpunkt; sie wäre wesentlich flacher bei der Titration mit einer schwachen Base. Der Kurvenverlauf lässt sich im ersten Bereich mit der Puffergleichung (Henderson-Hasselbach Gleichung) und nach dem Äquivalenzpunkt mit der normalen pH-Gleichung erklären.

AUFGABE 15

$$Q = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Sn}]}{[\text{Pb}] \cdot [\text{Sn}^{2+}]}$$

Q ist analog definiert als Produkt der Aktivitäten der einzelnen Stoffe wie die Gleichgewichtskonstante, im Gegensatz zu dieser aber auch für Nichtgleichgewichtszustände. Für Feststoffe wie Sn oder Pb gilt eine Aktivität von 1.

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{z} \cdot \log(Q)$$

$$0 \text{ V} = -0.01 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right)$$

$$\frac{-0.01 \cdot 2}{0.059} = \log\left(\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}\right)$$

$$\rightarrow \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 10^{-0.34} = 0.46$$

AUFGABE 16

- a) Kathode: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$
 Anode: $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^-$

b) $\Delta E = \Delta E^\circ = 0.8 \text{ V} - 0.13 \text{ V} = 0.67 \text{ V}$

c)

$$\Delta G^\circ = -z \cdot \Delta E^\circ \cdot F = -2 \cdot 0.67 \text{ V} \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1} = 1.3 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

d) Ag-Halbzelle:

$$E = E^\circ - 0.059 \text{ V} \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Ag}^+]}\right) = E^\circ + 0.059 \text{ V} \cdot \log([\text{Ag}^+])$$

$[\text{Ag}^+] > 1 \text{ M} \rightarrow E$ wird positiver $\rightarrow$ Die Spannung wird grösser.

4.2.10 ZENTRALPRÜFUNG 2008

AUFGABE 1

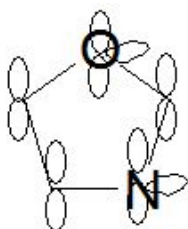
- a) a) und d)
b) b)

$$Q = \frac{3.6^2}{2.3 \cdot 4.0} = 1.4 < K$$

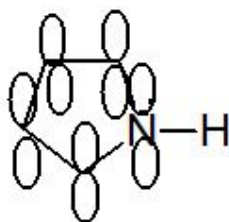
- c) e)
d) e)
e) c)
f) a)

AUFGABE 2

- a)



- b) Oxazol ist ein aromatisches Ringsystem. Jeweils ein Elektron liefern die drei C-Atome zum π -System, ein weiteres das N-Atom und zwei das O-Atom. Damit ergeben sich 6 π -Elektronen. Zusätzlich enthalten das N-Atom und das O-Atom jeweils ein freies Elektronenpaar in einem sp^2 -Orbital, das in der Ringebene liegt und nicht am π -Elektronensystem beteiligt ist.
- c) π -Elektronensystem von Pyrrol: In Pyrrol ist das freie Elektronenpaar des N-Atoms ein Teil des



π -Elektronensystem. Bei Anlagerung eines Protons an dieses freie Elektronenpaar geht die Aromatizität des Pyrrols verloren.

Im Gegensatz dazu verfügt Oxazol am N über ein freies Elektronenpaar, das nicht am Elektronensystem beteiligt ist. Die Anlagerung eines Protons kann deshalb ohne Verlust der Aromatizität erfolgen. Das N-Atom am Oxazol ist deshalb stärker basisch.

AUFGABE 3

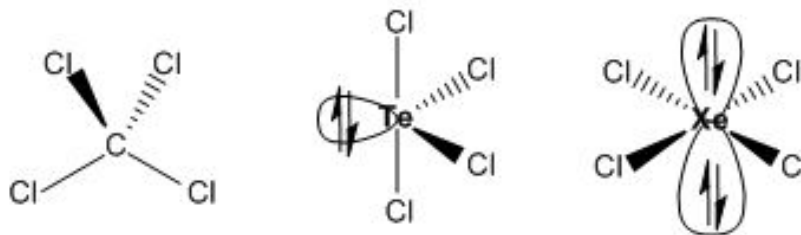
- a)

$$K_S = \frac{\alpha^2 \cdot c^0}{1 - \alpha} \rightarrow c_0 = \frac{K_S \cdot (1 - \alpha)}{\alpha^2} = 1.57 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

- b)

$$\text{pH} = -\log(c_0 \cdot \alpha) = -\log(1.57 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1) = 3.81$$

AUFGABE 4



a)

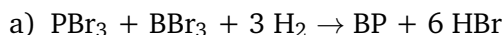
b) NH_3/PH_3 : Zwei Deutungen wurden akzeptiert:

- Wegen der kleineren EN von P beansprucht das bindende Elektronenpaar weniger Raum am Zentralatom, der Winkel wird kleiner.
- P ist grösser, daher können die H-Atome näher zusammenrücken.

c) PH_3/PF_3 :

- F ist grösser als H, daher benötigen die F-Atome mehr Platz $\rightarrow$ Winkelaufweitung.
- P kann über seine leeren d-Orbitale mit den freien Elektronenpaaren von F wechselwirken. Der leichte Doppelbindungscharakter der P-F Bindung führt zu grösserem Raumbedarf der Orbitale $\rightarrow$ Winkelaufweitung.

AUFGABE 5



b)

$$v = k \cdot [\text{BBr}_3] \cdot [\text{PBr}_3]$$

Die Reaktion ist insgesamt 2. Ordnung und 1. Ordnung bezüglich BBr_3 und PBr_3 .

AUFGABE 6

a) $\text{X} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$

Man kann annehmen, dass man 184 g von X hat. Damit berechnet man

$$n_{\text{C}} = \frac{m_{\text{C}}}{M(\text{C})} = \frac{184 \text{ g} \cdot 0.652}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 10 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}} = \frac{m_{\text{H}}}{M(\text{H})} = \frac{184 \text{ g} \cdot 0.0875}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 16 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{m_{\text{O}}}{M(\text{O})} = \frac{184 \text{ g} \cdot 0.2605}{16 \text{ g mol}^{-1}} = 3 \text{ mol}$$

b) Die Carboxylgruppe $-\text{COOH}$

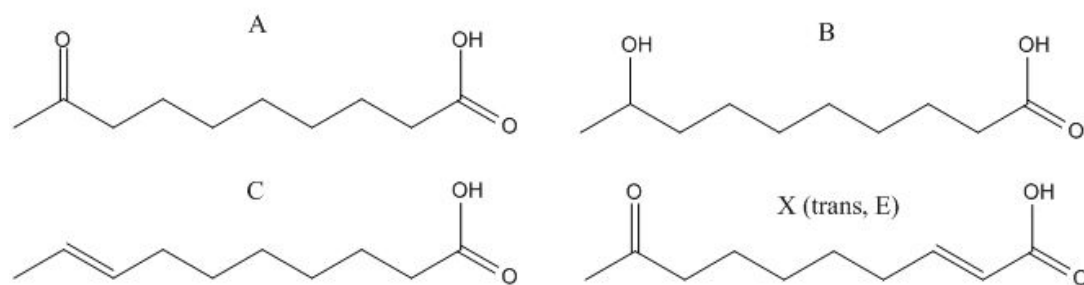
c) Insgesamt 3

d) Verbindung A: Eine Ketogruppe und eine Säuregruppe.

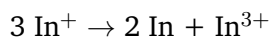
Verbindung B: Eine (sekundäre) Alkoholgruppe und eine Säuregruppe.

e) Die Lage der Doppelbindung ist durch die Ozonolyse bestimmt worden.

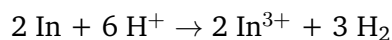
f) Es handelt sich um Z/E-Isomerie.

**AUFGABE 7**

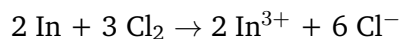
- a) Ja; zur Begründung könnte man z.B. die Redox-Paare richtig ordnen. Dann sieht man, dass In^+ mit In^+ spontan reagieren kann unter Bildung von In und In^{3+} .
- b) In^{3+}
- c) In^{3+}
- d) Zu a)



Zu b)



Zu c)

**AUFGABE 8**

- a) Es entsteht *o*- und *p*-Nitrotoluol.
- b) Es entsteht *o*- und *p*-Nitrophenol.
- c) Der stärkste dirigierende Effekt ist der M-Effekt der Hydroxygruppe, weshalb Brom *o*- oder *p*-zur Hydroxygruppen stehen wird. Da die *p*-Position zur Hydroxylgruppe besetzt ist, entsteht das *o*-Produkt als Hauptprodukt.

4.2.11 ZENTRALPRÜFUNG 2007

AUFGABE 1

- a) c)
- b) d)
- c) c)
- d) a)
- e) a)
- f) a)
- g) c) und/oder d)

AUFGABE 2

- a) Bindungen brechen: $(3 \cdot 719 + 6 \cdot 218) \text{ kJ mol}^{-1} = 3465 \text{ kJ mol}^{-1}$
Bindungen bilden: $(3 \cdot 347.7 + 6 \cdot 413.4) \text{ kJ mol}^{-1} = 3524 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta H_f = \text{Bindungsbruch} - \text{Bindungsbildung} = -59 \text{ kJ mol}^{-1}$$

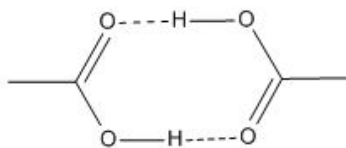
- b) Die Differenz zwischen den beiden Werten kommt durch die Winkelspannung des Cyclopropan zustande.

AUFGABE 3

- a) Zur Neutralisation von $\frac{2 \text{ g}}{134 \text{ g mol}^{-1}} = 0.015 \text{ mol}$ Säure werden 0.02985 mol Base verbraucht.
Daraus folgt, dass es sich um eine Dicarbonsäure handelt.
- b) Bei der Reaktion mit Na entstehen aus 0.5 mol Säure 0.75 mol H_2 bzw. 1.5 mol H. Aus den beiden Carboxylgruppen entsteht jedoch nur 1 mol H (0.5 mol H_2). Als weitere Gruppe kommt eine Alkoholgruppe in Frage, die weitere 0.5 mol H liefert.
Die Masse der beiden Carboxylgruppen und der OH-Gruppe beträgt 107; die Differenz von 27 passt genau zu einer C_2H_3 -Gruppe. Das Molekül könnte 2-Hydroxybutandisäure sein (es gibt noch weitere Möglichkeiten).

AUFGABE 4

- a)



- b) $n(\text{HAc}) + n((\text{HAc})_2)$ lässt sich aus $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ berechnen:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{5.92 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}} = 2.21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Die Neutralisation mit Bariumhydroxid ergibt für die gesamte Menge an Essigsäure (der Faktor 2 kommt von den 2 Protonen, welche Bariumhydroxid aufnehmen kann):

$$n(\text{HAc}) + 2 \cdot n(\text{HAc}) = 45.2 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0.0413 \text{ mol l}^{-1} \cdot 2 = 3.73 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Daraus ergibt sich ein Gleichungssystem mit $x = n(\text{HAc})$ und $y = n((\text{HAc})_2)$

$$x + y = 2.21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x + 2y = 3.73 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow y = 1.53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, x = 6.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Mit $c = \frac{n}{V}$ folgt

$$\Rightarrow K_c = \frac{1.53 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}}{(6.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1})^2} = 3.33 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}$$

AUFGABE 5

a) Anode: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}^-$

Kathode: $2 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Ag}$

b) $\text{Zn(s)} + 2 \text{ Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ Ag(s)}$

$$EMK = \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \cdot \log(Q)$$

$$\Delta E = (0.80 + 0.76) \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log\left(\frac{0.2}{0.1}\right) = 1.55 \text{ V}$$

c)

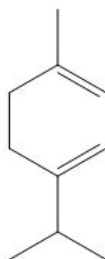
$$n(\text{e}^-) = n(\text{Ag}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} = 9.65 \cdot 10^3 \text{ C}$$

AUFGABE 6

a) 2 Doppelbindungen

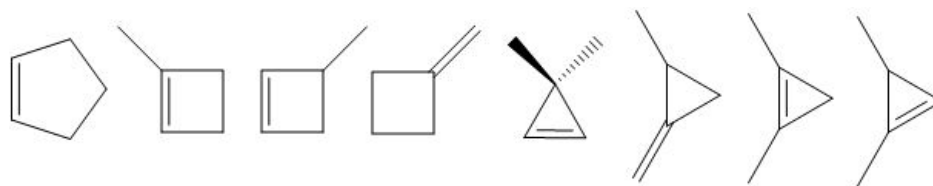
b) Ein Ring

c) Struktur von α -Terpinen:

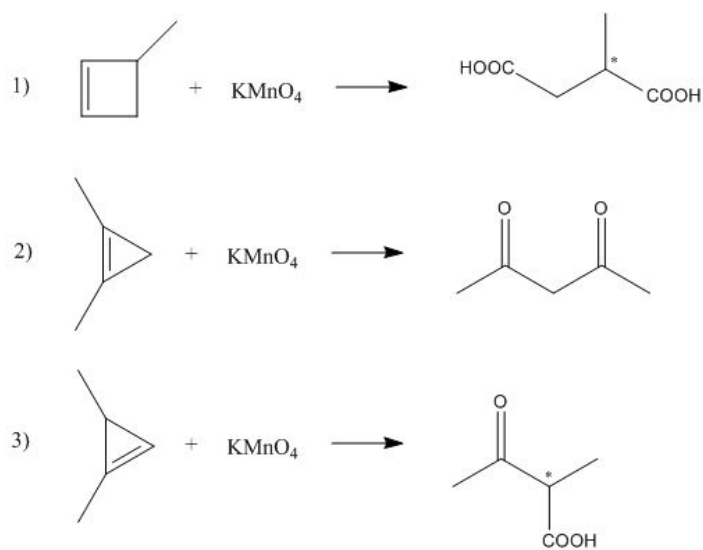


AUFGABE 7

a)

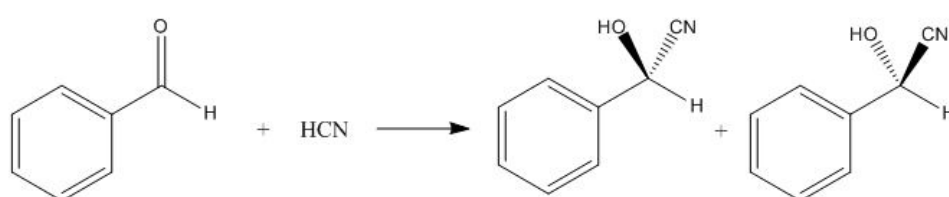


b)

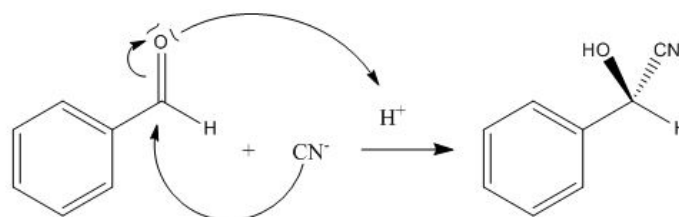


AUFGABE 8

a)



b)

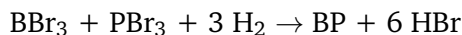


4.3 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG

4.3.1 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2016

AUFGABE 1

a)



b) 4 Einheiten BP, da 4 Bromatome vollständig in der Elementarzelle vorhanden sind.

c)

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m}{V} = \frac{4 \cdot M(\text{BP})}{a^3} = \frac{4 \cdot M_{\text{EZ}}(\text{BP})}{N_A \cdot a^3} \\ &= \frac{4 \cdot (10.81 + 30.97) \text{ g mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (4.78 \cdot 10^{-10})^3} = 2.541 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3} = 2541 \text{ kg m}^{-3} \end{aligned}$$

d) Man benutzt am einfachsten die primitive Elementarzelle, bestehend aus einem einzelnen Boratom und den 4 in einem Tetraeder angrenzenden Phosphoratomen. Dazu verwendet man eine kleinere kubische Elementarzelle, bei welcher nur jeweils die Hälfte $a/2$ der gesamten Länge angeschaut wird. In diesem kleineren Würfel liegt das Boratom genau in der Mitte, da es sich um einen Tetraeder handelt. Dann gilt mit dem Satz von Pythagoras:

$$d_{\text{BP}} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3 \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3 \cdot \left(\frac{478 \text{ pm}}{2}\right)^2} = 207 \text{ pm}$$

e)

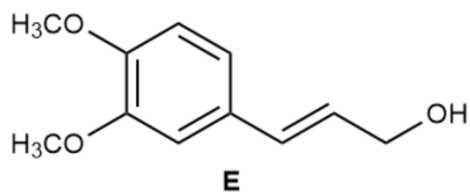
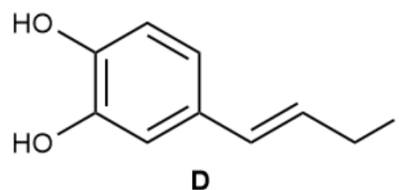
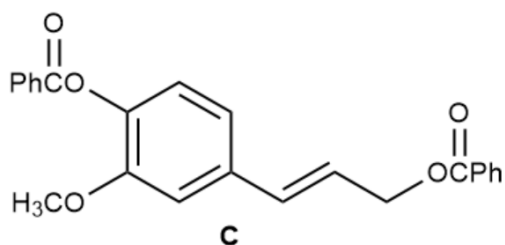
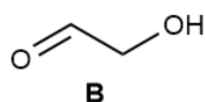
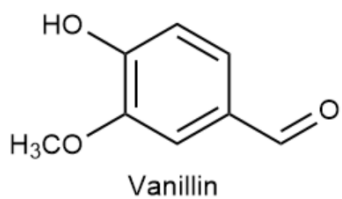
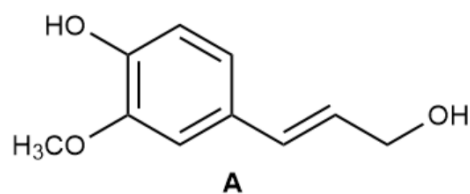
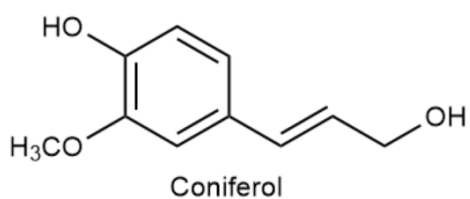
$$E_{\text{BP}} = \frac{1390 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 1.638}{2.07} \cdot \left(1 - \frac{1}{7}\right) \text{ kJ mol}^{-1} = 8.49 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

f) Bei einer Verdopplung der Konzentration an BBr_3 verdoppelt sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit, deshalb ist es eine Reaktion erster Ordnung in BBr_3 . Mit dem gleichen Argument sieht man, dass die Reaktion auch erster Ordnung in PBr_3 ist. Da eine Änderung des Wasserstoffdrucks keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, ist die Reaktion nullter Ordnung in H_2 . Damit hat man

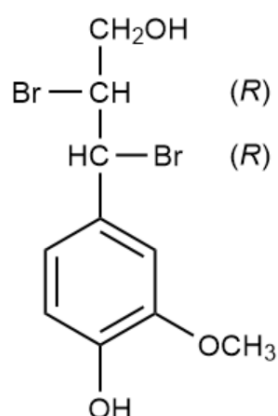
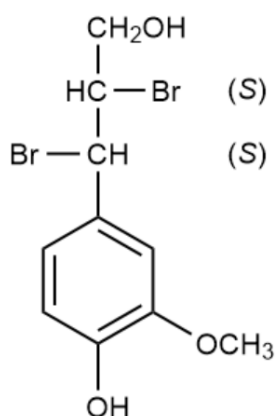
$$r = k \cdot c(\text{BBr}_3) \cdot c(\text{PBr}_3)$$

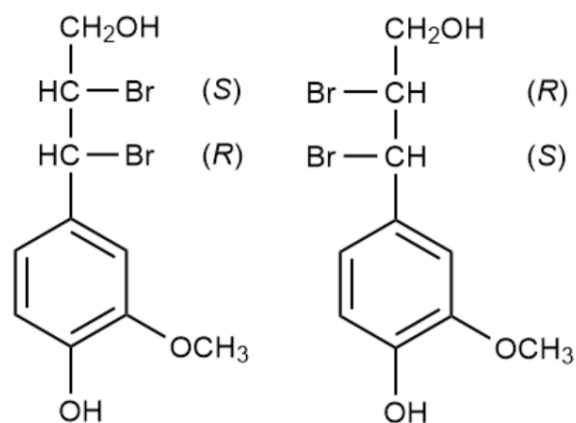
AUFGABE 2

- a) Am einfachsten verwendet man Vanillin und die Gesamtsummenformel, um **B** und Coniferol zu bestimmen.

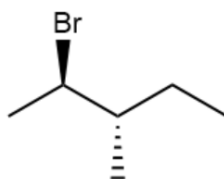


b)



**AUFGABE 3**

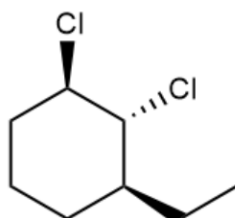
1. a) *R*
 b) *S*
 c) *S*
2. a)



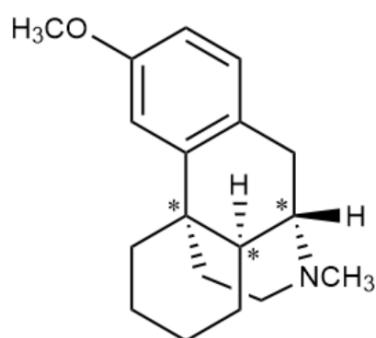
b)



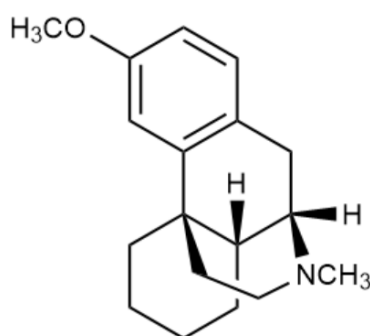
c)



3. a) Die Stereozentren sind mit * markiert.



b)



AUFGABE 4

1. a) Für die Anzahl Boratome $n_{B(A)}$ und Anzahl Wasserstoffatome $n_{H(A)}$ in **A** gilt:

$$n_{B(A)} = \frac{M(A) \cdot \%_B}{M(B)} = \frac{64.05 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.844}{10.81 \text{ g mol}^{-1}} = 5.00$$

$$n_{H(A)} = \frac{M(A) \cdot (1 - \%_B)}{M(H)} = \frac{64.05 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.156}{1.008 \text{ g mol}^{-1}} = 9.91$$

Somit ist **A** B₅H₁₀.

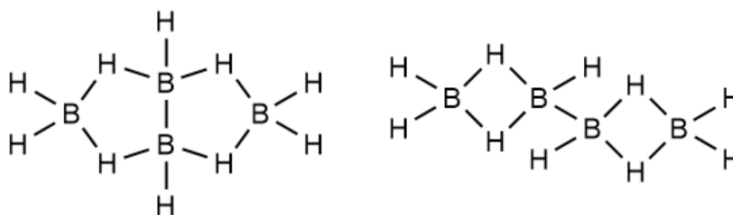
Analog erhält man für **B**:

$$n_{B(B)} = \frac{M(B) \cdot \%_B}{M(B)} = \frac{122.2 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.885}{10.81 \text{ g mol}^{-1}} = 10.0$$

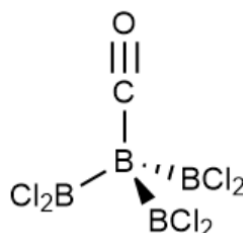
$$n_{H(B)} = \frac{M(B) \cdot (1 - \%_B)}{M(H)} = \frac{122.2 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.115}{1.008 \text{ g mol}^{-1}} = 13.9$$

Somit ist **B** B₁₀H₁₄.

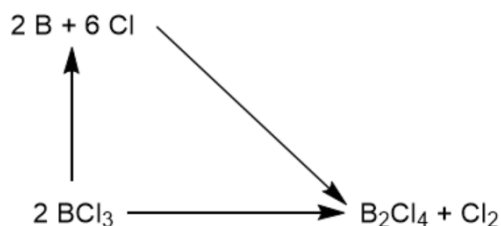
b) Nur das links dargestellte Molecule ist bekannt, aber beide Antworten wurden akzeptiert.



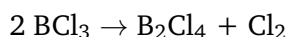
c)



2. Im folgenden Diagramm ist der Umweg über die Elemente wiedergegeben:



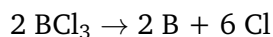
Für die Reaktion (1)



erhält man mit den Bildungsenthalpien (die Bildungsenthalpie als von $\text{Cl}_2(\text{g})$ ist nach Definition 0 kJ mol^{-1}) eine Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^0(1)$ von

$$\Delta_r H^0(1) = \Delta_f H(\text{B}_2\text{Cl}_4) - 2 \cdot \Delta_f H(\text{BCl}_3) = (-489 - 2 \cdot (-403)) \text{ kJ mol}^{-1} = 317 \text{ kJ mol}^{-1}$$

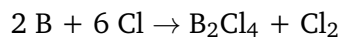
Für die Reaktion (2)



erhält man mit den Bindungsenthalpien $\Delta_b H^0$ eine Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^0(2)$ von

$$\Delta_r H^0(2) = 6 \cdot \Delta_b H^0(\text{B-Cl}) = 6 \cdot 443 \text{ kJ mol}^{-1} = 2658 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Damit erhält man für die Reaktion (3)



eine Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^0(3)$ von

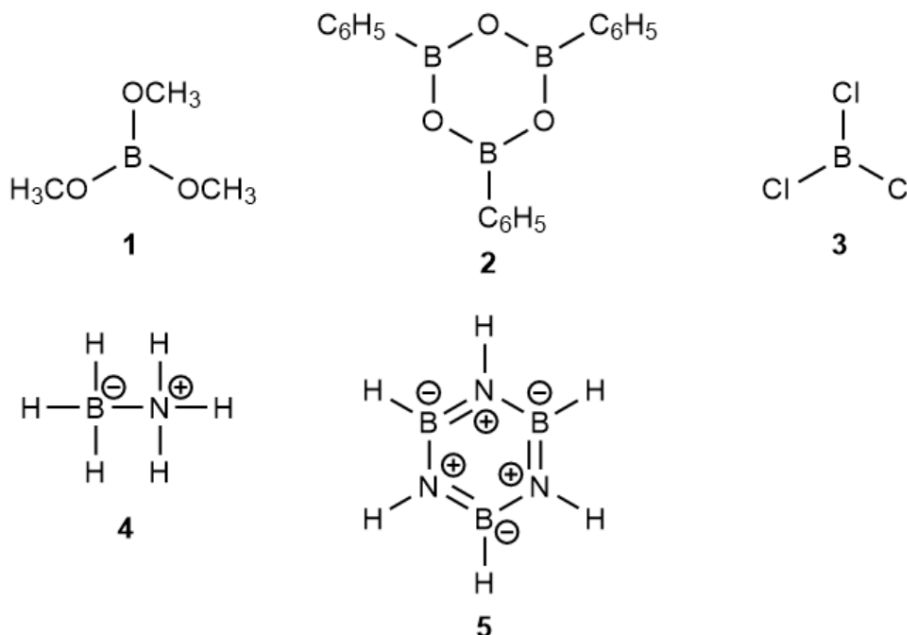
$$\Delta_r H^0(3) = \Delta_r H^0(1) - \Delta_r H^0(2) = (317 - 2658) \text{ kJ mol}^{-1} = -2341 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Man kann die Reaktionsenthalpie für Reaktion (3) gleichsetzen mit den Bindungsenthalpien in B_2Cl_4 und Cl_2 nach

$$-\Delta_r H^0(3) = \Delta_b H^0(\text{B-B}) + 4 \cdot \Delta_b H^0(\text{B-Cl}) + \Delta_b H^0(\text{Cl-Cl})$$

$$\begin{aligned}\Delta_b H^0(\text{B-B}) &= -(\Delta_r H^0(3) + 4 \cdot \Delta_b H^0(\text{B-Cl}) + \Delta_b H^0(\text{Cl-Cl})) \\ &= -(-2341 + 4 \cdot 443 + 242) \text{ kJ mol}^{-1} = 327 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

3. Die gesuchten Moleküle sind



Mit der Gefrierpunktniedrigung kann die molare Masse von Verbindung 2 berechnet werden:

$$\begin{aligned}\Delta T_g &= E_g \cdot \frac{n}{m_{\text{Benzen}}} \\ \Leftrightarrow n &= \frac{T_g \cdot m_{\text{Benzen}}}{E_g} = \frac{0.205^\circ\text{C} \cdot 0.0250 \text{ kg}}{5.12^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg}} = 0.001 \text{ mol}\end{aligned}$$

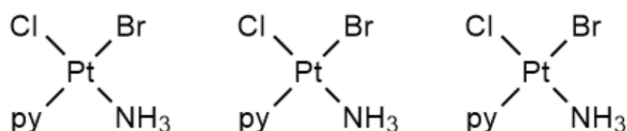
Damit erhält man eine molare Masse für Verbindung 2 von

$$M = \frac{0.312 \text{ g}}{0.001 \text{ mol}} = 312 \text{ g mol}^{-1}$$

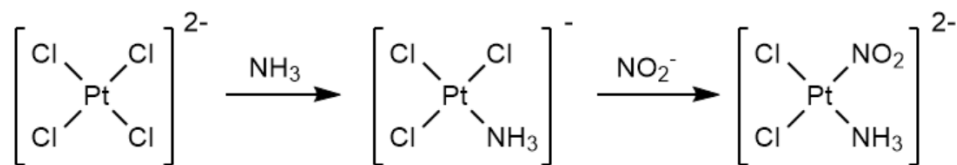
Bei einer molaren Masse für $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ von $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2) = 103.9 \text{ g mol}^{-1}$ entspricht das $(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2)_3$.

AUFGABE 5

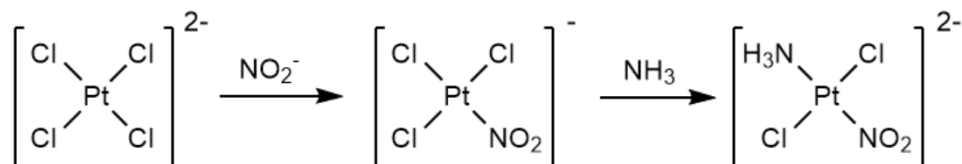
1. a)



b) *cis*-Isomer:



trans-Isomer:



2. a) Durch Ausklammern erhält man

$$v = k_S \cdot [\text{ML}_3\text{X}] + k_Y \cdot [\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}] = \underbrace{(k_S + k_Y \cdot [\text{Y}])}_{k_{\text{obs}}} \cdot [\text{ML}_3\text{X}]$$

$$\Rightarrow k_{\text{obs}} = k_S + k_Y \cdot [\text{Y}]$$

b) Das Problem sollte eigentlich durch eine Regressionsrechnung gelöst werden mit der simplen linearen Regressionsgleichung

$$k_{\text{obs}} = k_S + k_Y \cdot [\text{py}]$$

mit den Regressionskoeffizienten k_S und k_Y . Dadurch erhält man 0 s^{-1} für k_S (nicht-signifikant) und $6.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ für k_Y .

3. a) Auf jedem Nanopartikel hat es

$$n_{\text{Pt-Gruppen}} = 90 \text{ Gruppen} \cdot 0.98 = 88 \text{ Gruppen.}$$

Die Anzahl der Platinatome kann man folgendermassen berechnen:

$$n_{\text{Pt}} = c \cdot V = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \cdot 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

$$\#_{\text{Pt}} = n_{\text{Pt}} \cdot N_A = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6.0 \cdot 10^{14}$$

Die Anzahl der Nanopartikel ist damit

$$\#_{\text{Nanopartikel}} = \frac{\#_{\text{Pt}}}{n_{\text{Pt-Gruppen}}} = \frac{6.0 \cdot 10^{14}}{88} = 6.8 \cdot 10^{12}$$

b) Über den Radius $r = d/2$ berechnet man die Grösse als

$$V_{\text{Au-Partikel}} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{13 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{2} \right)^3 = 1.15 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3 = 1.15 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$$

c) Die Masse eines Gold-Nanopartikels ist

$$m_{\text{Au-Partikel}} = \rho \cdot V_{\text{Au-Partikel}} = 19.3 \text{ g cm}^{-3} \cdot 1.15 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 = 2.22 \cdot 10^{-17} \text{ g}$$

Damit hat man eine Gesamtmasse an Gold von

$$m = m_{\text{Au-Partikel}} \cdot \#_{\text{Nanopartikel}} = 2.22 \cdot 10^{-17} \text{ g} \cdot 6.8 \cdot 10^{12} = 1.51 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$



AUFGABE 6

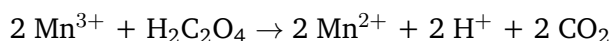
a)

b) Zu einem Äquivalent MnO_4^- wird in der Reaktion fünf Äquivalente Mn^{3+} gebildet. Deshalb gilt

$$[\text{Mn}^{3+}] = 5 \cdot [\text{MnO}_4^-]_{\text{Anfang}} = 5 \cdot \frac{0.004 \text{ mol l}^{-1}}{2} = 0.010 \text{ mol l}^{-1}$$

Der Faktor 1/2 kommt durch das Zusammenmischen der beiden Lösungen zustande.

c)



d) Um abzuschätzen, ob es eine Reaktion erster Ordnung sein könnte, kann man schauen ob die Halbwertszeiten ungefähr konstant bleiben. Dies ist nur bei einer Reaktion erster Ordnung der Fall.

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt

$$c = c_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \leftrightarrow \ln(c) = \ln(c_0) - k \cdot t$$

Da die Absorption A nach dem Lambert-Beer Gesetz direkt proportional zur Konzentration ist, kann man direkt die Absorption anstelle der Konzentration verwenden. Für die linearisierte Darstellung erhält man bei 21°C folgende Tabelle:

Zeit t in min	$\ln(A)$	$\Delta \ln(A)$
2	-0.99	
4	-1.20	-0.21
6	-1.40	-0.20
8	-1.61	-0.21
10	-1.83	-0.22
12	-2.04	-0.21

Da der Graph von t gegen $\ln(A)$ einer Geraden entspricht, ist es eine Reaktion erster Ordnung. In der folgenden Teilaufgabe wird auch die gleiche Tabelle bei 29°C benötigt:

Zeit t in min	$\ln(A)$	$\Delta \ln(A)$
2	-1.17	
4	-1.56	-0.39
6	-1.97	-0.41
8	-2.35	-0.38
10	-2.75	-0.40
12	-3.01	-0.36

e) Man nimmt ein Zeitintervall $\Delta t = 2 \text{ min}$ und den Durchschnitt von $\Delta \ln(A)$ über dieses Zeitintervall. Diese Werte setzt man dann in die linearisierte Gleichung ein.

$$\Delta \ln(A) = \ln(A_t) - \ln(A_{t-2}) = -k \cdot \Delta t \leftrightarrow k = \frac{-\Delta \ln(A)}{\Delta t}$$

Für 21°C hat man damit

$$k_1 = \frac{0.21}{2 \text{ min}} = 0.105 \text{ min}^{-1}$$

Für 29°C hat man

$$k_2 = \frac{0.39}{2 \text{ min}} = 0.195 \text{ min}^{-1}$$

- f) Die Aktivierungsenergie E_A kann man über die Arrheniusgleichung mit der Arrheniuskonstante A_k berechnen:

$$k = A_k \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \leftrightarrow \ln(k) = \ln(A_k) - \frac{E_A}{R \cdot T}$$

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

$$\Rightarrow E_A = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{0.105 \text{ min}^{-1}}{0.195 \text{ min}^{-1}}\right)}{\frac{1}{294.15 \text{ K}} - \frac{1}{302.15 \text{ K}}} = 5.7 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} = 57 \text{ kJ mol}^{-1}$$

g)

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot L} = \frac{0.458}{0.010 \text{ mol l}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 45.8 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

AUFGABE 7

- a) Mit der Gleichung für das ideale Gas erhält man

$$p = \frac{n_{\text{Cl}_2} RT}{V} = \frac{m_{\text{Cl}_2} RT}{M_{\text{Cl}_2} V} = \frac{17.75 \text{ g} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{70.9 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.012 \text{ m}^3} = 4.73 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

- b) Mit der gegebenen Clausius-Clapeyron'schen Gleichung erhält man

$$\begin{aligned} p_{273\text{K}} &= p_{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_v}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T}\right)\right) = p_{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_v}{R} \cdot \left(\frac{T_{\text{ref}} - T}{T_{\text{ref}} \cdot T}\right)\right) \\ &= 2.2 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot \exp\left(\frac{2.96 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{-20 \text{ K}}{293 \text{ K} \cdot 273 \text{ K}}\right)\right) = 9.03 \cdot 10^3 \text{ Pa} \end{aligned}$$

- c) Man muss zuerst schauen, ob der Partialdruck von Brom grösser oder kleiner als der Sättigungsdruck ist. Ist der Partialdruck grösser, so würde der überschüssige Teil als Flüssigkeit kondensieren, bis der Sättigungsdruck erreicht ist.

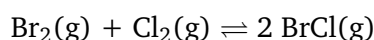
$$n(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)} = \frac{7 \text{ g}}{2 \cdot 79.90 \text{ g mol}^{-1}} = 4.38 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$p(\text{Br}_2) = \frac{n(\text{Br}_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{4.38 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3} = 8.29 \cdot 10^3 \text{ Pa} < p_{273\text{K}}$$

Da der Partialdruck kleiner als der Sättigungsdruck ist, berechnet sich der Totaldruck mit

$$p_{\text{tot}} = p(\text{Cl}_2) + p(\text{Br}_2) = 4.73 \cdot 10^4 \text{ Pa} + 0.83 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 5.56 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

d)



e)

$$\begin{aligned}\Delta_R H^0 &= 2 \cdot \Delta_f H(\text{BrCl(g)}) - \Delta_f H(\text{Cl}_2(\text{g})) - \Delta_f H(\text{Br}_2(\text{g})) \\ &= (2 \cdot 14.65 - 0 - 29.6) \text{ kJ mol}^{-1} = -0.3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_R S^0 &= 2 \cdot S^0(\text{BrCl(g)}) - S^0(\text{Cl}_2(\text{g})) - S^0(\text{Br}_2(\text{g})) \\ &= (2 \cdot 240 - 223 - 245) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0 = -3 \cdot 10^2 \text{ J mol}^{-1} - 273 \text{ K} \cdot 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

f) Die Gleichgewichtskonstante wird berechnet durch

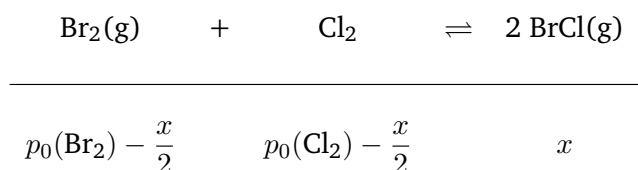
$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{-3.6 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}\right) = 4.8$$

Dementsprechend liegt das Gleichgewicht auf der Produktseite.

Da auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich viele gasförmige Stoffe vorhanden sind, gilt

$$K_p = K_c$$

g) Man nimmt den folgenden Ansatz:



$$K_p = \frac{p(\text{BrCl})^2}{p(\text{Br}_2) \cdot p(\text{Cl}_2)} = \frac{x^2}{\left(p_0(\text{Br}_2) - \frac{x}{2}\right) \cdot \left(p_0(\text{Cl}_2) - \frac{x}{2}\right)}$$

$$x^2 = K_p \cdot \left(p_0(\text{Br}_2) - \frac{x}{2}\right) \cdot \left(p_0(\text{Cl}_2) - \frac{x}{2}\right)$$

$$x^2 = K_p \cdot \left(p_0(\text{Br}_2) \cdot p_0(\text{Cl}_2) - \frac{x}{2} (p_0(\text{Br}_2) + p_0(\text{Cl}_2)) + \frac{x^2}{4}\right)$$

$$0 = x^2 \cdot \left(\frac{K_p}{4} - 1\right) - x \cdot \left(\frac{K_p}{2} \cdot (p_0(\text{Br}_2) + p_0(\text{Cl}_2))\right) + K_p \cdot (p_0(\text{Br}_2) \cdot p_0(\text{Cl}_2))$$

$$x_{1,2} = \frac{\frac{K_p}{2} (p_0(\text{Br}_2) + p_0(\text{Cl}_2)) \pm \sqrt{\left(\frac{K_p}{2} (p_0(\text{Br}_2) + p_0(\text{Cl}_2))\right)^2 - 4 \left(\frac{K_p}{4} - 1\right) K_p p_0(\text{Br}_2) p_0(\text{Cl}_2)}}{2 \cdot \left(\frac{K_p}{4} - 1\right)}$$

Mit $K_p = 4.83$, $p_0(\text{Br}_2) = 8.29 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ und $p_0(\text{Cl}_2) = 4.73 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ erhält man als Lösung

$$p(\text{BrCl}) = x = 1.44 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$p(\text{Br}_2) = p_0(\text{Br}_2) - \frac{x}{2} = \left(8.29 \cdot 10^3 - \frac{1.44 \cdot 10^4}{2}\right) \text{ Pa} = 1.08 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$p(\text{Cl}_2) = p_0(\text{Cl}_2) - \frac{x}{2} = \left(4.73 \cdot 10^4 - \frac{1.44 \cdot 10^4}{2}\right) \text{ Pa} = 4.01 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

- h) Aufgrund des sehr grossen Überschusses an Brom ist während der ganzen Reaktion flüssiges Brom vorhanden (siehe auch den Dampfdruck berechnet in b)). Deshalb ist der Partialdruck von Brom gleich dem Dampfdruck.

$$p(\text{Br}_2) = p_{273\text{K}}(\text{Br}_2) = 9.03 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Dadurch ergibt sich folgender Ansatz:

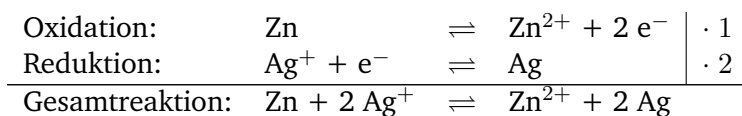
$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{Br}_2(\text{g}) & + & \text{Cl}_2 & \rightleftharpoons & 2 \text{BrCl}(\text{g}) \\
 \hline
 p_{273\text{K}}(\text{Br}_2) & & p_0(\text{Cl}_2) - \frac{x}{2} & & x \\
 \\
 K_p = \frac{x^2}{p_{273\text{K}}(\text{Br}_2) \cdot \left(p_0(\text{Cl}_2) - \frac{x}{2}\right)} \\
 0 = x^2 + x \cdot \left(\frac{K_p \cdot p_{273\text{K}}(\text{Br}_2)}{2}\right) - K_p \cdot p_{273\text{K}}(\text{Br}_2) \cdot p_0(\text{Cl}_2) \\
 x = \frac{-\frac{K_p \cdot p_{273\text{K}}(\text{Br}_2)}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_p \cdot p_{273\text{K}}(\text{Br}_2)}{2}\right)^2 + 4 \cdot K_p \cdot p_{273\text{K}}(\text{Br}_2) \cdot p_0(\text{Cl}_2)}}{2}
 \end{array}$$

$$p(\text{BrCl}) = x = 3.58 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$p(\text{Cl}_2) = p_0(\text{Cl}_2) - \frac{x}{2} = \left(4.73 \cdot 10^4 - \frac{3.58 \cdot 10^4}{2}\right) \text{ Pa} = 2.94 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

AUFGABE 8

- a) Für Silber wird Salpetersäure HNO_3 benötigt, welches auch für Zink genügt.
b)



- c) Beachte, dass die in der Aufgabenstellung gegebenen Standardpotentiale Reduktionspotentiale sind. Da Zink oxidiert wird, muss man für Zink das Oxidationspotential (= negatives Reduktionspotential) verwenden.

$$\Delta E = E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = +0.7991 \text{ V} - (-0.7628 \text{ V}) = 1.5619 \text{ V}$$

- d) Über die Nernst'sche Gleichung erhält man

$$\begin{aligned}
 E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) &= E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{1}{c(\text{Ag}^+)} \right) = 0.7791 \text{ V} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \cdot 96485 \text{ coul mol}^{-1}} \\
 &= 0.7400 \text{ V}
 \end{aligned}$$

- e) Man verwendet wiederum die Nernst'sche Gleichung:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Ag}^+)} \right)$$

$$\frac{(\Delta E^0 - \Delta E) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} = \ln \left(\frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Ag}^+)} \right)$$

$$c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{Ag}^+) \cdot \exp \left(\frac{(\Delta E^0 - \Delta E) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \right)$$

$$= 0.1 \text{ mol l}^{-1} \cdot \exp \left(\frac{(1.5619 - 1.4938) \text{ V} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ coul mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \right) = 2.0 \text{ mol l}^{-1}$$

- f) Wenn die Reaktion im Gleichgewicht ist, gilt $\Delta E = 0$. Sei x die Verringerung der Konzentration der Silberionen durch Abscheidung:

$$0 = \Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Ag}^+)} \right) = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_0(\text{Zn}^{2+}) + \frac{x}{2}}{c_0(\text{Ag}^+) - x} \right)$$

$$\frac{\Delta E^0 \cdot z \cdot F}{R \cdot T} = \ln \left(\frac{c_0(\text{Zn}^{2+}) + \frac{x}{2}}{c_0(\text{Ag}^+) - x} \right)$$

$$\underbrace{\exp \left(\frac{\Delta E^0 \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \right)}_{=A} = \frac{c_0(\text{Zn}^{2+}) + \frac{x}{2}}{c_0(\text{Ag}^+) - x}$$

$$c_0(\text{Ag}^+) \cdot A - c_0(\text{Zn}^{2+}) = \frac{x}{2} + x \cdot A$$

$$x = \frac{c_0(\text{Ag}^+) \cdot A - c_0(\text{Zn}^{2+})}{\frac{1}{2} + A} \stackrel{A \gg 0}{\approx} c_0(\text{Ag}^+)$$

Da A sehr viel grösser als 0 ist, fällt praktisch alles Silber aus. Damit ist die Menge m_{Ag} an Silber

$$m_{\text{Ag}} = x \cdot V \cdot M(\text{Ag}) = 0.1 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.1 \text{ l} \cdot 107.87 \text{ g mol}^{-1} = 1.08 \text{ g}$$

Die geflossene Menge Strom C ist

$$C = n_{\text{Ag}} \cdot F = x \cdot V \cdot F = 0.1 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.1 \text{ l} \cdot 96485 \text{ coul mol}^{-1} = 9.65 \cdot 10^2 \text{ coul}$$

Da zu Beginn $\Delta E = 1.4938 \text{ V}$ gilt ist es eine freiwillige Reaktion.

g)

$$\Delta_R G = -\Delta E \cdot z \cdot F = -1.4938 \text{ V} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ coul mol}^{-1} = -2.8826 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

Damit ist die elektrische Arbeit W_{el}

$$W_{\text{el}} = -\Delta_R G \cdot n_{\text{el}} = -(-2.8826 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} \cdot 0.01 \text{ mol}) = 2.88 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} = 2.88 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- h) Wiederum braucht man die Nernst-Gleichung (Herleitung gleich wie bei e)):

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Ag}^+)} \right)$$

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot \exp \left(\frac{(\Delta E - \Delta E^0) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \right)$$

$$= 2 \text{ mol l}^{-1} \cdot \exp \left(\frac{(1.2655 - 1.5619) \text{ V} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ coul mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \right) = 1.9 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$$

Da 0.01 mol Chloridionen zur Fällung von 0.01 mol Silberionen benötigt werden ist Konzentration von Chloridionen $c(\text{Cl}^-)$ ist gegeben durch

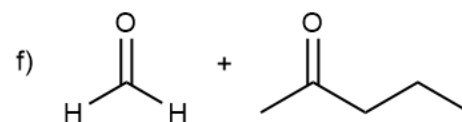
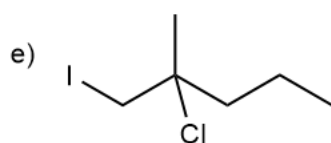
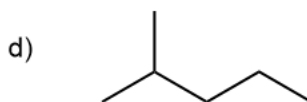
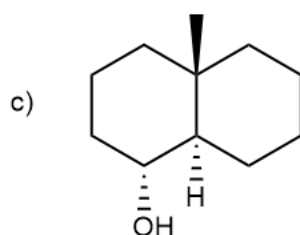
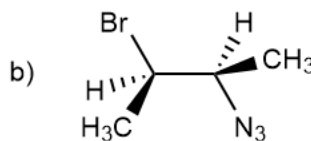
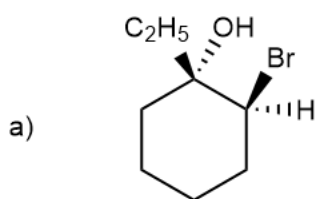
$$c(\text{Cl}^-) = \frac{0.1 \text{ mol} - 0.01 \text{ mol}}{0.1 \text{ l}} = 0.9 \text{ mol l}^{-1}$$

Damit ist das Löslichkeitsprodukt L

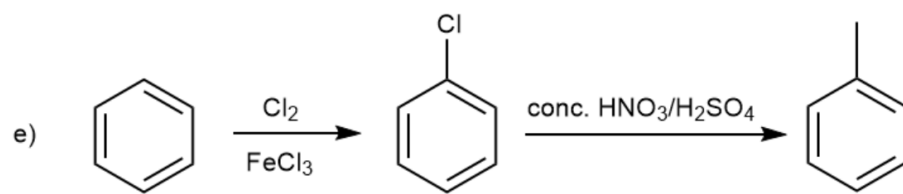
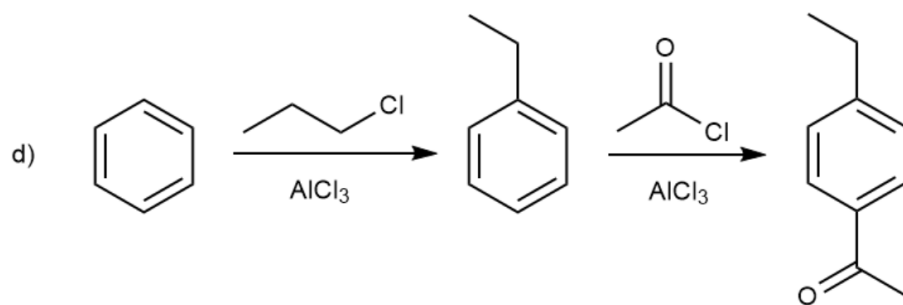
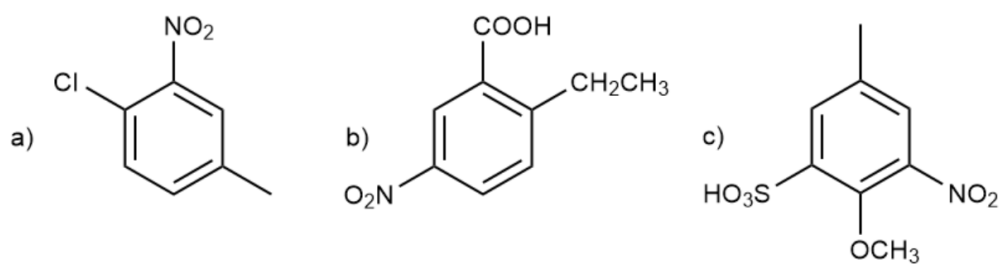
$$L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1.9 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.9 \text{ mol l}^{-1} = 1.7 \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

AUFGABE 9

1.



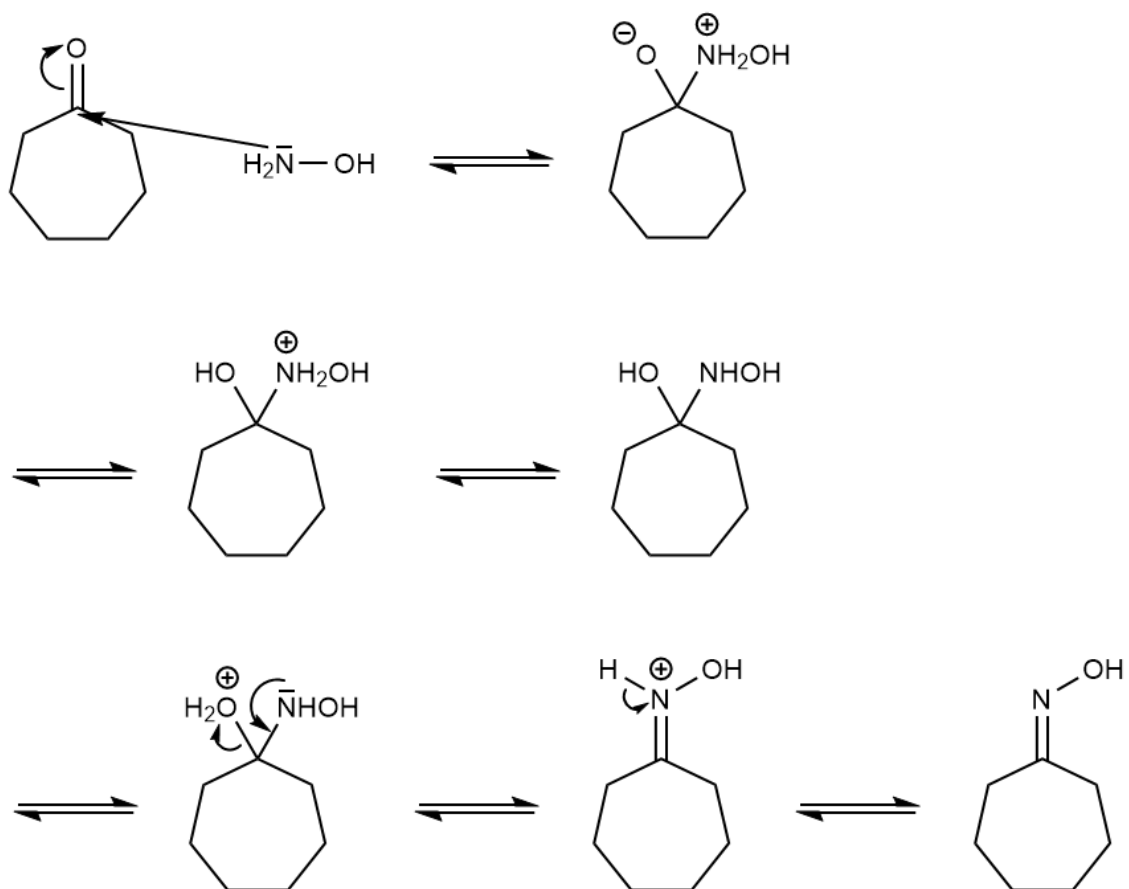
2.



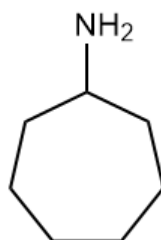
3. a) Mit NaBH_4 oder LiAlH_4
b) Mit $\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$ und ZnCl_2
c) Mit BrMgEt oder $\text{LiEt/H}_2\text{O}$
d) Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ und Säure

AUFGABE 10

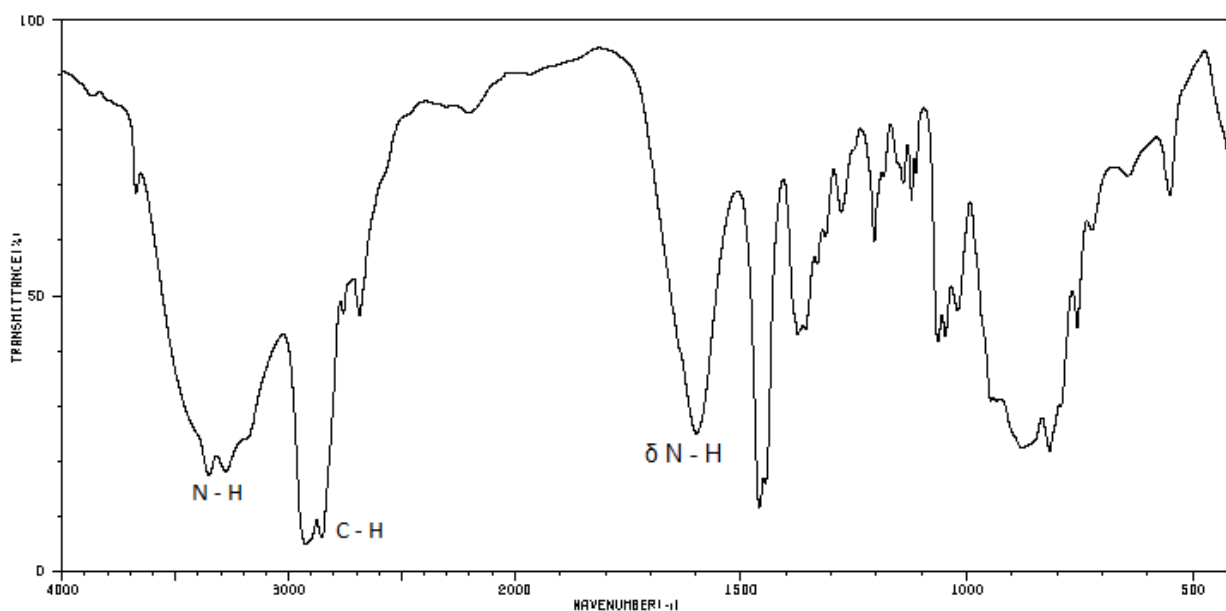
a)



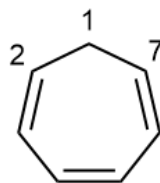
b) Das Produkt A ist



Mögliche Antworten im IR-Spektrum sind unten eingezeichnet:



c) Das Produkt **B** ist



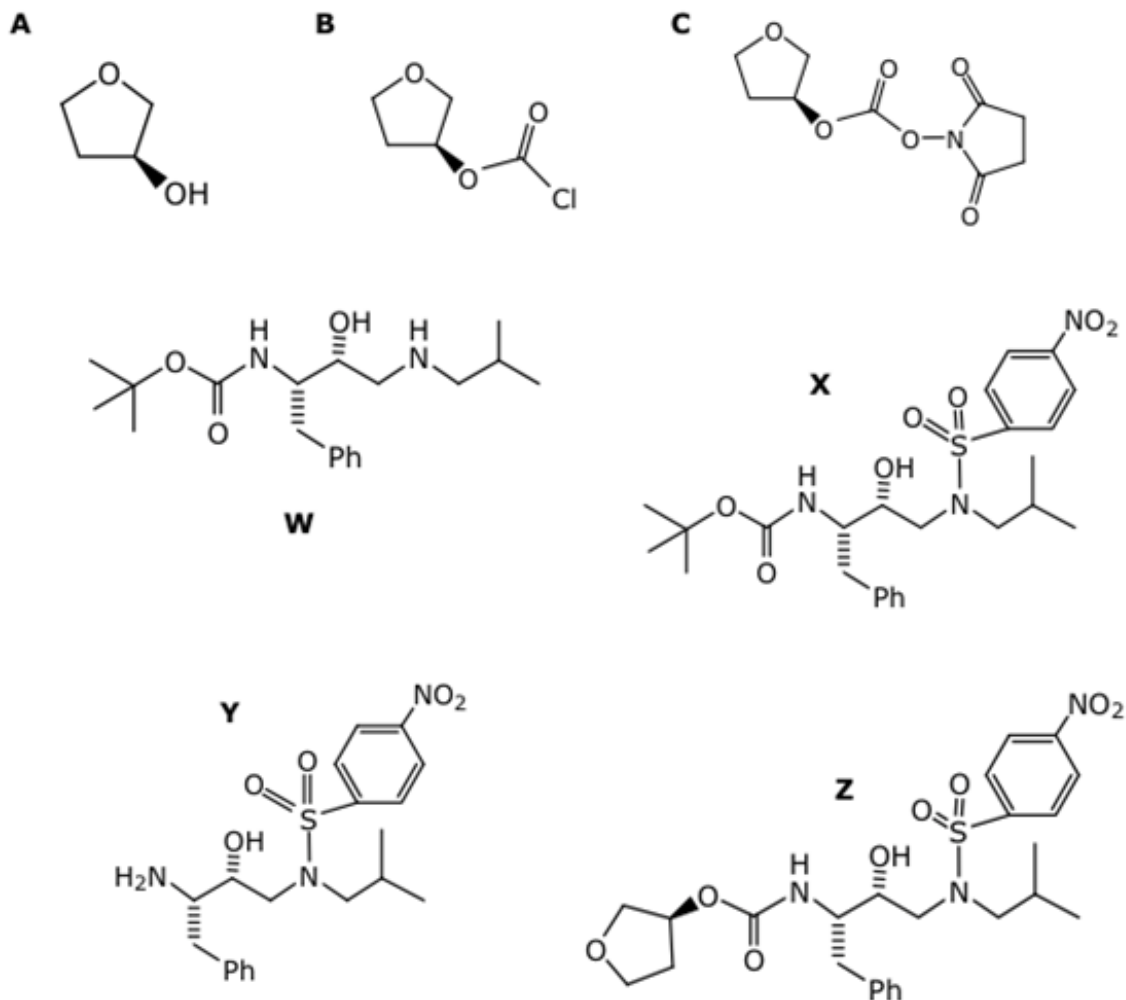
Das Signal bei $\delta = 2.2$ kommt von $\text{C}(1)\text{H}_2$, das Signal bei $\delta = 5.3$ kommt von $\text{C}(2)\text{H}$ und $\text{C}(6)\text{H}$. Die anderen Signale können aus dem gegebenen NMR-Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden.

d) Die Synthese ist gelungen:

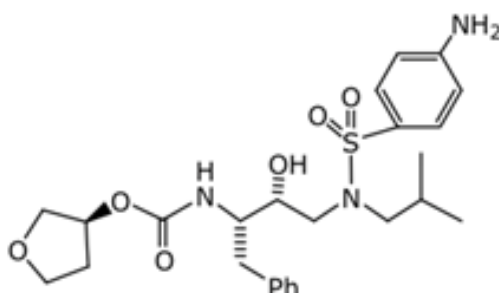
- Die Carbonylgruppe sieht man im ^{13}C -NMR Spektrum bei 210 ppm und im IR bei $\approx 1700\text{ cm}^{-1}$
- Im ^{13}C -NMR Spektrum erscheinen die erwarteten 5 Signale für die 5 nicht äquivalenten H-Atome.
- Die N-CH_3 Gruppe erscheint bei 68 ppm.

AUFGABE 11

a)



b) Amprenavir:



c) Die erste Reaktion zur Bildung von **A** ist eine Hydroborierung mit oxidativer Aufarbeitung. Die Reaktion von **A** mit Phosgen zu **B** ist eine nukleophile Substitution.

d) Es ist eine Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe.

4.3.2 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2015

AUFGABE 1

- a) Blut, welches reich an O₂ ist, ist arm an CO₂. Dementsprechend ist es weniger sauer und hat den höheren pH-Wert von 7.40. Umgekehrt hat das Blut, welches arm an O₂ ist, den tieferen pH-Wert von 7.37.
- b) Gleichung (4) kann ausgedrückt werden durch (2) + (3), dementsprechend gilt für die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten

$$K_4 = K_2 \cdot K_3 \Rightarrow K_4 = K_2 \cdot 10^{-\text{p}K_s} = 4.68 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3.77} \text{ mol l}^{-1} = 7.95 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

c)

$$K_4 = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2(\text{aq}))}$$

$$\Rightarrow c(\text{CO}_2(\text{aq})) = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{K_4} = \frac{10^{-7.40} \cdot 24 \cdot 10^{-3}}{7.95 \cdot 10^{-7}} \text{ mol l}^{-1} = 1.20 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

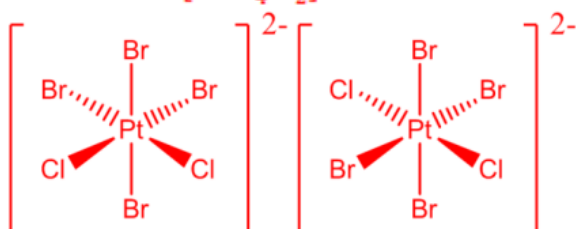
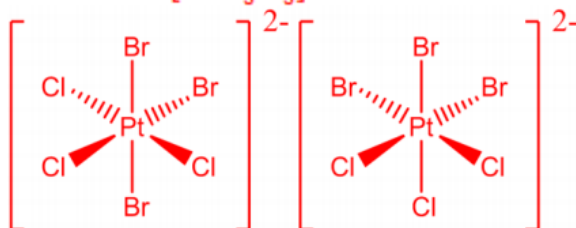
d) Unter Verwendung des Henryschen Gesetzes hat man

$$K_H = \frac{c(\text{CO}_2(\text{aq}))}{p(\text{CO}_2)}$$

$$\Rightarrow p(\text{CO}_2) = \frac{c(\text{CO}_2(\text{aq}))}{K_H} = \frac{1.20 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}}{3.40 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}} = 3.53 \cdot 10^{-2} \text{ atm} = 0.0358 \text{ bar}$$

AUFGABE 2

a) Die Namen sind hier angegeben, aber nicht notwendig.

Cis and trans $[\text{PtBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$:Cis and trans $[\text{PtBr}_2\text{Cl}_4]^{2-}$:Mer and fac $[\text{PtBr}_3\text{Cl}_3]^{2-}$:

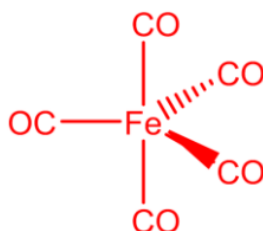
b) Keine der Verbindungen ist chiral.

- c) Die Oxidationszahl von Bromionen ist -1 und die aller Oxidationszahlen entspricht der Ladung des Komplexes. Entsprechend ist die Oxidationszahl von Platin in $[\text{PtBr}_6]^{2-}$
 $(-2) - 6 \cdot (-1) = (+4)$.
 Die Elektronenkonfiguration von Pt^{+IV} ist $5d^6 6s^0 6p^0$.

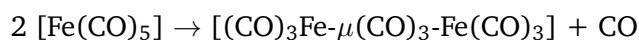
- d) Die Anzahl Elektronen in den $(n-1)d$, ns und np Orbitalen ist

$$N = (5 + 1 + 3) \cdot 2 = 18$$

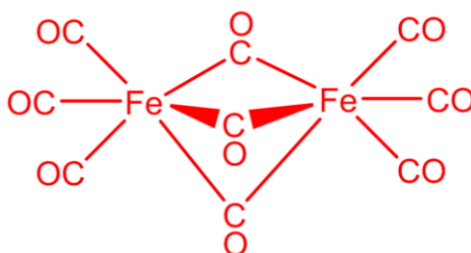
- e) Das Platinkation Pt^{+IV} hat 6 d-Elektronen. Dazu kommen jeweils 2 Elektronen von den Bromidliganden. Dies ergibt zusammen $6 + 2 \cdot 6 = 18$ Elektronen, der Komplex erfüllt die 18-Elektronenregel.
- f) Da CO ungeladen ist, hat Fe im Komplex die Oxidationszahl 0. Die Anzahl d-Elektronen von Fe^0 beträgt 8. Um die 18-Elektronenregel zu erfüllen werden 10 weitere Elektronen gebraucht. Da ein CO-Ligand 2 Elektronen einbringt, werden $n = 10/2 = 5$ CO-Liganden benötigt.
- g) Nach dem VSEPR-Modell hat man für einen MA_5 -Komplex eine trigonale Bipyramide.



- h)



- i)



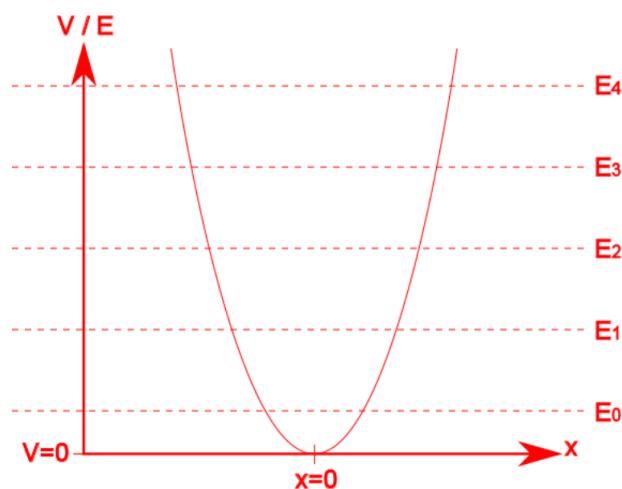
AUFGABE 3

- a)
- b) Das unterste Energielevel E_0 hat man für $n = 0$

$$n = 0 \Rightarrow E_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

- c) Die benötigte Energie für den Übergang $(n+1) \rightarrow n$ ist

$$E_{n+1} - E_n = h\nu$$



Dementsprechend ist das experimentell bestimmte ν auch die Frequenz des absorbierten Photons. Damit hat man für die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m}}{1.6781013 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}} = 1.787 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 1.787 \cdot 10^4 \text{ nm}$$

und für die Wellenzahl

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1.787 \cdot 10^{-5} \text{ m}} = 5.597 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} = 5.597 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

d)

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu \cdot n}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left(\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)\right)^n = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \end{aligned}$$

e) Die Wahrscheinlichkeit, dass Cl_2 sich nicht im Grundzustand befindet, berechnet sich durch 1 minus der Wahrscheinlichkeit p_0 , dass sich Cl_2 im Grundzustand befindet.

$$\begin{aligned} p_{n \neq 0} &= 1 - p_0 = 1 - \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{Q} = 1 - \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) = 0.0523 \\ &= 5.23\% \end{aligned}$$

AUFGABE 4

- a) Man zählt, wie viele Mal die jeweilige Atomsorte in der Einheitszelle vorkommt. Dabei muss man beachten, dass ein Atom auf einer Fläche von 2 Einheitszellen, ein Atom auf einer Kante von 4 Einheitszellen und ein Atom auf einer Ecke von 8 Einheitszellen geteilt wird.

$$\text{Rot: } n_{\text{rot}} = 2 \cdot 1 + 2 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{4} = 6$$

$$\text{Blau: } n_{\text{blau}} = 1 \cdot 1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$$

$$\text{Grün: } n_{\text{grün}} = 2 \cdot 1 + 8 \cdot \frac{1}{4} = 4$$

Aufgrund der Verhältnisse können die roten Atome dem Sauerstoff, die blauen Atome dem Palladium und die grünen Atome dem Barium zugeordnet werden.

- b) Aufgrund der 90° Winkel und unterschiedlichen Kantenlängen hat man ein orthorhombisches Kristallsystem. Es ist eine *innenzentrierte* bzw. *raumzentrierte* Kristallstruktur, da die asymmetrische Grundeinheit Ba_2PdO_3 in der Einheitszelle doppelt vorkommt.
- c) Man berechnet zunächst die Masse und dann das Volumen einer Einheitszelle. Die Anzahl vorhandener Atome wurde schon in a) berechnet.

$$m = 4 \cdot m(\text{Ba}) + 2 \cdot m(\text{Pd}) + 6 \cdot m(\text{O}) = (4 \cdot 137.33 + 2 \cdot 106.42 + 6 \cdot 16.00) \cdot 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ = 1.425 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$$

$$V = a \cdot b \cdot c = 13.335 \cdot 4.08 \cdot 3.8362 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 = 2.09 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

Damit ergibt sich eine Dichte ρ von

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.425 \cdot 10^{-24} \text{ kg}}{2.09 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3} = 6.83 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} = 6.83 \text{ g cm}^{-3}$$

- d) Zunächst muss man bestimmen, was die Summenformel in der Einheitszelle ist. Dazu betrachtet dazu man am besten entweder Eisen oder Bismut, wobei Eisen ein bisschen schneller geht. Beachte, dass im vorliegenden hexagonalen Kristallsystem ein Atom auf der c -Kante von 3 oder 6 Einheitszellen geteilt wird.

$$n_{\text{Fe}} = 4 \cdot 1 + 4 \cdot \frac{1}{3} + 4 \cdot \frac{1}{6} = 6$$

Damit erhält man Summenformel für die Einheitszelle $\text{Bi}_6\text{Fe}_6\text{O}_{18}$. Damit sind Masse und Volumen der Einheitszelle gegeben durch

$$m = 6 \cdot m(\text{Bi}) + 6 \cdot m(\text{Fe}) + 18 \cdot m(\text{O}) = (6 \cdot 208.98 + 6 \cdot 55.85 + 18 \cdot 16.00) \cdot 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ = 3.117 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$$

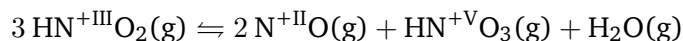
$$V = a \cdot (b \cdot \sin(120^\circ)) \cdot c = 5.5877 \cdot 5.5877 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 13.867 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 = 3.750 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

Damit ergibt sich eine Dichte ρ von

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{3.117 \cdot 10^{-24} \text{ kg}}{3.750 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3} = 8.31 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} = 8.31 \text{ g cm}^{-3}$$

AUFGABE 5

a)



H hat immer +1, O immer -2.

Es ist eine Disproportionierungsreaktion.

HNO_2 ist gewinkelt und HNO_3 trigonal planar

b)

- Zu den Edukten
- $\Delta_r H^\circ = 45.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, endotherm, zu den Produkten
- Zu den Produkten
- Zu den Produkten

c)

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NO}) + \Delta_f H^\circ(\text{HNO}_3) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{HNO}_2)$$

$$\Delta_r H^\circ = 45400 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot S^\circ(\text{NO}) + S^\circ(\text{HNO}_3) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 3 \cdot S^\circ(\text{HNO}_2)$$

$$\Delta_r S^\circ = 115 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$K^\dagger = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ}{R \cdot T}\right)$$

$$K^\dagger(298.15 \text{ K}) = 1.13 \cdot 10^{-2}$$

$$K^\dagger(500 \text{ K}) = 18.4$$

d) $\Delta_r H^\circ = -2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NO}) = -182.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

Die Reaktionsenthalpie ist sehr stark exotherm. Da gleich viele Gasteilchen auf beiden Seiten der Gleichung sind, können wir annehmen, dass die Entropieänderung klein ist, entsprechend ist die Reaktion stark exergon. Dies bedeutet dass HNO_2 nicht stabil ist, da NO auf der rechten Seite von (1) immer weiter abgebaut wird und das Gleichgewicht deshalb nach rechts verschoben wird.

e) $p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \leftrightarrow V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p}$

$$V = \frac{6 \text{ g} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{30 \text{ g mol}^{-1} \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0.0050 \text{ m}^3 = 5.0 \text{ l}$$

f) Die ausgetauschte Wärme q entspricht der ausgetauschten Enthalpie

$$q = P \cdot t = 100 \text{ J}$$

Es gilt: $dp = 0$. Integration von $dH = dU + p \cdot dV$ ergibt

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$\leftrightarrow q = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$\leftrightarrow q = \Delta U + n \cdot R \cdot \Delta T \leftrightarrow \Delta U = q - n \cdot R \cdot \Delta T$$

$$dq = n \cdot C_p(\text{NO}) \cdot dT \rightarrow \Delta T = \frac{q}{n \cdot C_p(\text{NO})}$$

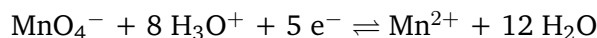
$$\rightarrow \Delta U = q - \frac{R \cdot q}{C_p} = q \cdot \left(1 - \frac{R}{C_p(\text{NO})}\right) = 72 \text{ J}$$

AUFGABE 6

- a) Die gemessene Spannung
- U
- ist

$$U = E_A - E_B = 0.573 \text{ V}$$

Die Halbzellenreaktion ist



Das Potential E_A der Lösung A kann mit der Nernstgleichung berechnet werden.

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln(Q) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{5 \cdot F} \ln\left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right) \\ &= 1.491 \text{ V} + \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{5 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln\left(\frac{0.004 \cdot (10^{-4})^8}{0.01}\right) = 1.108 \text{ V} \end{aligned}$$

Damit bekommt man für E_B

$$\Rightarrow E_B = E_A - U = 1.108 \text{ V} - 0.573 \text{ V} = 0.535 \text{ V}$$

- b) Für Halbzelle B kann mit der Nernstgleichung die Konzentration von Silberkationen
- $[\text{Ag}^+]$
- berechnet werden. Die Aktivität von
- Ag(s)
- ist dabei 1.

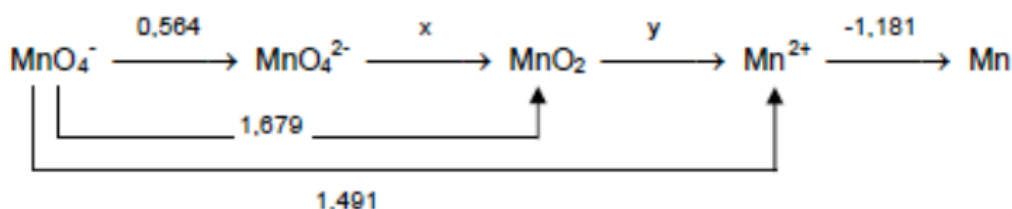
$$E_B = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln(Q) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{[\text{Ag}^+]}\right) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln([\text{Ag}^+])$$

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot (E_B - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}))\right) = \exp\frac{96485 \text{ C mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \cdot (0.535 - 0.800) \text{ mol l}^{-1} \\ &= 3.30 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

Das Löslichkeitsprodukt von Silberchromat ist gegeben durch

$$\Rightarrow K_L = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (3.30 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1})^2 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} = 0.869 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$$

- c) Das Latimerdiagramm für Mangan ist



Unter Verwendung von $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$ und den Oxidationszahlen $\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$, $\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$, $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ und Mn^{2+} bekommt man

$$\Delta_r G^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = \Delta_r G^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) + \Delta_r G^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)$$

$$\Leftrightarrow 3 \cdot E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) + 2 \cdot E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) &= \frac{3 \cdot E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})}{2} = \frac{3 \cdot 1.679 \text{ V} - 0.564 \text{ V}}{2} \\ &= 2.237 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = \Delta_r G^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \Delta_r G^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$$

$$\Leftrightarrow 5 \cdot E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 3 \cdot E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + 2 \cdot E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$$

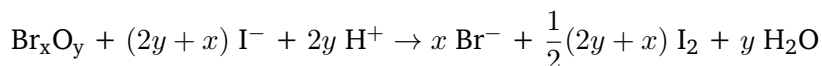
$$\begin{aligned} \Rightarrow E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) &= \frac{5 \cdot E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - 3 \cdot E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)}{2} = \frac{5 \cdot 1.491 \text{ V} - 3 \cdot 1.679 \text{ V}}{2} \\ &= 1.209 \text{ V} \end{aligned}$$

AUFGABE 7

- a) Da Sauerstoff in einem Oxid immer Oxidationszahl -2 hat und die Summe 0 (ungeladenes Oxid) sein muss, bekommt man

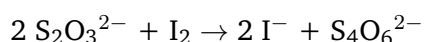
$$0 = \text{Ox}_{\text{Br}} \cdot x + (-2) \cdot y \Rightarrow \text{Ox}_{\text{Br}} = \frac{2y}{x}$$

- b) Durch ausgleichen erhält man

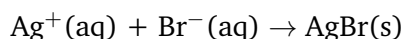


$$c = 2y, d = x, e = \frac{1}{2}(2y + x) \text{ und } f = y.$$

- c) Für die Titrationsreaktion mit Thiosulfat bekommt man



Die Reaktionsgleichung für die potentiometrische Titration ist

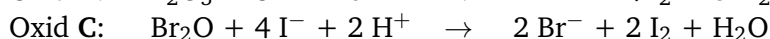
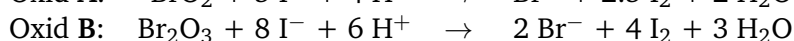
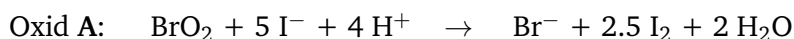


- d) Die verbrauchte Menge an Iodidionen $2y + x$ ist gegeben durch

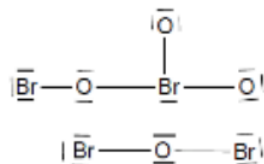
$n(\text{I}^-) = 2 \cdot n(\text{I}_2) = V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ und die freigesetzte Menge an Bromidionen x ist gegeben durch $n(\text{Br}^-) = V(\text{AgNO}_3) \cdot c(\text{AgNO}_3)$. Damit hat man

Oxid	$n(\text{I}^-)$ [mmol]	$x = n(\text{Br}^-)$ [mmol]	$y = (n(\text{I}^-) - x)/2$	y/x	Formel
A	0.67	0.134	0.268	2	BrO_2
B	1.15	0.288	0.431	1.5	Br_2O_3
C	0.568	0.284	0.142	0.5	Br_2O

- e)



- f)



entspricht einem Brombromat

entspricht einem Bromhypobromit

AUFGABE 8

- a) Die Geschwindigkeitsgesetze sind

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{O}_2]$$

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{HO}_3^*]$$

$$v_3 = k_3 \cdot [\text{HO}_3^*] \cdot [\text{N}_2]$$

- b) Die stöchiometrischen Koeffizienten von $[\text{HO}_3^*]$ in den drei Elementarreaktionen sind $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = -1$ und $\nu_3 = -1$. Damit hat man

$$\frac{d[\text{HO}_3^*]}{dt} = \nu_1 \cdot v_1 + \nu_2 \cdot v_2 + \nu_3 \cdot v_3 = k_1 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{O}_2] - k_2 \cdot [\text{HO}_3^*] - k_3 \cdot [\text{HO}_3^*] \cdot [\text{N}_2]$$

- c) Gleichsetzen mit 0 ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO}_3^*]}{dt} &= k_1 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{O}_2] - k_2 \cdot [\text{HO}_3^*] - k_3 \cdot [\text{HO}_3^*] \cdot [\text{N}_2] = 0 \\ \Leftrightarrow k_1 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{O}_2] &= [\text{HO}_3^*] \cdot (k_2 + k_3 \cdot [\text{N}_2]) \\ \Rightarrow [\text{HO}_3^*] &= \frac{k_1 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{O}_2]}{k_2 + k_3 \cdot [\text{N}_2]} \end{aligned}$$

- d) Man bekommt durch Einsetzen

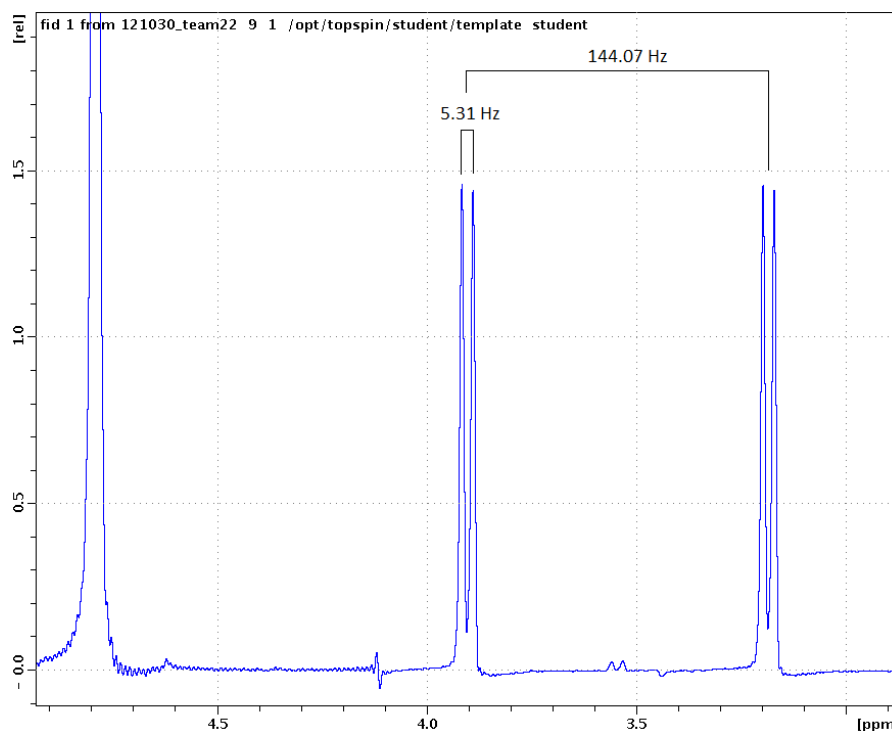
$$v_3 = k_3 \cdot [\text{HO}_3^*] \cdot [\text{N}_2] = k_3 \frac{k_1 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{N}_2]}{k_2 + k_3 \cdot [\text{N}_2]}$$

- e) Man verwendet $k_3 \gg k_2 \cdot [\text{N}_2]$ und bekommt

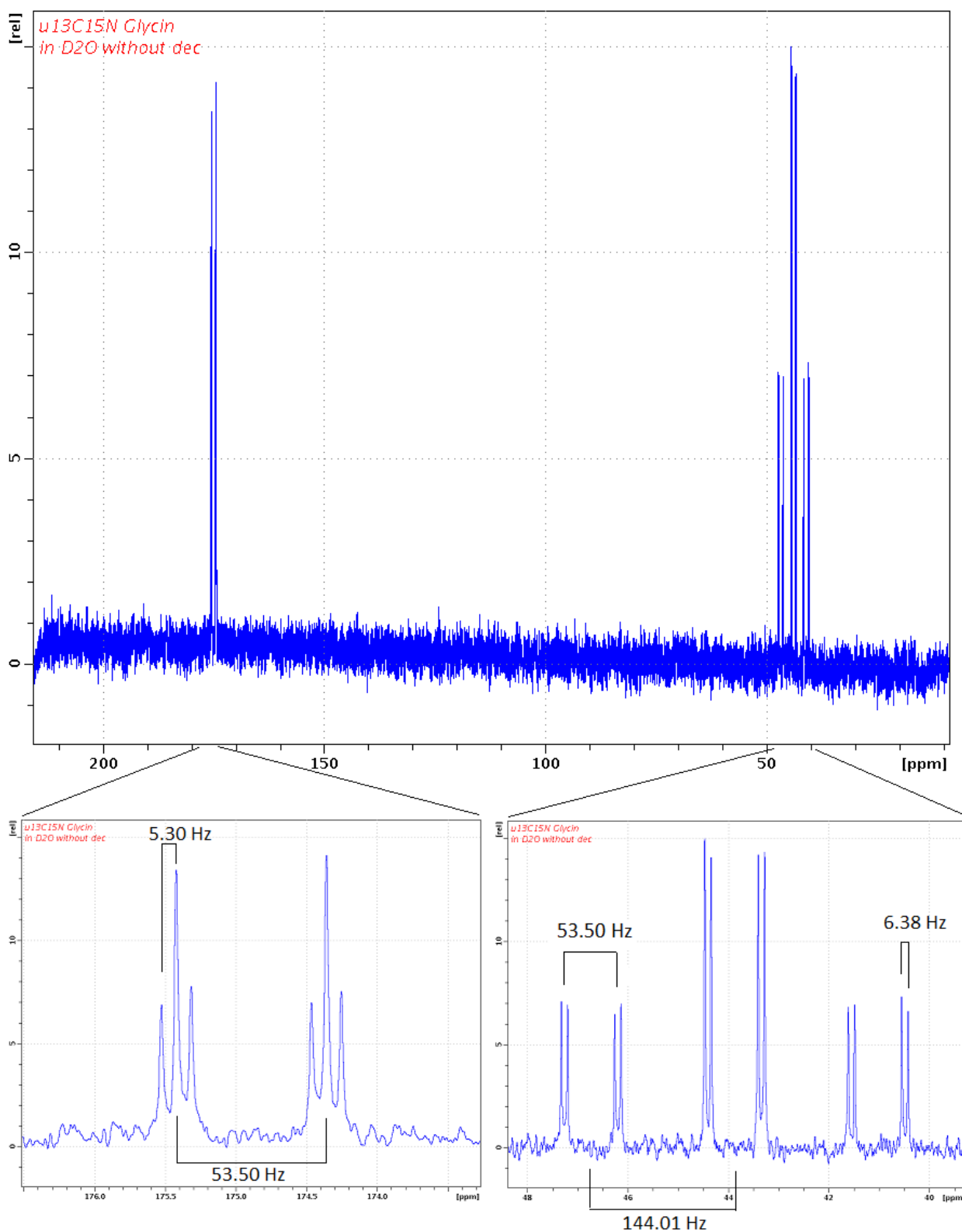
$$v_3 = k_3 \frac{k_1 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{N}_2]}{k_2 + k_3 \cdot [\text{N}_2]} \approx k_3 \frac{k_1 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{N}_2]}{k_3 \cdot [\text{N}_2]} = k_1 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{O}_2]$$

AUFGABE 9

- Das Signal bei 3.8 ppm gehört zum C_α , das Signal bei 1.5 ppm zur CH_3 Gruppe. Die Integrale 1 : 3 passen und die Verschiebung von 3.8 ppm passt zu einem CH neben einem Heteroatom.
- Man sähe für das Signal bei 3.8 ppm ein Quartet aufgrund der benachbarten CH_3 Gruppe und für das Signal bei 1.5 ppm ein Dublet aufgrund der benachbarten CH Gruppe.
- Nur aufgrund der Strukturformel würde man 4 Signale erwarten. Einerseits liegen Aminosäuren als Zwitterionen vor, deshalb sollte man das H der Säuregruppe nicht sehen. Andererseits werden in D_2O austauschbaren H-Atome durch Deuteriumatome ersetzt, weshalb man auch die H der Aminogruppe nicht sieht.
- Es ist ein Dublet von einem Dublet. Die erste grosse Aufspaltung kommt vom C_α , die zweite kleine Aufspaltung kommt vom $\text{C}_{\text{Carbonyl}}$. Diese Ordnung kommt aufgrund des Abstandes von einer bzw. zwei Bindungen zustande.
- Die Kopplungskonstanten werden bestimmt durch $\Delta[\delta] \cdot 200 \text{ MHz}$ und man bekommt (siehe Spektrum auf der nächsten Seite)



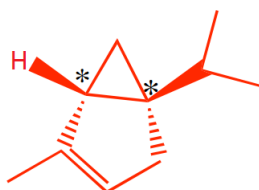
- f) Aufgrund der typischen chemischen Verschiebungen kann man 175 ppm $\rightarrow$ C_{Carbonyl} und 44 ppm $\rightarrow$ C _{α} zuweisen.
- g) Man kann wieder mit $\Delta[\delta] \cdot 50$ MHz die Kopplungskonstanten bestimmen.
C_{Carbonyl} bei 175 ppm: Man sieht das Triplet des CH₂ mit einer Kopplungskonstanten von 5.3 Hz, diese Kopplung wurde schon im ¹H-NMR gefunden. Deshalb muss die zweite sichtbare Kopplung (das Dublet) durch die C _{α} -C_{Carbonyl} Bindung zustande kommen.
C _{α} bei 44 ppm: Man sieht das Triplet des CH₂ mit einer Kopplungskonstanten von 144 Hz und das Dublet der C _{α} -C_{Carbonyl} Bindung mit einer Kopplungskonstanten von 53.9 Hz. Deshalb muss die dritte sichtbare Kopplung (das kleine Dublet) durch die C _{α} -N Bindung zustande kommen.



AUFGABE 10

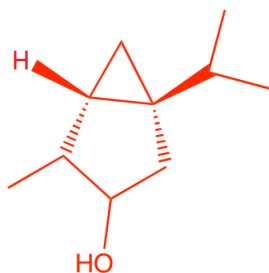
Die Summenformel von Thujen ergibt drei Doppelbindungsäquivalente. Bei der Reaktion mit Kaliumpermanganat wird die Doppelbindung dihydroxiliert. Da ein Äquivalent reagiert, ist eine Doppelbindung vorhanden. Die anderen Doppelbindungsäquivalente entsprechen zwei Ringen. Die chemische Verschiebung im NMR bedeutet, dass die Hydroborierung einen sekundären Alkohol ergibt.

a)



Thujen

b)

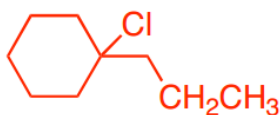


Thujylalkohol

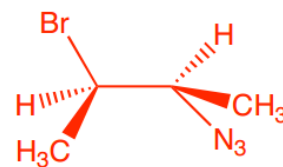
AUFGABE 11

11.1

a)

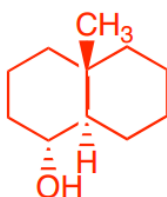


b)



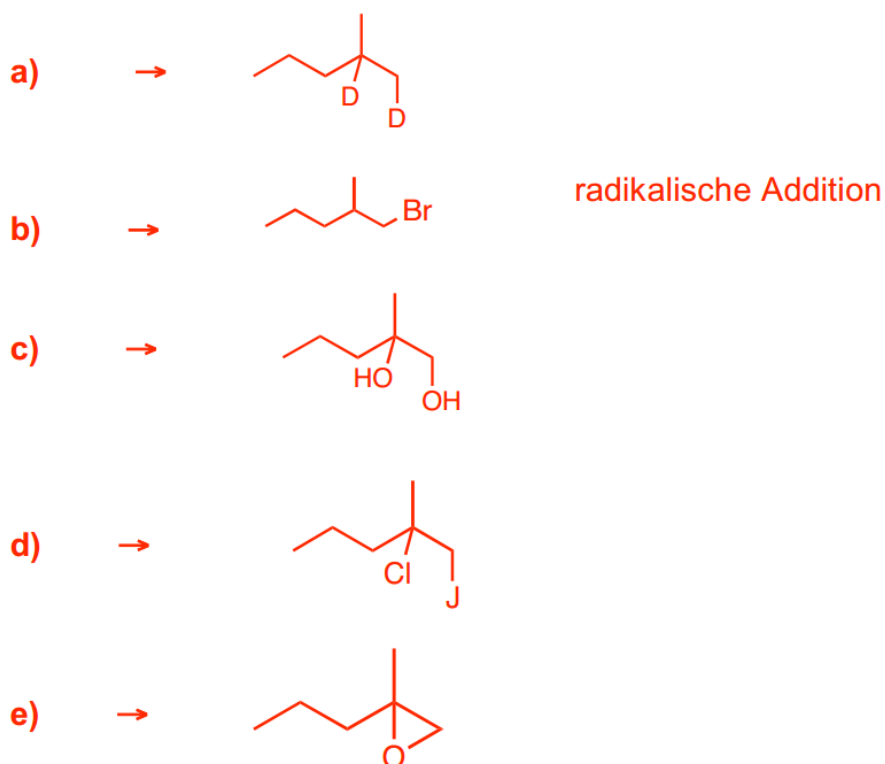
und Enantiomeres

c)

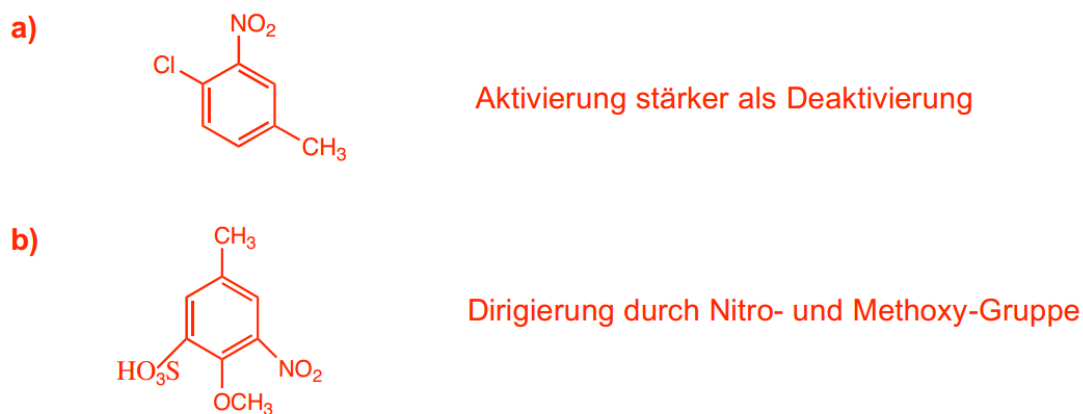


anti-Markownikow und syn Addition

11.2



11.3



11.4

- a) Mit NaN_3 ($\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion)
- b) Es werden zwei $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen benötigt, um die Stereochemie beizubehalten $\rightarrow$ Doppelte Umkehrung. Zunächst verwendet man NaI , dann NaCN .
- c) Mit NaSCH_3 ($\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion)

AUFGABE 12

a) Die CIP-Konfigurationen sind

Verbindung 1: (2*R*, 3*R*)

Verbindung 1: (2*R*, 3*S*)

Verbindung 1: (2*R*, 3*R*)

Verbindung 1: (2*S*, 3*R*)

Verbindung 1: (2*S*, 3*S*)

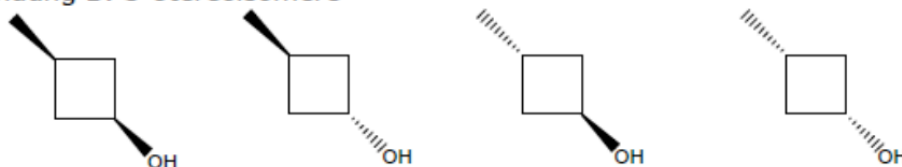
Die Verbindungen 1 und 3 sind gleich und Enantiomere von 5. Verbindungen 2 und 4 sind ebenfalls Enantiomere.

b)

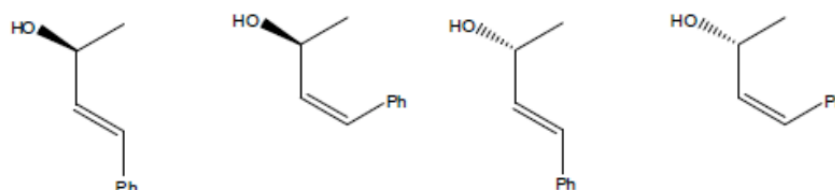
Verbindung A: 3 Stereoisomere



Verbindung B: 3 Stereoisomere

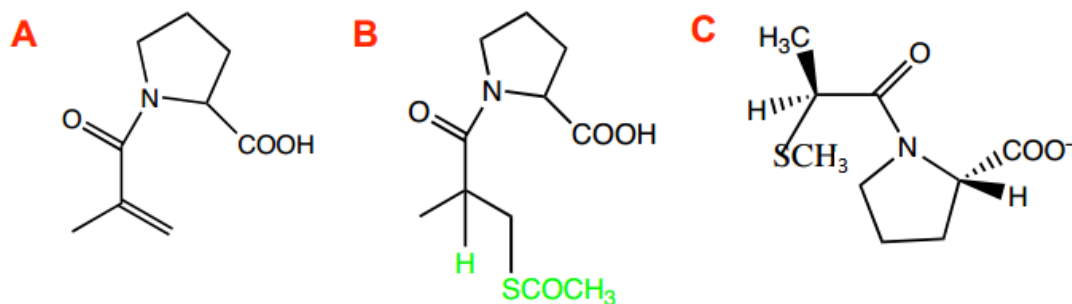


Verbindung C: 4 Stereoisomere



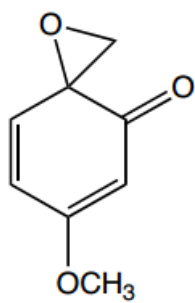
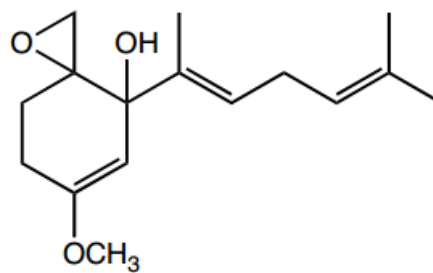
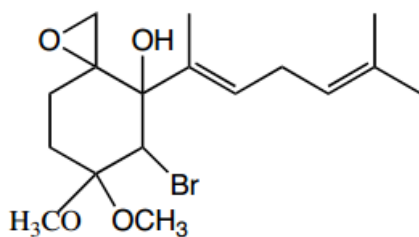
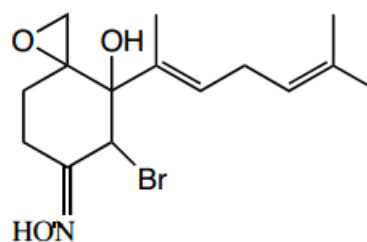
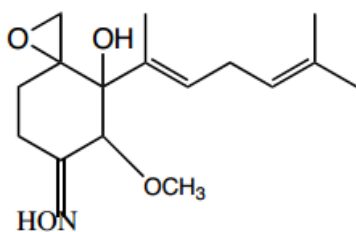
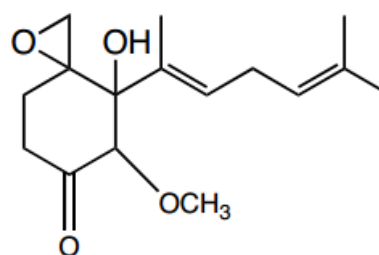
AUFGABE 13

a)



b) Beide chiralen Kohlenstoffatome in D haben die *S*-Konfiguration.

AUFGABE 14

B**D****E****G****H****I**

4.3.3 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2014

PROBLEM 1

- a) HCl dissoziiert vollständig

$$\text{pH} = -\log(c(\text{HCl}) = -\log(0.02)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 1.70$$

- b) Der erste Dissoziation von
- H_2SO_4
- zu
- H^+
- und
- HSO_4^-
- ist vollständig. Der zweite Dissoziation von
- HSO_4^-
- zu
- H^+
- und
- SO_4^{2-}
- jedoch nicht, zudem ist
- HSO_4^-
- eine mittelstarke Base, so dass keine Näherungsformel für die Berechnung der Dissoziation verwendet werden kann.

$$\begin{aligned} \text{pK}_S &= -\log\left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}\right) \\ &= -\log\left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HSO}_4^-})}{[\text{HSO}_4^-]}\right) = -\log\left(\frac{x \cdot (0.02 + x)}{0.02 - x}\right) = 1.92 \end{aligned}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HSO}_4^-} = x = 0.00628 \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HSO}_4^-} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = -\log(0.0200 + 0.00628) = 1.58$$

- c) Da beides starke Säuren sind, können ihre Konzentrationen für die Berechnung des pH Wertes aus der ersten Dissoziation addiert werden. Durch das Mischen wird ausserdem jede Lösung um den Faktor 2 verdünnt.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = (0.0250 + 0.0125) \text{ mol l}^{-1} = 0.0375 \text{ mol l}^{-1}$$

Für die Dissoziation von HSO_4^- gilt wiederum

$$\text{pK}_S = -\log\left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2)}{[\text{HSO}_4^-]}\right) = -\log\left(\frac{x \cdot (0.0375 + x)}{0.025 - x}\right) = 1.92$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 0.00547 \text{ mol l}^{-1}$$

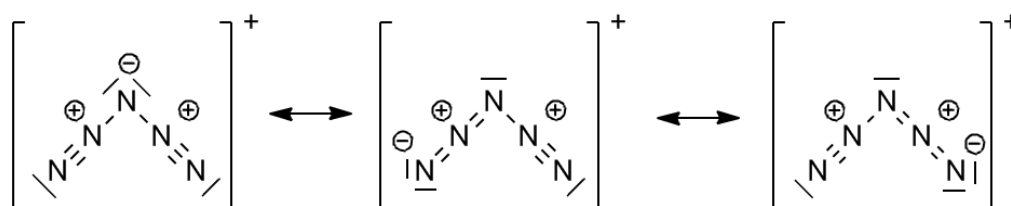
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2) = -\log(0.0375 + 0.00547) = 1.73$$

- d) Die Reihenfolge der Dissoziationen erfolgen nach den Säurestärken der funktionellen Gruppen:

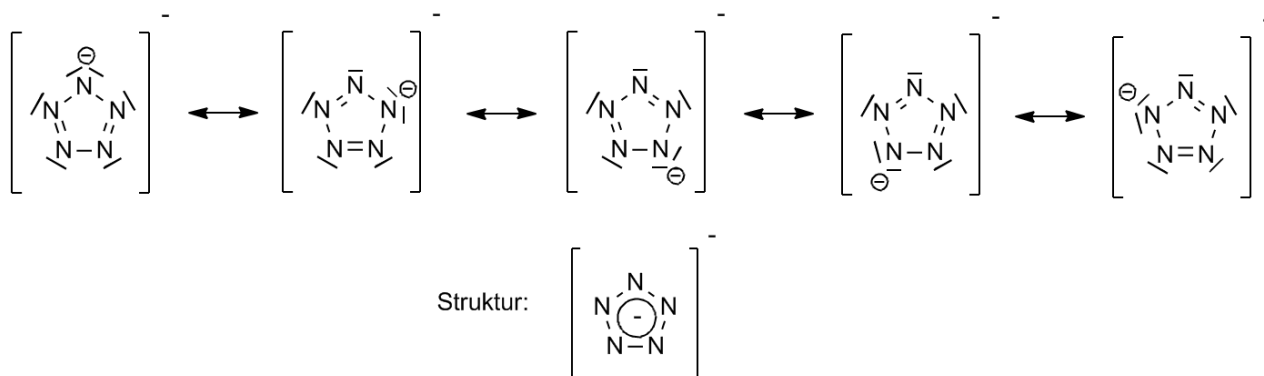
- 1) $\text{R-SO}_3\text{H}$
- 2) $\text{R}'\text{-COOH}$
- 3) $\text{R}''\text{-OH}$

PROBLEM 2

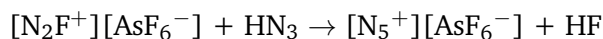
- a) i)



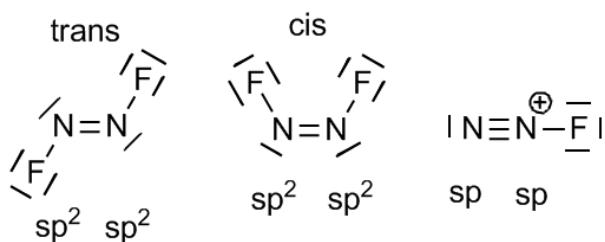
ii)



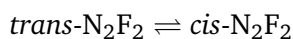
b)



c)



d) Wir betrachten das Gleichgewicht folgender Reaktion



$$K = \frac{[\text{cis-N}_2\text{F}_2]}{[\text{trans-N}_2\text{F}_2]}$$

Mit den Standardbildungsenthalpien und Standardentropien bekommt man für die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie

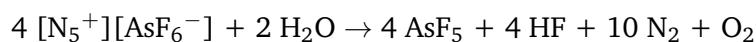
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{cis}) - \Delta_f H^\circ(\text{trans}) = (62.03 - 67.31) \text{ kJ mol}^{-1} = -5.28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = \Delta_f S^\circ(\text{cis}) - \Delta_f S^\circ(\text{trans}) = (266.50 - 262.10) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 4.40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -5.28 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \cdot 4.40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -6.59 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

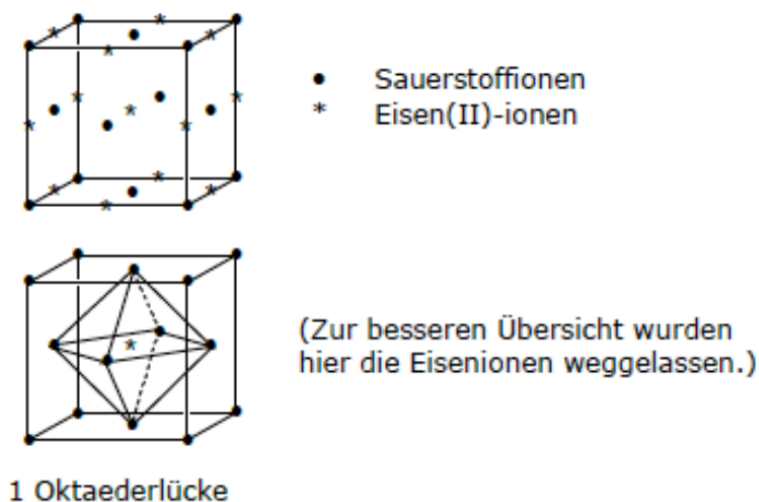
$$\Rightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{6.59 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}\right) = \exp(2.66) = 14.3$$

e)

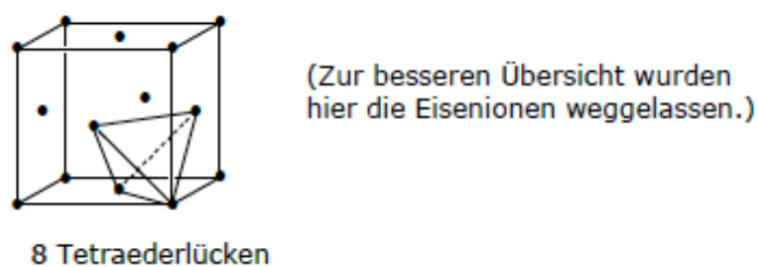


PROBLEM 3

a)



b)



c) In einem kubisch-flächenzentriertem Gitter wie dem NaCl-Typ gibt es 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{EZ}}{a^3} = \frac{M_{EZ}}{N_A \cdot a^3}$$

$$5.71 \text{ g cm}^{-3} = 5.71 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} = \frac{4 \cdot (55.85 \cdot x + 16.00) \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (423.4 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3}$$

$$\Rightarrow x = \frac{5.71 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (423.4 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3 - 4 \cdot 16.00 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{4 \cdot 55.85 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}$$

$$= 0.882$$

d) Stoffmengenbilanz: $u + v = 0.882$

Ladungsbilanz: $2u + 3v = 2$ (die effektive Ladung muss +2 sein)

$$u = 0.882 - v, \quad 2 \cdot (0.882 - v) + 3v = 2$$

$$\Rightarrow v = 0.236, \quad u = 0.646$$

Die Formel ist dementsprechend $\text{Fe(II)}_{0.646}\text{Fe(III)}_{0.236}\text{O}$.

(Mit $x = 0.9$ ergibt sich durch eine analoge Rechnung $u = 0.7$ und $v = 0.2$)

PROBLEM 4

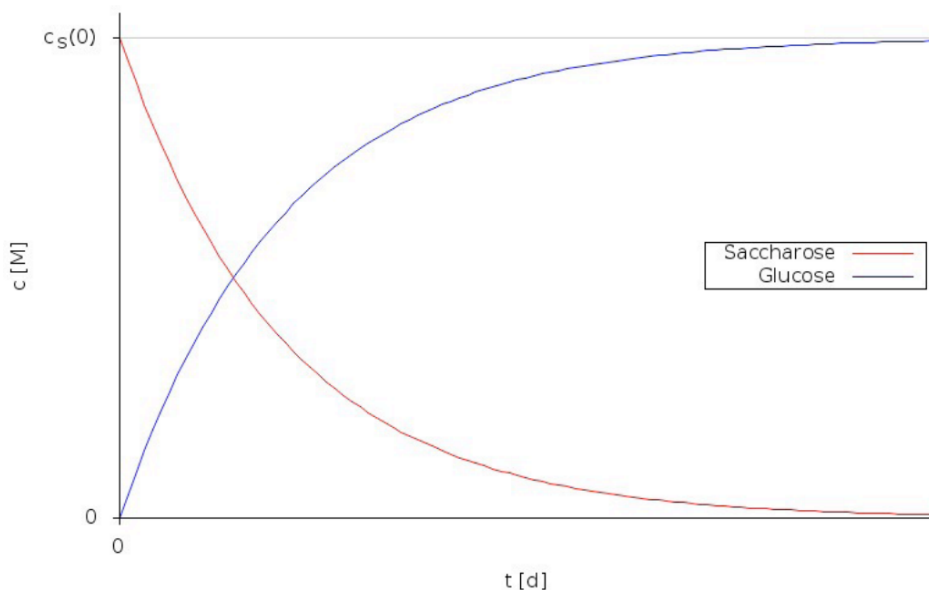
a) Die Reaktion ist 1. Ordnung.

b)

$$\frac{d[\text{Saccharose}]}{dt} = -k \cdot [\text{Saccharose}]$$

oder

$$c_S(t) = c_S(0) \cdot \exp(-k \cdot t)$$



Die graue Linie bei $c_S(0)$ ist nicht notwendig. Die Saccharose-Linie muss bei $c_S(0)$ starten und die Glucose-Linie kann niemals höher als $c_S(0)$ werden.

c) Arrheniusgleichung:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

Unter der Annahme, dass A Temperaturunabhängig ist, kann man für die beiden Temperaturen schreiben

$$k_{T_1} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T_1}\right)$$

$$k_{T_2} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T_2}\right)$$

Division dieser beiden Gleichungen führt zu

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T_1} + \frac{E_A}{R \cdot T_2}\right)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_A &= \ln\left(\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}\right) \cdot R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} = \ln\left(\frac{10.1 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}}{43.8 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}}\right) \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \frac{298.15 \cdot 308.15}{-10} \text{ K} \\ &= 1.12 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow A = k(T_1) \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot T_1}\right) = \frac{10.1 \cdot 10^{-3}}{24 \cdot 60^2} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{1.12 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}\right)$$

$$= 5.03 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} = 4.37 \cdot 10^{17} \text{ d}^{-1}$$

A könnte man auch bei der zweiten Temperatur berechnen.

d)

$$\frac{c_S(\tau)}{c_S(0)} = \exp -k \cdot \tau = 0.846$$

$$\rightarrow k = -\frac{\ln(0.846)}{\tau} = -\frac{\ln(0.846)}{45 \cdot 24 \cdot 60^2 \text{ s}} = 4.30 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} = 3.72 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$$

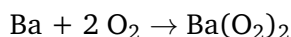
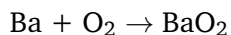
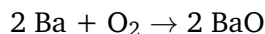
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \leftrightarrow T = -\frac{E_A}{R \cdot \ln\left(\frac{k}{A}\right)}$$

$$\Rightarrow T = -\frac{1.12 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{4.30 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}}{5.03 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}}\right)} = 291.5 \text{ K} \approx 19^\circ \text{C}$$

Die berechnete Temperatur ist ungefähr die Durchschnittstemperatur in diesen 45 Tagen.

PROBLEM 5

a)



b) BaO:

$$\Delta U_{\text{Gitter, BaO}} = -107000 \cdot \frac{2 \cdot 2 \cdot 2}{135 + 140} \text{ kJ mol}^{-1} = -3.11 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

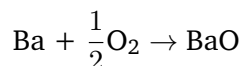
BaO₂:

$$\Delta U_{\text{Gitter, BaO}_2} = -107000 \cdot \frac{2 \cdot 2 \cdot 2}{135 + 173} \text{ kJ mol}^{-1} = -2.78 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ba(O₂)₂:

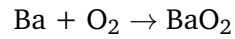
$$\Delta U_{\text{Gitter, Ba(O}_2)_2} = -107000 \cdot \frac{3 \cdot 2 \cdot 1}{135 + 158} \text{ kJ mol}^{-1} = -2.19 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) BaO:

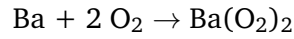


$$\Delta_r H = \Delta_f H(\text{BaO}) = \Delta_f H(\text{O}^{2-}) + \Delta H_{\text{atom, Ba}} + IE_{1, \text{Ba}} + IE_{2, \text{Ba}} + \Delta U_{\text{Gitter, BaO}}$$

$$= (452 + 180 + 503 + 965 - 3.11 \cdot 10^3) \text{ kJ mol}^{-1} = -1.01 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

BaO₂:

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= \Delta_f H(\text{BaO}_2) = \Delta_f H(\text{O}_2^{2-}) + \Delta H_{\text{atom, Ba}} + IE_{1, \text{Ba}} + IE_{2, \text{Ba}} + \Delta U_{\text{Gitter, BaO}_2} \\ &= (553 + 180 + 503 + 965 - 2.78 \cdot 10^3) \text{ kJ mol}^{-1} = -578 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Ba(O₂)₂:

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= \Delta_f H(\text{Ba(O}_2)_2) = 2 \cdot \Delta_f H(\text{O}_2^-) + \Delta H_{\text{atom, Ba}} + IE_{1, \text{Ba}} + IE_{2, \text{Ba}} + \Delta U_{\text{Gitter, Ba(O}_2)_2} \\ &= (2 \cdot (-43) + 180 + 503 + 965 - 2.19 \cdot 10^3) \text{ kJ mol}^{-1} = -629 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

d)

	O ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁻	O ₂ ²⁻
Bindungsordnung	2,5	2	1,5	1
Verhalten im Magnetfeld	paramagnetisch	paramagnetisch	paramagnetisch	diamagnetisch

PROBLEM 6

- a) Die Formel zur Berechnung von
- x
- ist gegeben durch

$$(1 - x) \cdot 21 + x \cdot 43 = I_{\text{Gemessen}}$$

Damit bekommt man

Temperatur [°C]	58	60	62	64	66
x	0.27	0.41	0.59	0.73	0.86

- b) Die Gleichgewichtskonstante
- K
- ist gegeben durch

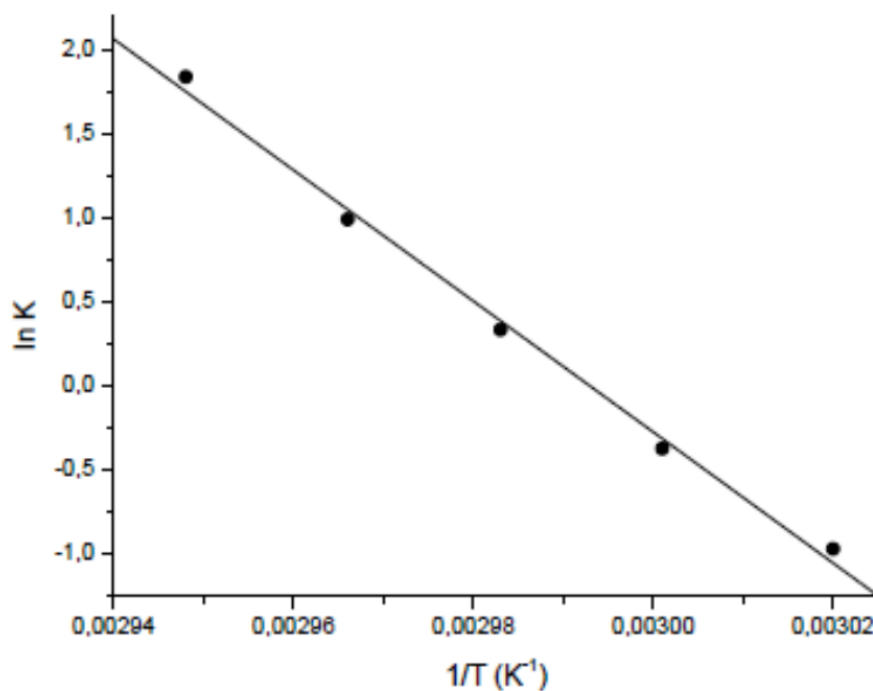
$$K = \frac{x}{1 - x}$$

Damit erhält man

Temperatur [°C]	58	60	62	64	66
K	0.38	0.69	1.4	2.7	6.2

- c) Die definierte Schmelztemperatur ist erreicht bei $x = 0.5$ und entsprechend $K = 1$. Ein Vergleich mit der eben aufgestellten Tabelle zeigt, dass dies bei ungefähr $T_m \approx 61^\circ\text{C}$ der Fall ist.
- d) Umrechnen in die linearisierten Einheiten ergibt

$1/T [\text{K}^{-1}]$	$3.020 \cdot 10^{-2}$	$3.001 \cdot 10^{-2}$	$2.983 \cdot 10^{-2}$	$2.966 \cdot 10^{-2}$	$2.948 \cdot 10^{-2}$
$\ln(K)$	-0.9675	-0.3711	0.3364	0.9933	1.841

Die Steigung der Geraden beträgt $m = -3.9 \cdot 10^4 \text{ K}$. Damit kann man nun ΔH° berechnen

$$m = \frac{-\Delta H^\circ}{R} = -3.9 \cdot 10^4 \text{ K} \Rightarrow \Delta H^\circ = 3.9 \cdot 10^4 \text{ K} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 3.24 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

Für die Berechnung von ΔS° benutzt man $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ und wählt eine der in der Aufgabe gegebenen Temperaturen, z.B. 58 °C. ΔG° kann man aus der Gleichgewichtskonstanten berechnen.

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K) = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 331.15 \text{ K} \cdot \ln(0.38) = 2.66 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{T} = \frac{(2.66 \cdot 10^3 - 3.24 \cdot 10^5) \text{ J mol}^{-1}}{331.15 \text{ K}} = 970 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

e)

$$\begin{aligned} K &= \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right) \\ &= \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ + T \cdot \Delta S^\circ}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-3.24 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} + 298.15 \text{ K} \cdot 970 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}\right) \\ &= \exp(-14.0) = 8.0 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

PROBLEM 7

a)

$$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) \rightarrow E(\text{Kathode}) = \Delta E + E(\text{Anode})$$

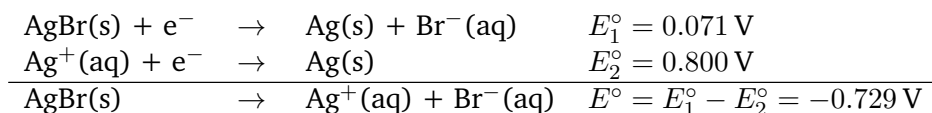
$$E(\text{AgBr-Halbzelle}) = 0.199 \text{ V} + 0.241 \text{ V}$$

Mit der Nernstschen Gleichung gilt nun für die Silberkationen

$$0.440 \text{ V} = 0.800 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \log(c(\text{Ag}^+)) \rightarrow -6.10 = \log(c(\text{Ag}^+)) \leftrightarrow c(\text{Ag}^+) = 8.21 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_{L,\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = 6.74 \cdot 10^{-13}$$

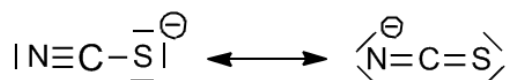
b)



$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ = -1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (-0.729 \text{ V}) = 7.03 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

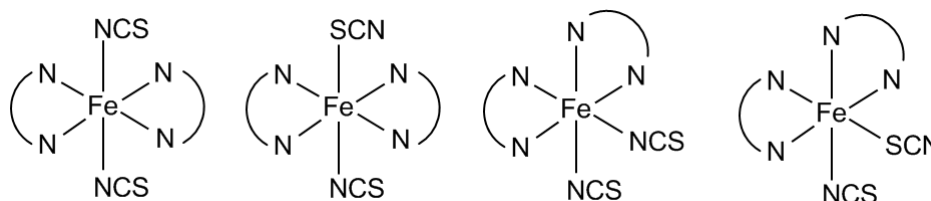
PROBLEM 8

a)



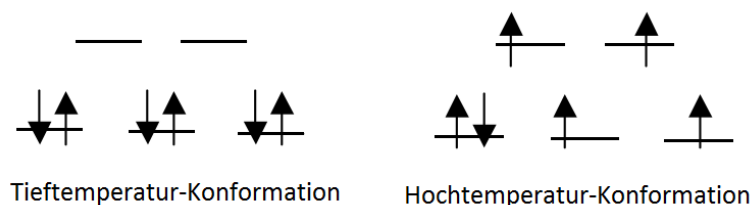
Das endständige N- bzw. S-Atom können jeweils die negative Ladung tragen, dies führt dazu, dass die Bindung zum Zentral-Ion von beiden Atomen ausgebildet werden kann.

b) Mögliche Antworten sind z.B.



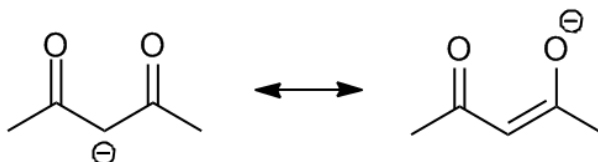
c) Das Zentralion ist ein Fe^{2+} Kation mit 6 d -Elektronen.

d)



e) Die sehr viel höhere Temperatur liefert die nötige Anregungsenergie um die energiereicheren e_g Zustände zu besetzen.

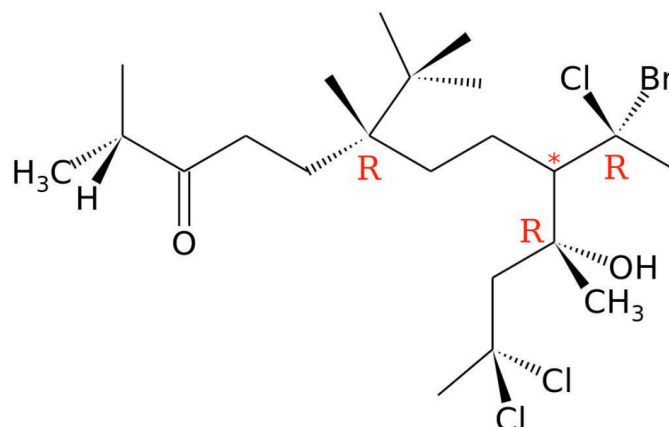
f) Da die beiden Resonanzstrukturen mit der negativen Ladung einem der Sauerstoffatome die C-O Bindung eine Einzelbindung ist und die Resonanzformel wichtig ist, hat die C-O Bindung einen deutlichen Einzelbindungscharakter und ist somit im Durchschnitt länger als eine reine C=O Doppelbindung.



g) Das Zentralion ist hier ein Fe^{3+} Kation mit 5 d -Elektronen. Aufgrund des magnetischen Moments müssen 5 ungepaarte d -Elektronen vorliegen. Jedes d -Orbital ist einfach besetzt.

PROBLEM 9

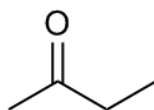
a) i)

ii) Es gibt 4 Stereozentren und entsprechend $2^4 = 16$ Stereoisomere.

- b) Das Signal im Massenspektrum bei $m/z = 72$ legt nahe, dass das Molekül eine Molmasse von $M = 72 \text{ g mol}^{-1}$ hat. Die Integrale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sind 2 : 3 : 3, deshalb erwarten wir ein vielfaches von 8 Wasserstoffatome. Da wir eine Molmasse von 72 g mol^{-1} anvisieren, dürften es nicht mehr als 8 Wasserstoffatome sein. Im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum sieht man 4 Peaks, entsprechend erwarten wir mindestens 4 Kohlenstoffatome. Dies ergibt bisher eine Molmasse von $M(\text{C}_4\text{H}_8) = 4 \cdot 12 \text{ g mol}^{-1} + 8 \cdot 1 \text{ g mol}^{-1} = 56 \text{ g mol}^{-1}$. Die Differenz von 16 g mol^{-1} deutet darauf hin, dass uns noch ein Sauerstoffatom fehlt.



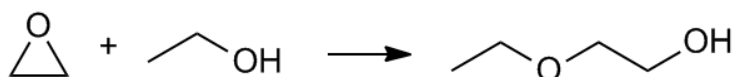
Das Molekül hat 1 Doppelbindungsäquivalent. Ausserdem legt der Peak bei $\delta = 209 \text{ ppm}$ im $^{13}\text{C-NMR}$ nahe, dass eine Carbonylverbindung $\text{C}=\text{O}$ vorhanden ist. Da im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum kein Signal über $\delta = 2.51$ auftaucht, können wir auch eine Aldehydgruppe ausschliessen. Das Kopplungsmuster und die Integrale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum deuten darauf hin, dass wir eine $-\text{CH}_3$ und eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Gruppe haben. Dies ergibt als gesuchtes Molekül 2-Butanon.



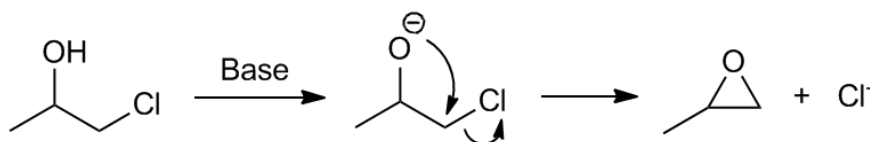
Der Peak bei $m/z = 43$ kommt durch die Abspaltung der $-\text{C}_2\text{H}_5$ Gruppe aus Butanon zustande. $m/z = 43$ entspricht dann dem $[\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}]^+$ Rest.

PROBLEM 10

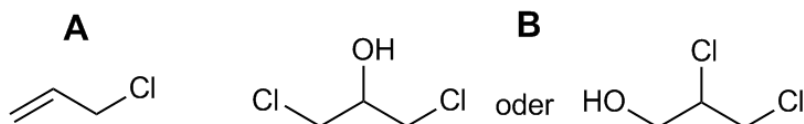
- a) i) Die Ringspannung des Dreirings führt zu der erhöhten Reaktivität unter Ringöffnung.
ii)



iii) Man benötigt eine Base um im ersten Schritt H^+ von der OH-Gruppe abzuspalten.



- b) Es ist bei dieser Aufgabe vermutlich am einfachsten, sich die umgekehrte Reihenfolge zu überlegen, d.h. wie sollte **B** sein, damit man **C** erhält (und analog für **A**).



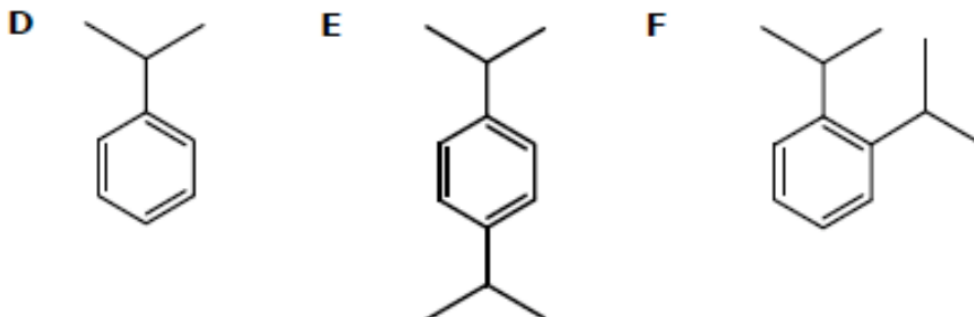
Der erste Schritt ist eine radikalische allylische Addition.

- c) Die Reaktion ist eine Friedel-Crafts Alkylierung. Die Summenformeln der Verbindungen sind gegeben durch

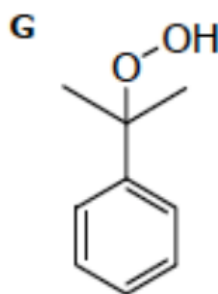
$$\text{D: C:H} = (89.94/12):(10.06/1) = 3:4 \Rightarrow \text{C}_9\text{H}_{12}$$

$$\text{E,F: C:H} = (88.82/12):(11.18/1) = 2:3 \Rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{18}$$

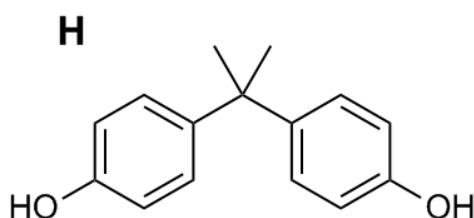
D ist entsprechend das Produkt nach einfacher Alkylierung, **E** und **F** diejenigen nach doppelter Alkylierung. Durch die Angabe, dass wir 6 magnetisch unterschiedliche Kohlenstoffatome haben für **D** können wir Addukt mit offener Seitenkette ausschliessen. Analog können wir mit der Information aus dem ^{13}C -NMR Spektrum **E** und **F** dem *para*- bzw. *ortho*-Produkt zuweisen.



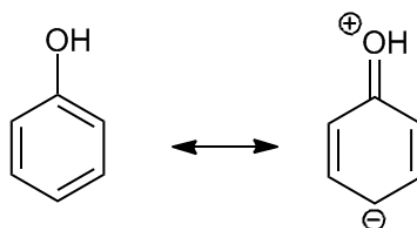
- d) Iodstärkepapier ist ein Test für das Vorhandensein von Oxidationsmitteln. Da dieser Test positiv anschlägt, ist es wahrscheinlich, dass sich ein Peroxid gebildet hat. Das Verschwinden eines Peaks nach Zugabe von D_2O deutet auf ein austauschbares H-Atom hin ($\rightarrow -\text{OH}$), welches dann durch Deuterium ersetzt wird.



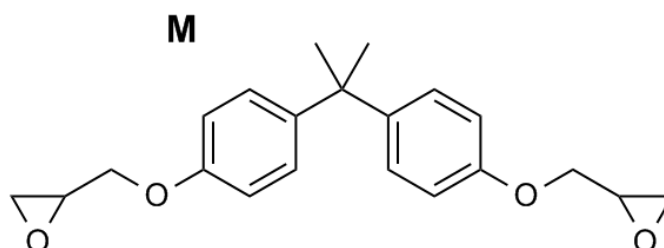
- e) Das Muster und die chemischen Verschiebungen der Peaks in der Region 6.5-7.1 ppm ist charakteristisch für einen *para*-substituierten Benzolkern. Dies sieht man auch im ^{13}C -NMR. Die relativ niedrigen Verschiebungen und das Verschwinden des Peaks bei $\delta = 9.1$ ppm deuten darauf hin, dass eine OH-Gruppe an den Benzolkern gebunden ist. Die Verhältnisse der Integrale sind 1 : 2 : 2 : 3. Da wir in einem *para*-substituierten Benzolring 4 H-Atome und in Aceton 6 (unter den gegebenen Umständen nicht reaktive) H-Atome haben, können wir aus diesem Verhältnis schliessen, dass ein Acetonmolekül mit 2 Phenolmolekülen reagiert hat. Da wir nur Signale eines Benzolkernes sehen, erwarten wir ein symmetrisches Molekül. Des weiteren sehen wir im ^{13}C -NMR, dass es noch 2 verschiedene Arten von Kohlenstoffatome haben muss, welche beide eine relativ geringe chemische Verschiebung aufweisen.



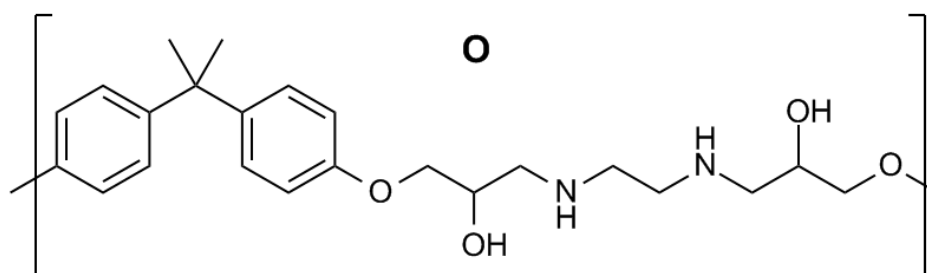
f)



- g) Durch zweifache nukleophile Substitution erhält man



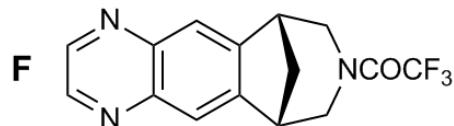
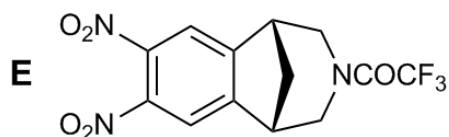
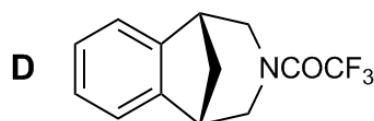
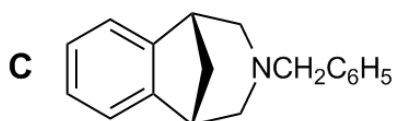
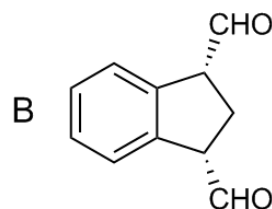
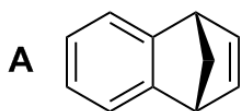
h)

**PROBLEM 11**

- a) 1) Reduktion
 2) Oxidation
 3) Friedel-Crafts Acylierung
 4) Oxidation
 5) Veresterung
- b) 3) AlCl_3 und 1-Chlorbutanal
 4) KMnO_4 oder sonstiges Oxidationsmittel
 5) Propan-1-ol

PROBLEM 12

a)



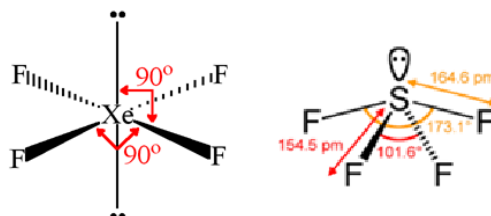
- b) Es handelt sich um eine Diels-Alder Reaktion.
- c) Um eine elektrophile Substitution am Aromaten (S_E).
- d) Es enthält zwei asymmetrische C-Atome, aber das Molekül ist achiral.

4.3.4 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2013

PROBLEM 1

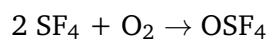
PROBLEM 1.1

SiF_4 ist tetraedrisch, XeF_4 quadratisch planar gewippt (Grundstruktur trigonal bipyramidal mit einem äquatorialen Elektronenpaar wurde auch akzeptiert).

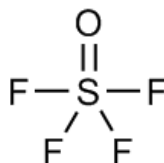


PROBLEM 1.2

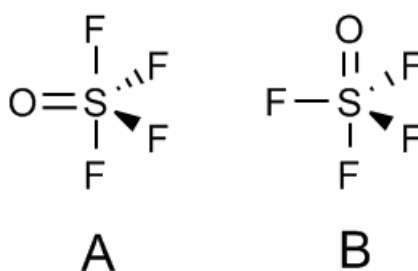
a)



b)



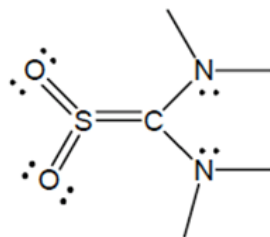
c)



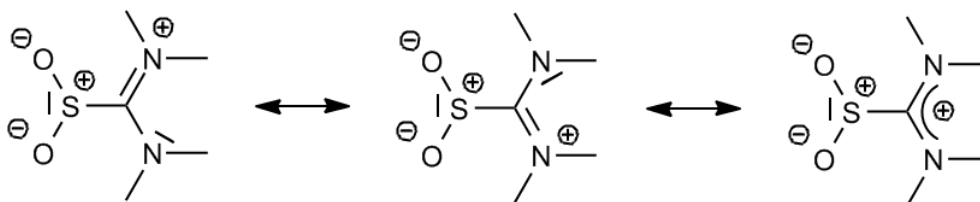
- d) Aufgrund der Doppelbindung (= mehr Elektronendichte) ist das Sauerstoffatom in einer äquatorialen Position (A). Die Anzahl Elektronen ist dabei wichtiger als die Elektronegativität, welche das Sauerstoffatom axial platzieren würde.

PROBLEM 1.3

a)



b) S: Trigonal planar C: Trigonal planar N: Trigonal pyramidal

c) Die Geometrie um die beiden N-Atome muss nun trigonal planar sein (sp^2 -Hybridisation)

PROBLEM 2

a) Es gilt

$$K_p = p^2(\text{SiO}) \cdot p(\text{O}_2)$$

Aufgrund der Stöchiometrie gilt ebenfalls

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{2} \cdot p(\text{SiO})$$

Mit $x = p(\text{SiO})$ erhält man dadurch

$$\rightarrow K_p = x^2 \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot x\right) = 3.9 \cdot 10^{-24} \text{ bar}^3$$

$$\Rightarrow x = p(\text{SiO}) = \sqrt[3]{2 \cdot K_p} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$$

b) ΔH_f Werte sind definiert für Standardbedingungen (25 °C, 1 bar), entsprechend sind auch die Elementbildungsenthalpien für andere Temperaturen ungleich Null.

c)

$$\Delta H_R = (25.2 - 2 \cdot 74.3 + 2 \cdot 860.3) \text{ kJ mol}^{-1} = 1597.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_R = (246.1 + 2 \cdot 253.8 - 2 \cdot 122.1) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 509.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_R = \Delta H - T \cdot \Delta S = (1597.2 \cdot 10^3 - 1073 \cdot 509.5) \text{ J mol}^{-1} = 1.05 \text{ MJ mol}^{-1}$$

Die Reaktion ist endotherm.

d)

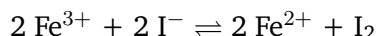
$$K_p(800 \text{ K})/\text{bar}^3 = \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{1.05 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1073 \text{ K}}\right) = 7 \cdot 10^{-52}$$

$$\Rightarrow K_p(800 \text{ K}) = 7 \cdot 10^{-52} \text{ bar}^3$$

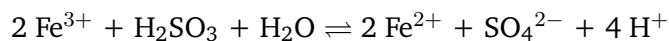
PROBLEM 3

a) Nur Redoxpaare mit $-0.41 \text{ V} < E^\circ < 0.77 \text{ V}$ reduzieren Fe^{3+} , jedoch nicht Fe^{2+} .

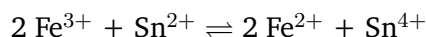
I)



II)



III)



Für die Gleichgewichtskonstanten gilt:

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

$$\leftrightarrow K = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot \Delta E^\circ}{R \cdot T}\right)$$

I)

$$K = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (0.77 - 0.54) \text{ V}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = \exp(17.9) = 6.0 \cdot 10^7$$

II)

$$K = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (0.77 - 0.20) \text{ V}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = \exp(44.4) = 1.9 \cdot 10^{19}$$

III)

$$K = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (0.77 - 0.15) \text{ V}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = \exp(48.3) = 9.3 \cdot 10^{20}$$

b)

$$\Delta E^\circ = (1.61 - 0.77) \text{ V} = 0.84 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_c)$$

$$\Rightarrow K_c = \exp\left(\frac{1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.84 \text{ V}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = \exp(32.7) = 1.6 \cdot 10^{14}$$

c) Am Äquivalenzpunkt ist die Menge Ce^{4+} gleich gross wie die Anfangsmenge an Fe^{2+} . Zu jedem zugegebenen Ce^{3+} -Ion gibt es auch ein Fe^{3+} -Ion aufgrund der Reaktionsgleichung, entsprechend gilt $c(\text{Ce}^{3+}) = c(\text{Fe}^{3+})$.

Damit gilt

$$K_c = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{Ce}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Ce}^{4+})} = \frac{c^2(\text{Fe}^{3+})}{c^2(\text{Fe}^{2+})}$$

$$\Rightarrow \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \sqrt{K_c} = 1.3 \cdot 10^7$$

d) Mit der Nernstgleichung gilt

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \cdot \log\left(\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}\right) = 0.77 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \log(1.3 \cdot 10^7) = 1.2 \text{ V}$$

e) Das Potential der Lösung beim Farbwechsel ist nach der Nernstgleichung

$$E = E_{\text{In}}^{\circ} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log \left(\frac{c(\text{In}_{\text{ox}})}{c(\text{In}_{\text{red}})} \right) = 0.80 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log(10) = 0.83 \text{ V}$$

Durch Einsetzen dieses Potentials in die Nernstgleichung für das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Systems erhält man

$$0.83 \text{ V} = 0.77 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \log \left(\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \right)$$

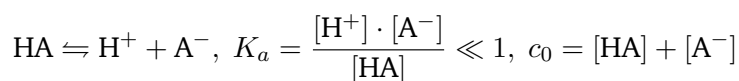
$$\Rightarrow \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{10.2}{1}$$

Der relative Fehler ist gegeben durch

$$\Delta = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{Fe}^{3+})} = \frac{c \cdot 1}{c \cdot (1 + 10.2)} = \frac{1}{11.2} = 0.089 = 8.9\%$$

PROBLEM 4

a) Für eine schwache Säure gilt:



Die Idee hinter dieser Aufgabe ist, durch die beiden Messungen im sauren und danach basischen Milieu die Extinktionskoeffizienten von HA und A^- zu bestimmen. Danach kann man die Lösung bei pH = 9.20 als Summe beider Absorptionen beschreiben und mit der oben aufgeführten Massengleichung erhält man ein 2×2 Gleichungssystem. In dieser Aufgabe berechnet man immer $\epsilon \cdot L$, da sich die Länge am Ende immer wieder herausstreicht.

- 1 M HCl: Das Gleichgewicht der Reaktion ist sehr stark nach links verschoben

$$c_0 \approx [\text{HA}] = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Lambert-Beer:

$$A = \epsilon_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}} \cdot L = 0.309 \rightarrow \epsilon_{\text{HA}} \cdot L = \frac{0.309}{10^{-4} \text{ M}} = 3090 \text{ M}^{-1}$$

- 1 M NaOH: Das Gleichgewicht der Reaktion ist sehr stark nach rechts verschoben

$$c_0 \approx [\text{A}^-] = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Lambert-Beer:

$$A = \epsilon_{\text{A}} \cdot c_{\text{A}} \cdot L = 0.501 \rightarrow \epsilon_{\text{A}} \cdot L = \frac{0.501}{10^{-4} \text{ M}} = 5010 \text{ M}^{-1}$$

- Pufferlösung: Beide Spezies sind vorhanden. Damit gilt nach Lambert-Beer:

$$A = \epsilon_{\text{A}} \cdot c_{\text{A}}^{\text{eq}} \cdot L + \epsilon_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}^{\text{eq}} \cdot L = 0.373$$

$$\rightarrow 5010 \cdot c_{\text{A}}^{\text{eq}} + 3090 \cdot c_{\text{HA}}^{\text{eq}} = 0.373$$

Aufgrund der Massenbilanz gilt

$$1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M} = c_{\text{A}}^{\text{eq}} + c_{\text{HA}}^{\text{eq}}$$

Durch Kombination dieser beiden Gleichungen erhält man

$$[\text{A}^-] = 3.33 \cdot 10^{-5}, [\text{HA}] = 6.66 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

und mit Einsetzen in die Definitionsgleichung von K_a ergibt sich

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{10^{-9.2} \cdot 3.33 \cdot 10^{-5}}{6.66 \cdot 10^{-5}} \text{ M} = 3.15 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_a = 9.5$$

b) Folgende Werte können bei 257 nm aus der Grafik ausgelesen werden:

- pH = 2.0: $\epsilon_{\text{HA}} = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- pH = 7.2: $\epsilon_{\text{A}} = 23000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- pH = 3.6: $\epsilon_{\text{tot}} = 8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Die Argumente für die Präsenz von HA, A⁻ oder einer Kombination sind die gleichen wie unter a).

Mit dem Lambert-Beer Gesetz gilt dann bei pH = 3.6:

$$\epsilon_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}^{\text{eq}} \cdot L + \epsilon_{\text{A}} \cdot c_{\text{A}}^{\text{eq}} \cdot L = \epsilon_{\text{tot}} \cdot c_{\text{tot}} \cdot L$$

$$\rightarrow 1000 \cdot c_{\text{HA}}^{\text{eq}} + 23000 \cdot c_{\text{A}}^{\text{eq}} = 8000 \cdot c_{\text{tot}}$$

$$c_{\text{HA}}^{\text{eq}} + 23 \cdot c_{\text{A}}^{\text{eq}} = 8 \cdot c_{\text{tot}}$$

Ausserdem gilt wieder über die Massenbilanz

$$c_{\text{HA}}^{\text{eq}} + c_{\text{A}}^{\text{eq}} = c_{\text{tot}}$$

Durch Kombination dieser beiden Gleichungen bekommt man als Verhältnis

$$\frac{c_{\text{A}}^{\text{eq}}}{c_{\text{HA}}^{\text{eq}}} = 0.467$$

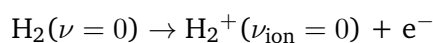
Einsetzen in die Definitionsgleichung von K_a ergibt

$$K_a = \frac{10^{-3.6} \cdot c_{\text{A}}^{\text{eq}}}{c_{\text{HA}}^{\text{eq}}} \text{ M} = 10^{-3.6} \cdot 0.467 \text{ M} = 1.17 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_a = 3.93$$

PROBLEM 5

- a) Der Peak bei 5.8 eV entspricht den Elektronen mit der grössten kinetischen Energie, gegeben durch



Keine Energie wurde absorbiert um einen angeregten vibratorischen Zustand zu haben, entsprechend hat man den Grundzustand. Dann gilt

$$\Delta E_A = (21.2 - 5.8) \text{ eV} = 15.4 \text{ eV}$$

b) Aus der Abbildung kann man abschätzen, dass die Differenz zwischen dem ersten Peak ($\text{H}_2^+(\nu_{\text{ion}} = 0)$) und dem vierten Peak ($\text{H}_2^+(\nu_{\text{ion}} = 3)$) etwa 0.8 eV entspricht.

c) Aus der gegebenen Information kann man zunächst Ry berechnen

$$\Delta E_{2 \leftarrow 1} = -\frac{Ry}{2^2} - \left(-\frac{Ry}{1^2}\right) = \frac{3}{4} \cdot Ry = 10.2 \text{ eV}$$

$$\rightarrow Ry = \frac{4}{3} \cdot 10.2 \text{ eV} = 13.6 \text{ eV}$$

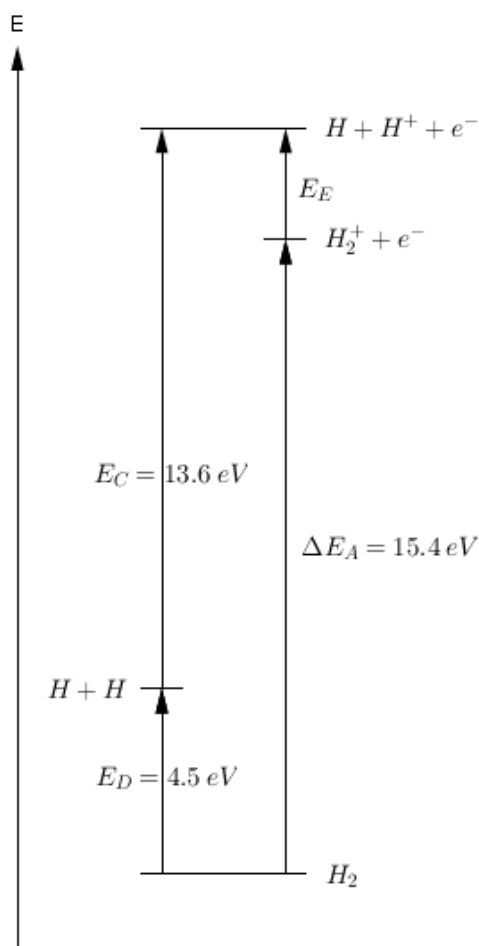
Ionisation entspricht dem Grenzfall $n \rightarrow \infty$

$$\Delta E_C = E_{\infty \leftarrow 1} = -\left(-\frac{Ry}{1^2}\right) = Ry = 13.6 \text{ eV}$$

d) Wir erhalten die gesamte Energie von 24.9 eV als Summe der Energien, die zunächst benötigt werden, um die Bindung zu brechen und anschliessend beide gebildeten H-Atome anzuregen (gegeben als 10.2 eV).

$$\Delta E_D = (24.9 - 10.2 - 10.2) \text{ eV} = 4.5 \text{ eV}$$

e) Man bildet einen Zyklus $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^-$. Damit ergibt sich eine Energie von



$$E_E = E_C + E_D - \Delta E_A = (13.6 + 4.5 - 15.4) \text{ eV} = 2.7 \text{ eV}$$

f) Nach der Bildung von $\text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ muss das H noch zu H^* in den ersten angeregten Zustand angeregt werden, was eine Energie von 10.2 eV benötigt.

$$E_F = E_C + E_D + 10.2 \text{ eV} = (13.6 + 4.5 + 10.2) \text{ eV} = 28.3 \text{ eV}$$

PROBLEM 6

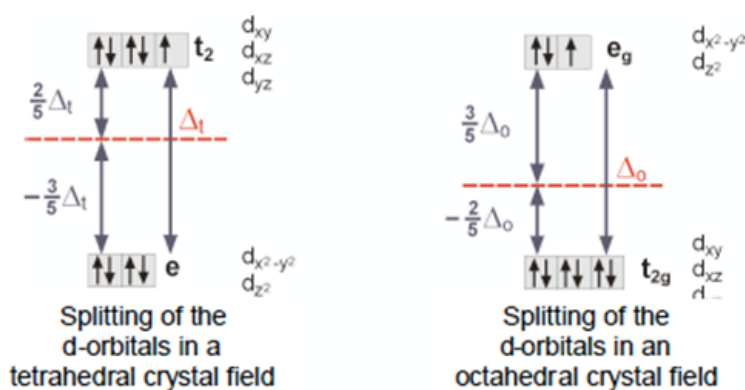
- a) Das Aufspaltungsmuster sieht folgendermassen aus:

Tetraedrischer Komplex:

$$\text{KFSE} = 4 \cdot \left(-\frac{3}{5} \cdot \Delta_t \right) + 5 \cdot \left(\frac{2}{5} \right) = -0.4 \cdot \Delta_t = -0.178 \cdot \Delta_o$$

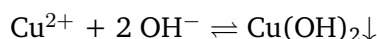
Oktaedrischer Komplex:

$$\text{KFSE} = 6 \cdot \left(-\frac{2}{5} \cdot \Delta_o \right) + 3 \cdot \left(\frac{3}{5} \cdot \Delta_o \right) = -0.6 \Delta_o$$

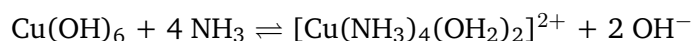


$\text{KFSE}(\text{Oktaeder}) < \text{KFSE}(\text{Tetraeder}) \Rightarrow \text{Oktaedrale Anordnung bevorzugt}$

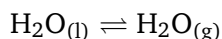
- b) Kupfer(II) ist ein eher weiches Ion und bildet entsprechend einen stabileren Komplex mit dem weichen NH_3 im Gegensatz zum eher harten OH_2 .
- c) In der wässrigen Lösung liegt Kupfer als Hydroxid, ein blauer Niederschlag, vor.



Durch lösen in Wasser und Austausch mit Ammoniak bildet sich dann der intensiv blaue Amminkomplex



- d) Luftfeuchtigkeit ist definiert über die Reaktionsgleichung



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = ((-241.8 + 285.8) - 298 \cdot (188.7 - 70.1) \cdot 10^{-3}) \text{ kJ mol}^{-1} = 8.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K) \rightarrow K = \exp\left(\frac{8.66 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = 3.04 \cdot 10^{-2}$$

Über das Verdampfungsgleichgewicht gilt für die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}), \quad K = \frac{p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)})}{p_{\text{Standard}}}$$

$$\Rightarrow p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 3.04 \cdot 10^{-2} \cdot p_{\text{standard}} = 3080 \text{ Pa}$$

- e) Die zu betrachtende Reaktionsgleichung ist gegeben durch



Für die freie Enthalpie ΔG° gilt

$$\Delta G^\circ = ((-1683.1 - 2 \cdot 241.8 + 2278) - 298 \cdot (225.1 + 2 \cdot 188.7 - 305.4) \cdot 10^{-3}) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 22.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K) \rightarrow K = \exp\left(\frac{-22.8 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = 1.01 \cdot 10^{-4}$$

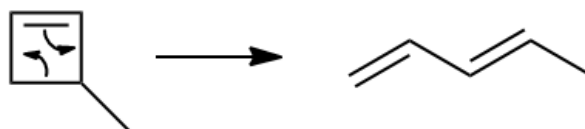
$$K_p = p^2(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow K = \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p_{\text{standard}}}\right)^2 = 1.01 \cdot 10^{-4}$$

$$\rightarrow p(\text{H}_2\text{O}) = 1.01 \cdot 10^{-2} \cdot p_{\text{standard}} = 1020 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow \text{„Grenzwert“} = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% = \frac{1020}{3080} \cdot 100\% = 33\% \text{ Luftfeuchtigkeit}$$

PROBLEM 7

Die Reaktion ist eine elektrozyklische Ringöffnung

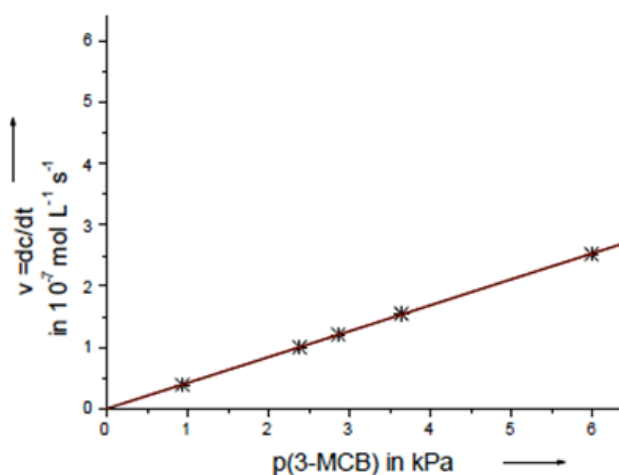


a) Es bildet sich 1,3-Pentadien.

Triebkräfte für diese Umlagerung sind die Ringspannung im Edukt und die Bildung eines konjugierten π -Systems.

b) Die Grafik von v als Funktion von p ergibt eine Abhängigkeit von der Art

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



Damit erhält man als Steigung $m = 4.22 \cdot 10^{-11} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ Mit dem idealen Gasgesetz erhält man

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T, c = \frac{n}{V} \rightarrow \frac{p}{c} = R \cdot T$$

$$\rightarrow k = m \cdot \frac{p}{c} = m \cdot R \cdot T$$

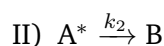
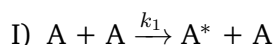
$$\Rightarrow k = 4.22 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 396.7 \text{ K} = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

c) Arrheniusgleichung:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \leftrightarrow A = k \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

$$\Rightarrow A = \frac{1.39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{\exp\left(\frac{132900 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 396.7 \text{ K}}\right)} = 4.40 \cdot 10^{-21} \text{ s}^{-1}$$

d) Im ersten Schritt wird durch eine Stossaktivierung ein A-Molekül angeregt, welches dann in einem zweiten Schritt zu B umlagert. Die dritte Reaktion ist die Desaktivierung von A*, die Umkehrreaktion des ersten Schrittes.



Der vollständige Lindemannmechanismus würde ausserdem eine Deaktivierung des erhaltenen B-Moleküls beinhalten.

e) Für die oben aufgeführten Reaktionsgleichungen gelten folgende Geschwindigkeitsgleichungen

I)

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 \cdot [A]^2$$

II)

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k_2 \cdot [A^*]$$

III)

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k_3 \cdot [A^*] \cdot [A]$$

Steady-state nimmt an, dass die Konzentration der reaktiven Zwischenstufe immer sehr klein ist und sich daher praktisch nicht ändert:

$$\frac{dA^*}{dt} = 0$$

Durch Kombination der 3 Gleichungen oben und der steady-state Annahme erhält man

$$\Rightarrow \frac{dA^*}{dt} = 0 = k_1 \cdot [A]^2 - k_2 \cdot [A^*] - k_3 \cdot [A^*] \cdot [A]$$

f) Durch Umformen der Bedingung, die man aus der steady-state Annahme gewonnen hat, erhält man

$$[A^*] = \frac{k_1 \cdot [A]^2}{k_3 \cdot [A] + k_2}$$

Durch Einsetzen in die Geschwindigkeitsgleichung der zweiten Reaktion erhält man

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



g) Bei einem hohen Druck von A gilt $k_3 \cdot [A] \gg k_2$

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

Dies entspricht einer Reaktionsordnung von 1.

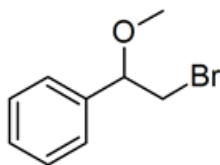
h) Bei einem tiefen Druck von A gilt $k_3 \cdot [A] \ll k_2$

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

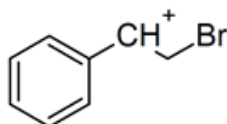
Dies entspricht einer Reaktionsordnung von 2.

PROBLEM 8

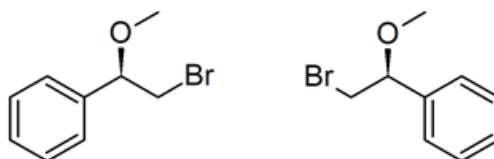
a)



b) Die positive Ladung ist in der benzylichen Position durch den Phenylring stabilisiert, in der terminalen Position jedoch nicht. Entsprechend kommt die Regioselektivität zustande.

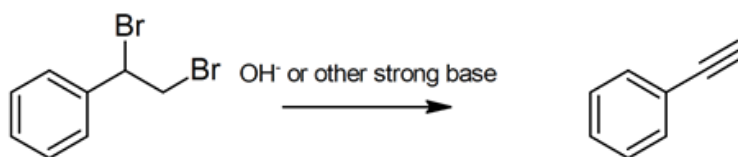


Die beiden gebildeten Stereoisomere (Enantiomere) sind



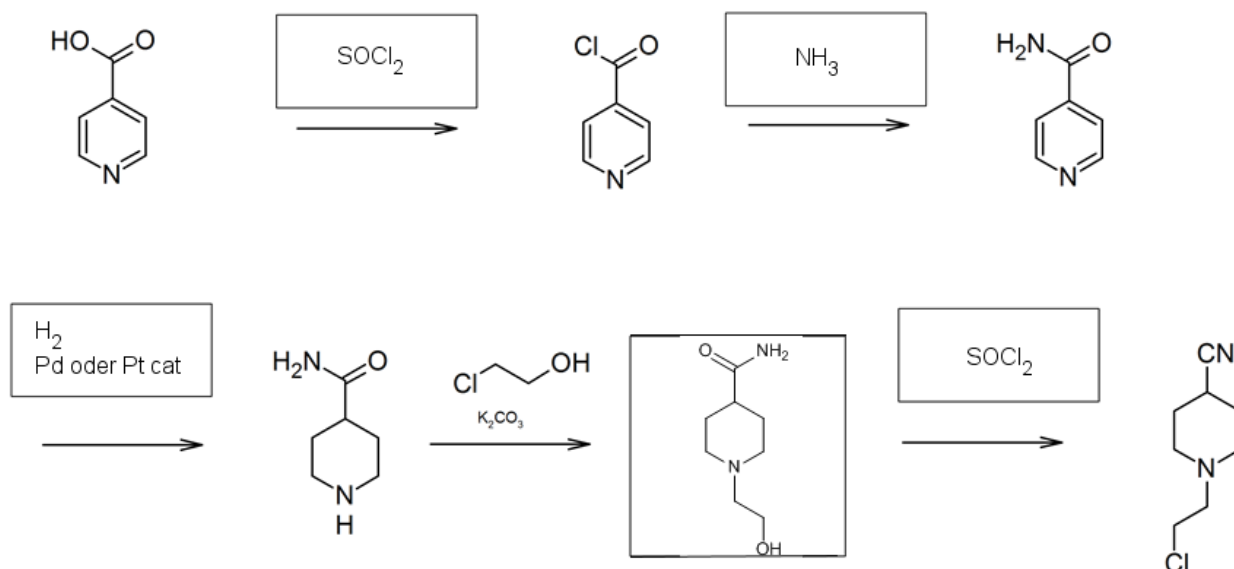
c) Man darf nicht MeOH als Lösungsmittel verwenden.

d) Durch eine starke Base (mindestens 2 Äquivalente) werden beide Bromatome als HBr eliminiert.

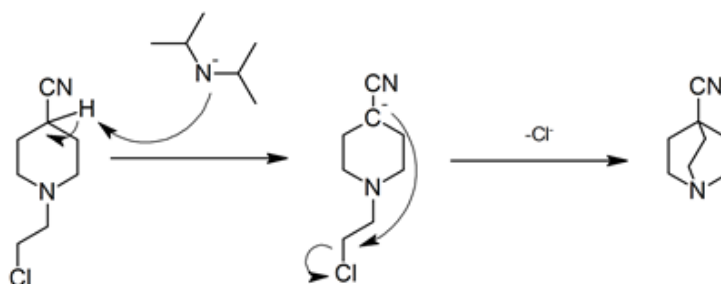


PROBLEM 9

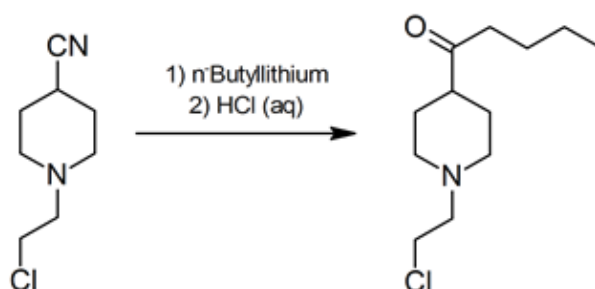
- a) Im letzten Schritt kann man zunächst auch die Amidgruppe explizit dehydratisieren und erst danach SOCl_2 dazugeben. Alternativ kann man die Chlorination auch durch $\text{CCl}_4/\text{PPh}_3$ einfügen.



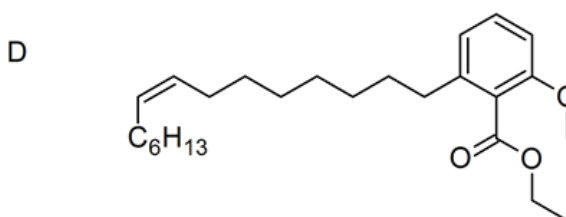
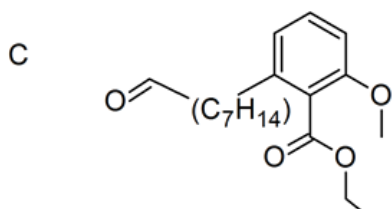
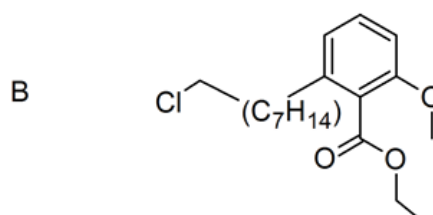
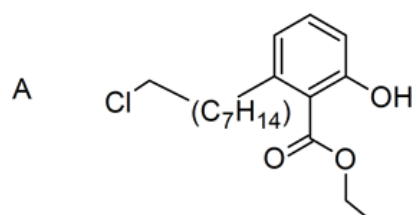
- b) Es ist eine intramolekulare Reaktion, weshalb sie durch Verdünnung gegenüber einer intermolekularen Reaktion bevorzugt werden kann.
- c)



- d) $n\text{-BuLi}$ ist das besser Nukleophil als LDA, deshalb kann es addiert werden. Das Carbonyl entsteht in der sauren, wässrigen Aufarbeitung.



PROBLEM 10

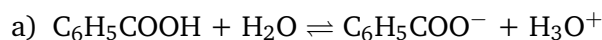


X: $[P(H_{15}C_7)Ph_3]Cl$ und eine starke Base (BuLi, LDA, NaH) (Wittig Reaktion)

Y: NaOH, H_2O (Verseifung)

4.3.5 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2012

PROBLEM 1



b)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_a - \log(c_0)) = \frac{1}{2} \cdot (-\log(6.31 \cdot 10^{-5}) - \log(0.012)) = 3.06$$

c)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) \leftrightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}$$

$$\text{pH} = 4 : \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = 10^{4.00-4.20} = 0.631$$

$$\text{pH} = 6 : \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = 10^{6.00-4.20} = 63.1$$

d) Das beste Puffervermögen ist dort, wo das Verhältnis von Säure zu konjugierter Base gleich 1 ist

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a = 4.20$$

e)

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 25 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0.0150 \text{ mol l}^{-1} = 3.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH}) = 17 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0.0120 \text{ mol l}^{-1} = 2.04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Benzoessäure ist im Überschuss vorhanden.

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \frac{2.04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{(17 + 25) \text{ ml}} = 4.86 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{(3.75 - 2.04) \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{42 \text{ ml}} = 4.07 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}\right) = 4.20 + \log\left(\frac{4.86}{4.07}\right) = 4.28$$

PROBLEM 2

a)

$$\text{Ag}_2\text{S} : c = \frac{3.36 \cdot 10^{-15} \text{ g}}{(2 \cdot 107.87 + 32.06) \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ l}} = 1.36 \cdot 10^{-17} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\text{FeS} : c = \frac{27.8 \cdot 10^{-9} \text{ g}}{(55.85 + 32.06) \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ l}} = 3.16 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$$

b)

$$\text{Ag}_2\text{S} : K_L = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 1.36 \cdot 10^{-17} \text{ mol l}^{-1} \cdot (2 \cdot 1.36 \cdot 10^{-17} \text{ mol l}^{-1})^2 = 9.97 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$$

$$\text{FeS} : K_L = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = (3.16 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1})^2 = 1.00 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

- c) Es fällt Silbersulfid aus, da der Sulfidbeitrag des Eisensulfids viel grösser ist als umgekehrt.

$$K_L(\text{Ag}_2\text{S}) = ([\text{Ag}^+]_0 - 2x)^2 \cdot \underbrace{([\text{S}^{2-}]_0 - x)}_{\approx [\text{S}^{2-}]_{0,\text{FeS}}}$$

$$\leftrightarrow 9.97 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3} =$$

$$\left(\frac{2 \cdot 1.36 \cdot 10^{-17} \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.05 \text{ l}}{0.1 \text{ l}} - 2x \right)^2 \cdot \left(\frac{3.16 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.05 \text{ l}}{0.1 \text{ l}} - x \right)$$

$$\rightarrow x = 6.78 \cdot 10^{-18} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Rightarrow m = 6.78 \cdot 10^{-18} \text{ mol l}^{-1} \cdot (2 \cdot 107.87 + 32.06) \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.1 \text{ l} = 1.68 \cdot 10^{-16} \text{ g}$$

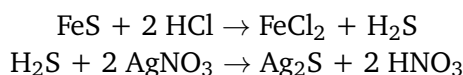
d)

$$K_L = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = ([\text{Fe}^{2+}]_0 - x) \cdot ([\text{S}^{2-}] + 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ l} - x)$$

$$\rightarrow x = 2.25 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1} \rightarrow n = 2.25 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m = 2.25 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot (55.85 + 32.06) \text{ g mol}^{-1} = 1.97 \cdot 10^{-8} \text{ g}$$

e)



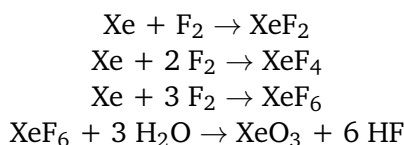
f)

$$n(\text{Ag}_2\text{S}) = n(\text{FeS}) = \frac{0.112 \text{ g}}{(2 \cdot 107.87 + 32.06) \text{ g mol}^{-1}} = 4.52 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{FeS}) = 4.52 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot (55.85 + 32.06) \text{ g mol}^{-1} = 39.7 \text{ mg} \Rightarrow 5.28 \text{ wt}\%$$

PROBLEM 3

a)



b) Siehe untenstehende Abbildung.

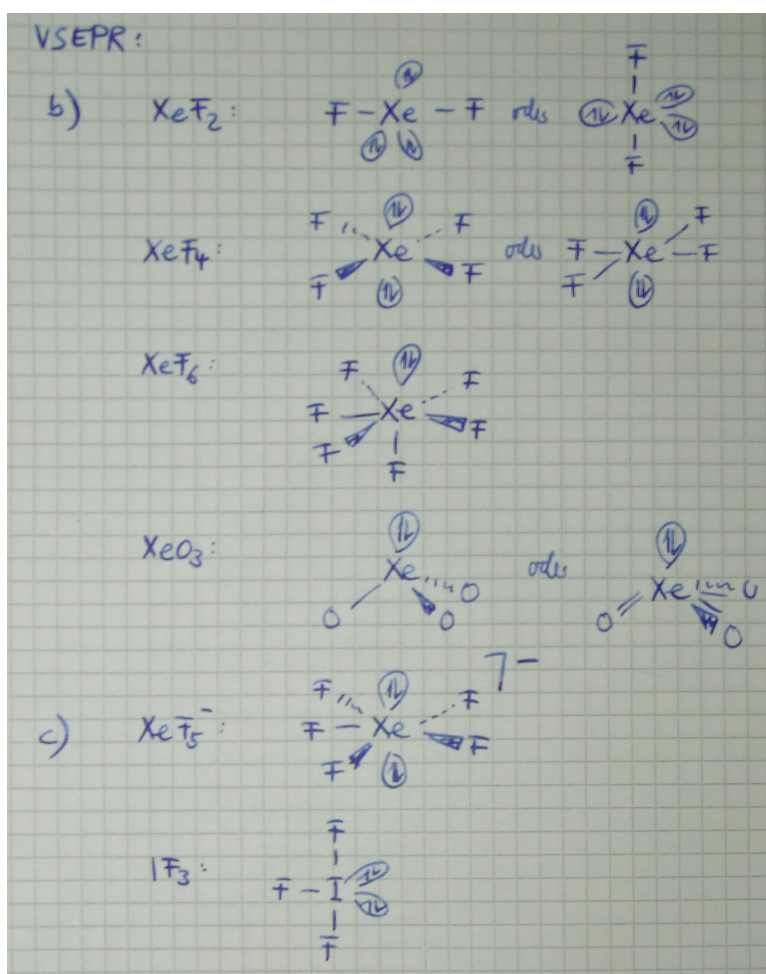
- c) Bei IF_3 sind die einsamen Elektronenpaare äquatorial, bei XeF_5^- axial. Eine mögliche Erklärung sind die Bindungswinkel äquatorial-äquatorial ($\angle$); der Bindungswinkel axial-äquatorial beträgt immer 90° . Für trigonal-bipyramidal gilt dabei $\angle = 120^\circ > 90^\circ$, für pentagonal-bipyramidal $\angle = 72^\circ < 90^\circ$.

d) Masse einer Elementarzelle

$$m_{\text{EZ}} = 4 \cdot M(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{XeF}_5^-) = 4 \cdot (14.01 + 4 \cdot 12.01 + 12 \cdot 1.008 + 131.29 + 5 \cdot 19.00) \text{ u} = 4 \cdot 300.4 \cdot 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.996 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$$

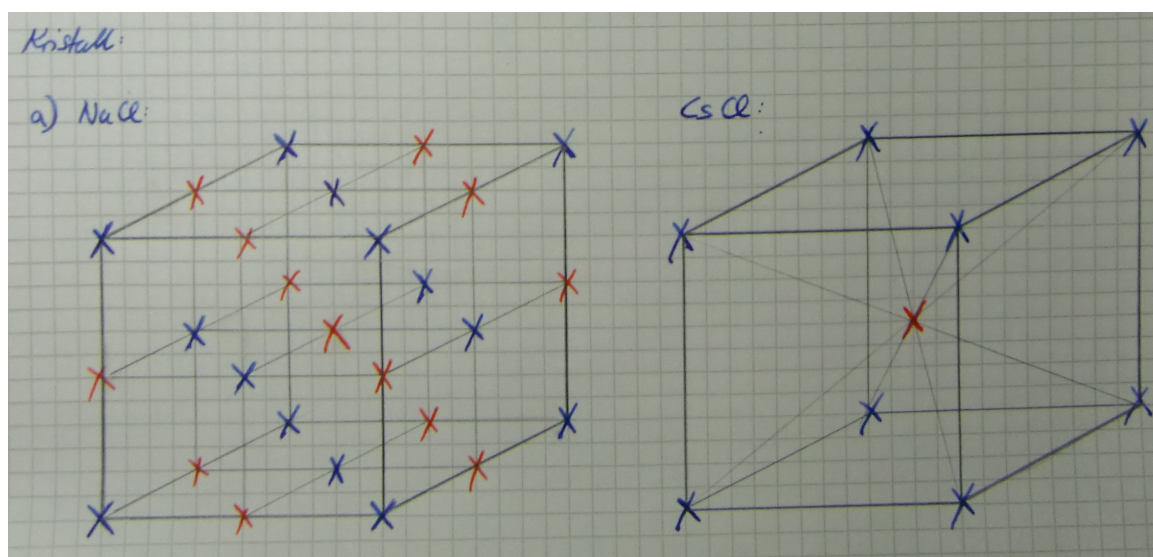
$$\text{Volumen der Elementarzelle: } V_{\text{EZ}} = a \cdot b \cdot c = 9.024 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

$$\text{Dichte } \rho = \frac{m_{\text{EZ}}}{V_{\text{EZ}}} = 2212 \text{ kg m}^{-3} = 2.212 \text{ g cm}^{-3}$$



PROBLEM 4

a)



b) In der Elementarzelle sind 1 Cs und $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ Cl $\rightarrow m_{\text{EZ}} = 168.36 \text{ u}$

$$V_{\text{EZ}} = a^3$$

$$\rho = \frac{m_{EZ}}{V_{EZ}} \leftrightarrow a = \sqrt[3]{\frac{m_{EZ}}{\rho}}$$

$$\Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{168.36 \cdot 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{3990 \text{ kg m}^{-3}}} = 412 \text{ pm} = 4.12 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

c)

$$m_{EZ} = \rho \cdot V_{EZ} = 8960 \text{ kg m}^{-3} \cdot (3.615 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 = 4.23 \cdot 10^{-25} \text{ kg} = 255 \text{ u}$$

$$n_{EZ} = \frac{m_{EZ}}{m_{Cu}} = \frac{255 \text{ u}}{63.55} = 4.01 \approx 4$$

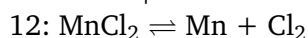
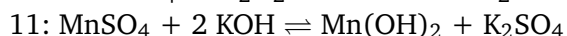
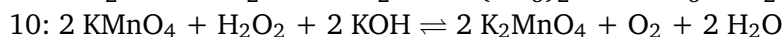
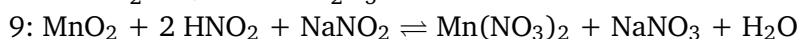
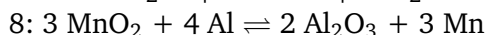
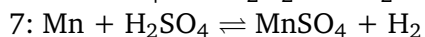
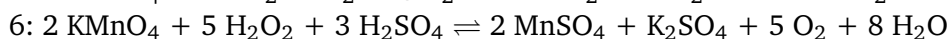
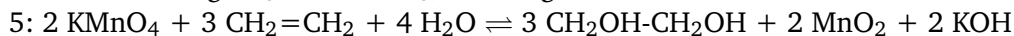
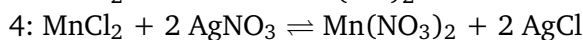
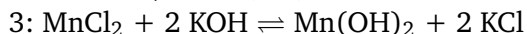
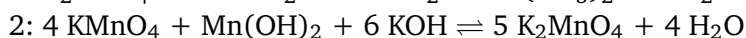
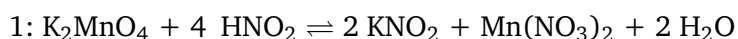
Da 4 Atome in der Elementarzelle sind, muss es ein kubisch-flächenzentriertes Gitter sein.

PROBLEM 5

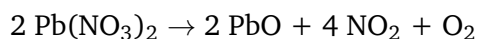
a) 0: Mn

II: MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ IV: MnO_2 VI: K_2MnO_4 VII: KMnO_4

b) Zunächst sollte man sich immer die Oxidationszahlen anschauen und entscheiden, ob es sich um eine Oxidation oder eine Reduktion oder um keine Änderung der Oxidationszahl handelt. Danach sollte man sich die Reagentien so auswählen, dass die benötigten Gegenionen oder Liganden zum Mangan auch tatsächlich in der Reaktionsmischung vorhanden sind.

**PROBLEM 6**

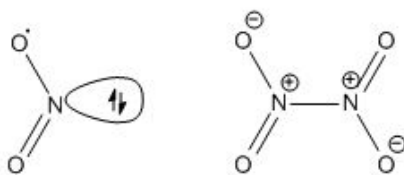
a)



b)

$$m = \frac{0.05 \text{ mol}}{2} \cdot (207 + 2 \cdot 14 + 6 \cdot 16) \text{ g mol}^{-1} = 8.3 \text{ g}$$

c) Beide Strukturen sind planar



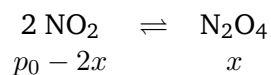
d)

$$K_p = 8.7 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

e)

$$n_0(\text{NO}_2) = \frac{0.05 \text{ g}}{(14 + 2 \cdot 16) \text{ g mol}^{-1}} = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow p_0(\text{NO}_2) = \frac{1.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 8.13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15}{10^{-3} \text{ m}^3} = 2.69 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$



$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{x}{(p_0 - 2x)^2} = 8.7 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\rightarrow x = 348 \text{ Pa} \Rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

f)

$$p = p(\text{NO}_2) + p(\text{N}_2\text{O}_4) = p_0 - 2x + x = 2.69 \cdot 10^3 \text{ Pa} - 348 \text{ Pa} = 2.35 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

g)

$$\Delta H^\circ = (9.7 - 2 \cdot 33.9) \text{ kJ mol}^{-1} = -58.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

h)

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_p) = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln(8.7) = -5.36 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

i)

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{(-5.81 \cdot 10^4 + 5360) \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = -177 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

PROBLEM 7

a)

$$v_c = -\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{OH}^\bullet]$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{dc}{dt} &= k \cdot c^2 \\
 -\frac{dc}{c^2} &= k \, dt \\
 \int -\frac{dc}{c^2} &= \int k \, dt \\
 \frac{1}{c(t)} &= k \cdot t + d \\
 t = 0 : \frac{1}{c(t)} &= k \cdot t + \frac{1}{c_0}
 \end{aligned}$$

b) Bei $t_{1/2}$ gilt $c(t_{1/2}) = \frac{c_0}{2}$

$$\begin{aligned}
 \frac{2}{c_0} &= k \cdot t_{1/2} + \frac{1}{c_0} \\
 \frac{1}{c_0} &= k \cdot t_{1/2} \\
 t_{1/2} &= \frac{1}{k \cdot c_0}
 \end{aligned}$$

c) Reaktion erster Ordnung: $c(t) = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

$$\begin{aligned}
 \frac{c_0}{2} &= c_0 \cdot e^{-k \cdot t_{1/2}} \\
 t_{1/2} &= \frac{\ln(2)}{k}
 \end{aligned}$$

- d) Die Linearisierung der Grafik hat die Einheiten einer Reaktion erster Ordnung. Beachtet man die gegebenen Konzentrationen, so sieht man, dass es eine Reaktion pseudoerster Ordnung ist.

$$-\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot [\text{OH}^\bullet]$$

Linearisierte Form dieser Gleichung pseudoerster Ordnung

$$\ln \left(\frac{[\text{OH}^\bullet]}{[\text{OH}^\bullet]_0} \right) = -k_{\text{eff}} \cdot t$$

Steigung $k_{\text{eff}} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$

$$k_{\text{eff}} = \frac{20}{0.08 \, \text{s}} = 250 \, \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_{\text{eff}}}{[\text{C}_2\text{H}_4]} = \frac{250 \, \text{s}^{-1}}{8 \cdot 10^{13} \, \text{Moleküle cm}^{-3}} = 3 \cdot 10^{-12} \, \text{s}^{-1} / (\text{Moleküle cm}^3)$$

PROBLEM 8

- a) CHCl_3 : 7.27 (1H)
 CH_2Cl_2 : 5.30 (2H)
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: 2.17 (6H)

Das ergibt als molare Verhältnisse:

$$\text{CHCl}_3 : \text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \frac{10}{1} : \frac{18}{2} : \frac{36}{6} = 10 : 9 : 6$$

- b) Die Punkte bei dieser Aufgabe wurden so verteilt, dass nur das Angeben der Strukturformel nicht viele Punkte gab. Bei dieser Art von Aufgabe ist es sehr wichtig, dass man zeigt, wie man die Information aus den Spektren in eine Strukturformel übersetzen kann.

A 	B 	C
D 	E 	F

^{13}C -NMR: Der Carbonylpeak gibt Auskunft, ob es ein Keton (190-220 ppm) oder ein Ester ist (170-180 ppm). Die gleiche Information kann auch aus dem Etherpeak bei 55-80 ppm gewonnen werden.

$\text{R}'\text{-COO-R}$: A, B, D

$\text{R}'\text{-CO-R}$: C, E, F

^1H -NMR:

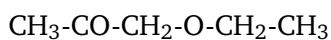
- Verbindung A:
 $\delta = 0.9$, Triplett mit Integral 3: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$
 $\delta = 2.3$, Triplett mit Integral 2: $\text{X-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\delta = 1.7$, Hexett mit Integral 2: $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\rightarrow \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\rightarrow \text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\delta = 3.7$, Singlett mit Integral 3: O-CH_3
 $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
- Verbindung B:
 $\delta = 1.2$ und 1.3 , Triplette mit Integral 3: $2 \times \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$
 $\delta = 2.4$ und 4.1 , Quadruplette mit Integral 2: $\text{X-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\rightarrow \delta = 2.4$: $\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$, $\delta = 4.1$: $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH}_2\text{-CH}_3$
- Verbindung C:
 $\delta = 4.5$, Singlett mit Integral 2: $\text{X-CH}_2\text{-Y}$
 $\delta = 3.3$, Singlett mit Integral 3: X-CH_3 , Verschiebung deutet auf ein O hin.
 $\rightarrow \text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CO-}$
 $\delta = 1$ (Triplett, Integral 3) und 2.5 (Singlett, Integral 2): $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\rightarrow \text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$
- Verbindung D:
 $\delta = 4.1$, Triplett mit Integral 2: $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
 $\delta = 2.2$, Singlett mit Integral 3: $\text{CH}_3\text{-CO-}$
 $\delta = 1.7$, Hexett mit Integral 2: $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\delta = 0.9$, Triplett mit Integral 3: $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

- Verbindung E:

$\delta = 4.5$, Singlett mit Integral 2: $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-$

$\delta = 3.5$ (Quadruplett, Integral 2) und 1.1 (Triplett, Integral 2): $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

$\delta = 2.1$, Singlett mit Integral 3: $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$

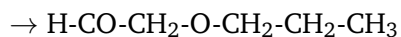


- Verbindung F:

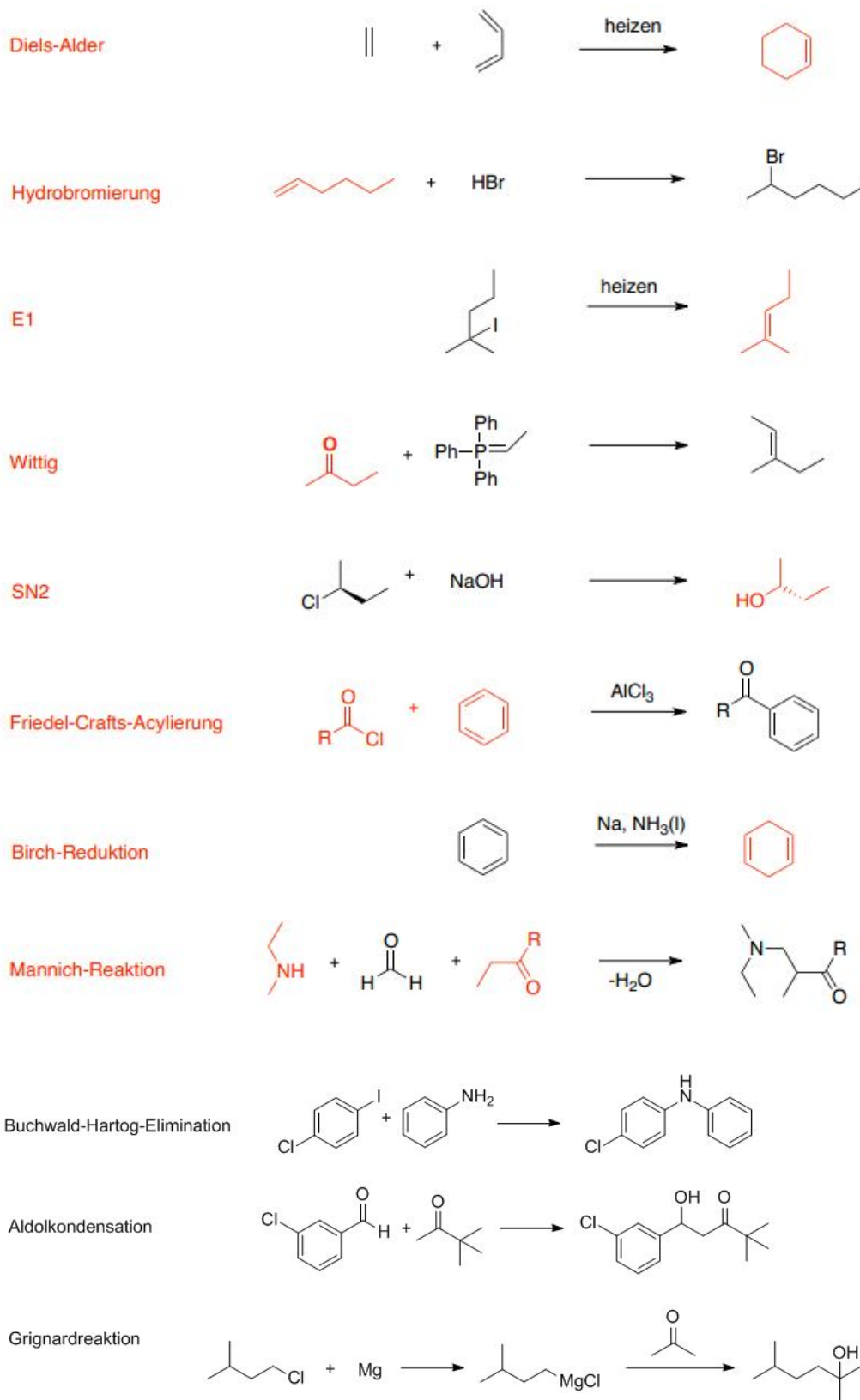
$\delta = 9.7$, Triplett mit Integral 1: $\text{H}-\text{CO}-\text{CH}_2-$

$\delta = 4.5$, Dublett mit Integral 2: $\text{HCO}-\text{CH}_2-\text{O}-$

$\delta = 3.3$ (Triplett, Integral 2), 1.5 (Hexett, Integral 2) und 0.9 (Triplett, Integral 3):
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

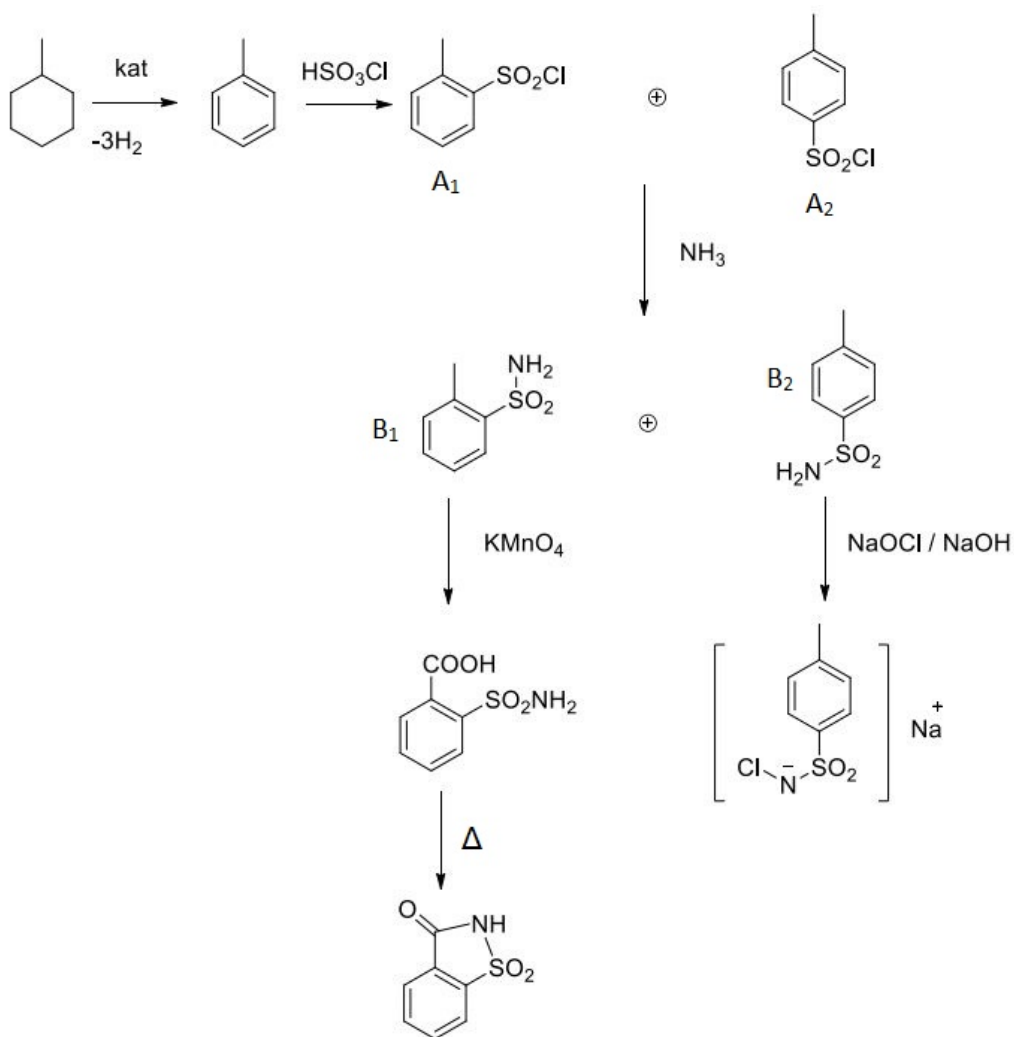


PROBLEM 9



PROBLEM 10

a)

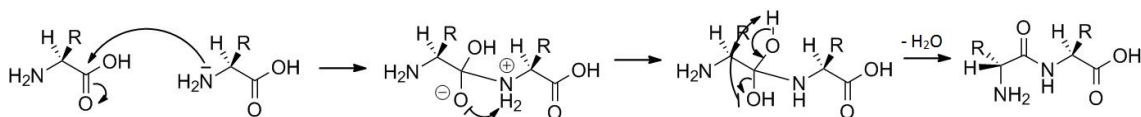


b) X = Chlor.

c) o- und p-Isomere sind Konstitutionsisomere.

PROBLEM 11

a) Am besten nähme man ein Kupplungsreagenz wie DCC, aber auch folgendes wurde akzeptiert



b) Peptid- oder Amidbindung.

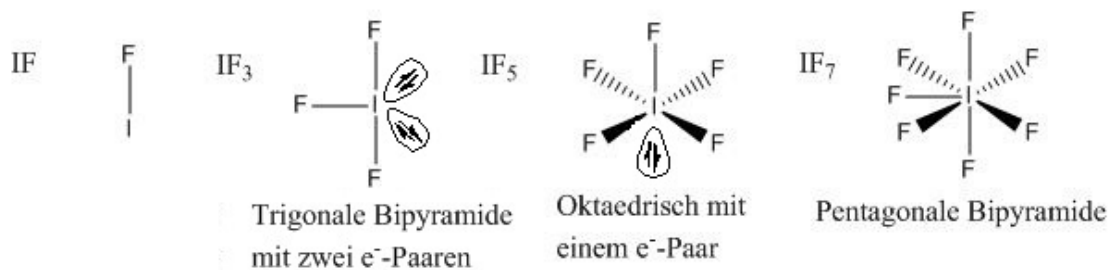
c) Die Methylierung der Aminogruppe verhindert die Möglichkeit zur Ausbildung einer H-Brücke. Entsprechend wird der molekulare Erkennungsprozess und die Fähigkeit zur einer Bindung zur DNA des Proteins verhindert.

- d) Sie sind Liganden des Mg^{2+} und bewirken die benötigte geometrische Orientierung des Mg^{2+} -Ion in der aktiven Stelle.
- e) Aspartat kann über die Carboxylatrestgruppe mit dem Mg^{2+} interagieren. Wird die Restgruppe durch einen Alkylrest ersetzt, ist diese Interaktion nicht mehr möglich. Entsprechend wird Mg^{2+} nicht mehr stabilisiert und kann seine katalytische Wirkung nicht mehr entfalten. Als Folge davon ist die Funktion des Moleküls gestört oder vollständig verloren.
- f) Möglich sind: Leu, Trp, Phe, Val, Ala, Met.
Die halbe Punktzahl gab es für: Pro, Gly.
Falsch sind: Glu, Arg, Gln, Thr, Tyr, Ser, Cys, His, Asn, Lys, Asp.

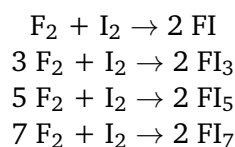
4.3.6 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2011

PROBLEM 1

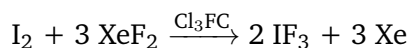
a) Hergeleitet mit dem VSEPR-Modell:



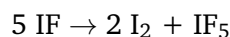
b)



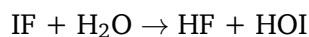
c)



d)



e)



f) In erster Näherung werden beide Säuren als starke Säuren (vollständige Dissoziation) betrachtet. Aus der gegebenen Reaktionsgleichung und derjenigen aus e) sieht man, dass ein Mol IF ein fünftel Mol HIO₃ gibt.

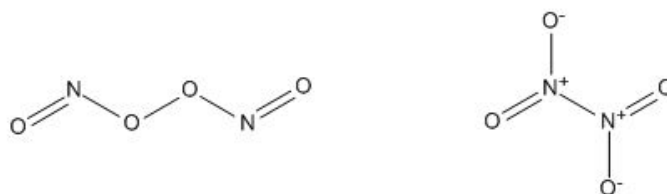
$$c(\text{IF}) = \frac{5 \text{ g l}^{-1}}{M(\text{IF})} = \frac{5 \text{ g l}^{-1}}{145.9 \text{ g mol}^{-1}} = 3.43 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\rightarrow c(\text{HF}) = c(\text{IF}), \quad c(\text{HIO}_3) = \frac{c(\text{IF})}{5}$$

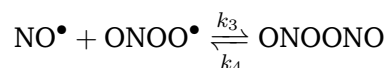
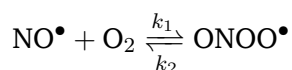
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(c(\text{HF}) + c(\text{HIO}_3)) = -\log\left(\frac{6 \cdot c(\text{IF})}{5}\right) = -\log(0.0411) = 1.39$$

PROBLEM 2

a)



b)



$$\frac{d[\text{ONOO}^\bullet]}{dt} = -k_2[\text{ONOO}^\bullet] + k_1[\text{O}_2][\text{NO}^\bullet] - k_3[\text{ONOO}^\bullet][\text{NO}^\bullet] + k_4[\text{ONOONO}]$$

c)

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NO}^\bullet) - 1 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = (2 \cdot 33.18 - 9.16) \text{ kJ mol}^{-1} = 57.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot \Delta_f S^\circ(\text{NO}^\bullet) - \Delta_f S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = (480.12 - 304.29) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.17583 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 57.20 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \cdot 0.17583 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 4.776 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d) Es würde auch genügen, mit auf drei Stellen gerundeten Werten zu rechnen (z.B. 298 K). Für die Standardtemperatur gilt

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K) \leftrightarrow K = \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{-RT}\right) = \exp\left(\frac{-4776 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-574.5 \text{ K}}{T}\right)$$

$$T^\circ = 298.15 \text{ K} : K = \exp\left(\frac{-574.5 \text{ K}}{298.15 \text{ K}}\right) = e^{-1.927} = 0.1456$$

Die Gleichgewichte bei anderen Temperaturen können über die van't-Hoffsche Reaktionsisobare berechnet werden

$$K_t = \exp\left(\ln(K^\circ) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T^\circ}\right)\right)$$

$$T = 288.15 \text{ K} :$$

$$K = \exp\left(\ln(0.1456) - \frac{5.72 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{288.15 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}}\right)\right) = 6.539 \cdot 10^{-2}$$

$$T = 133.15 \text{ K} :$$

$$K = \exp\left(\ln(0.1456) - \frac{5.72 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{133.15 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}}\right)\right) = 5.563 \cdot 10^{-14}$$

- e) Wäre es eine Reaktion erster Ordnung, so müsste der Quotient aus $\frac{c(t=0)}{c(t=1)}$ für alle Konzentrationen den gleichen Wert ergeben. Dies ist nicht der Fall. Kurze Rechnung und die Reaktion 4 für die Reaktion von 2 NO₂ legen eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich NO₂ nahe.

$$\text{ONOONO} \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} 2 \text{NO}_2, \quad K = \frac{k_4}{k_{-4}}$$

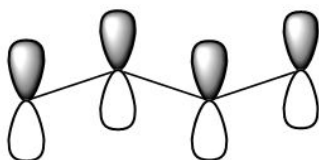
$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \approx \frac{\Delta \text{NO}_2}{\Delta t} = k_{-4} \cdot c(\text{NO}_2)^2$$

$$\Rightarrow k_{-4} \approx \frac{\Delta \text{NO}_2}{\Delta t \cdot c(\text{NO}_2)^2} = \frac{0.160 \text{ M}}{1 \text{ s} \cdot (2 \text{ M})^2} = 0.04 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

$$\Rightarrow k_4 = K \cdot k_{-4} = 0.1456 \cdot 0.04 \text{ s}^{-1} = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

PROBLEM 3

- a) Eingezeichnet sind die dem π -System zugehörigen p -Orbitale



- b) Es sind 4 Elektronen vorhanden, folglich ist das HOMO bei $n = 2$ und das LUMO bei $n = 3$. Als Bindungslänge nimmt man die Angabe aus d), woraus folgt $L = 3 \cdot 140 \text{ pm} = 4.20 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (Der Rand dieses Käfigs sind die äussersten Atome; die Elektronen werden sich natürlich noch weiter entfernen was ein grösseres L bedeutet. Da aber darüber keine Angabe gemacht wird, kann das ignoriert werden)

$$\Delta E_{n,n+1} = E(n+1) - E(n) = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2} \cdot ((n+1)^2 - n^2) = \frac{h^2 \cdot (2n+1)}{8 \cdot m \cdot L^2}$$

$$\Delta E_{2,3} = \frac{h^2 \cdot (4+1)}{8 \cdot m_e \cdot L^2} \rightarrow \lambda = \frac{c \cdot h}{\Delta E_{2,3}} = \frac{c \cdot 8 \cdot m_e \cdot L^2}{5 \cdot h}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{8 \cdot 3.00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (4.20 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2}{5 \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} = 1.16 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 116 \text{ nm}$$

- c) Das konjugierte π -System erstreckt sich über alle Doppelbindungen, das heisst über 21 Bindungen. Alle Elektronen der Doppelbindungen sind am konjugierten π -System beteiligt, das heisst 22 Elektronen.
- d) 22 Elektronen $\rightarrow n = 11$ und 21 Bindungen $\rightarrow L = 2.94 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

$$\lambda = \frac{c \cdot h}{\Delta E_{n,n+1}} = \frac{c \cdot 8 \cdot m_e \cdot L^2}{(2n+1) \cdot h} = \frac{8 \cdot 3.00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (2.94 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2}{23 \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}$$

$$\Rightarrow \lambda = 1.24 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Dies entspricht einer Absorption im IR-Bereich, β -Carotin wäre nach dieser Rechnung weiss, da keine Absorption im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums. Auch hier verfälschen diverse Vereinfachungen das Resultat.

PROBLEM 4

a) CaCO_3 :

$$n = \frac{14 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{(40.08 + 12.01 + 3 \cdot 16.00) \text{ g mol}^{-1}} = 1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

 CaSO_4 :

$$n = \frac{2 \text{ g}}{(40.08 + 32.06 + 4 \cdot 16.00) \text{ g mol}^{-1}} = 1.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:

$$n = \frac{2 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{(3 \cdot 40.08 + 2 \cdot 30.97 + 8 \cdot 16) \text{ g mol}^{-1}} = 6.45 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = \frac{3 \cdot n}{11} = 1.93 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}, [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{2 \cdot n}{11} = 1.29 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

b)

$$K_{L,\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1})^2 = 1.96 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

$$K_{L,\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (1.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1})^2 = 2.16 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

$$K_{L,\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 3^3 \cdot 2^2 \cdot (6.45 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1})^5 = 1.20 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5}$$

c) Es werden für die Berechnung die ungerundeten Werte aus den vorherigen Aufgaben verwendet.

Aus a): $n_{\text{CO}_3} = n_{\text{Ca},a) = \frac{n_a}{10} = 1.40 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$, $n_{\text{Ca}} = n_{\text{Ca},a) + 1 \text{ M} \cdot 0.01 \text{ l} = 1.0014 \text{ mol}$, $x = \text{Mol}$ gefällter Kalk

$$K_{L,\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{n_{\text{Ca}} - x}{0.11 \text{ l}} \cdot \frac{n_{\text{CO}_3} - x}{0.11 \text{ l}}$$

$$\Leftrightarrow 0.0121 \text{ l} \cdot K_{L,\text{CaCO}_3} = n_{\text{Ca}} \cdot n_{\text{CO}_3} - x(n_{\text{CO}_3} + n_{\text{Ca}}) + x^2$$

$$\rightarrow x = \frac{n_{\text{CO}_3} + n_{\text{Ca}} - \sqrt{(n_{\text{CO}_3} + n_{\text{Ca}})^2 - 4(n_{\text{Ca}} \cdot n_{\text{CO}_3} - 0.0121 \text{ l} \cdot K_{L,\text{CaCO}_3})}}{2} = 1.396 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m \downarrow = x \cdot M(\text{CaCO}_3) = 1.396 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 100.09 \text{ g mol}^{-1} = 1.398 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 1.398 \text{ mg}$$

d)

$$n_{\text{Ca}} = \frac{n_{\text{Ca},\text{CaCO}_3}}{10} + \frac{n_{\text{Ca},\text{CaSO}_4}}{100} = 1.61 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_3} = \frac{n_{\text{CO}_3,a)}}{10} = 1.40 \cdot 10^{-5} \text{ mol}, n_{\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{SO}_4,a)}}{100} = 1.47 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{CaCO}_3 : [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{n_{\text{Ca}} \cdot n_{\text{CO}_3}}{(0.11 \text{ l})^2} = \frac{1.61 \cdot 10^{-4} \cdot 1.40 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2}{0.0121 \text{ l}^2} = 1.86 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > K_{L,\text{CaCO}_3} \text{ Kalk fällt aus}$$

$$\text{CaSO}_4 : [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n_{\text{Ca}} \cdot n_{\text{SO}_4}}{(0.11 \text{ l})^2} = \frac{1.61 \cdot 10^{-4} \cdot 1.47 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2}{0.0121 \text{ l}^2} = 1.95 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] < K_{L,\text{CaSO}_4} \text{ Gips fällt nicht aus}$$

e) Durch die Löslichkeitsprodukte und die Neutralitätsbedingung erhält man 3 Gleichungen

$$K_{L,\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_{L,\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{L,\text{CaCO}_3}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{K_{L,\text{CaSO}_4}}{[\text{Ca}^{2+}]} \leftrightarrow [\text{Ca}^{2+}]^2 = K_{L,\text{CaCO}_3} + K_{L,\text{CaSO}_4}$$

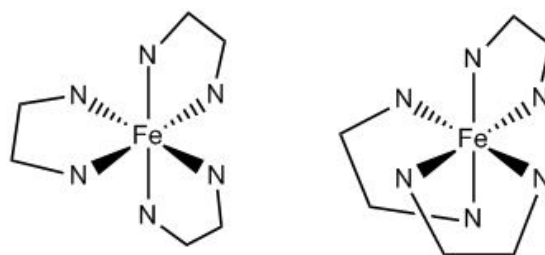
$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{L,\text{CaCO}_3} + K_{L,\text{CaSO}_4}} = \sqrt{2.158 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}} = 1.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{L,\text{CaCO}_3}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{1.96 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}}{1.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}} = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{L,\text{CaSO}_4}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2.16 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}}{1.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}} = 1.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

PROBLEM 5

a) Die Bipyridinmoleküle sind nicht vollständig gezeichnet



b)

$$m = \frac{M \cdot L}{z \cdot F} \leftrightarrow t = \frac{n \cdot z \cdot F}{I}$$

$$\Rightarrow t = \frac{0.05 \text{ l} \cdot 0.01 \text{ M} \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}{0.1 \text{ A}} = 482 \text{ s}$$

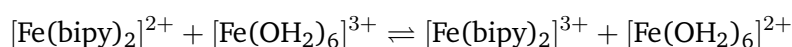
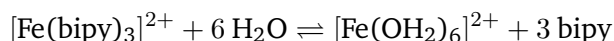
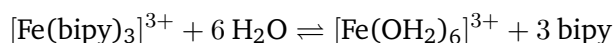
c)

$$\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot E^\circ = -1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.96 \text{ V} = -92.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d)

$$\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot E^\circ = -1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.77 \text{ V} = -74.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

e)

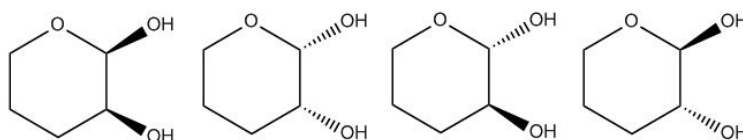


f)

$$\begin{aligned}
 & [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+} + \overbrace{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}}^{\text{Fe}^{3+}} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+} + \overbrace{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}}^{\text{Fe}^{2+}} \\
 & \Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} = (0.77 - 0.96) \text{ V} = -0.19 \text{ V} \\
 & \rightarrow K = \exp\left(\frac{z \cdot F \cdot \Delta E}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot -0.19 \text{ V}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}\right) = 6.14 \cdot 10^{-4} \\
 & [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 3 \text{ bipy} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 3 \text{ bipy} \\
 & K = \frac{[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{bipy}]^3} \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{bipy}]^3}{[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}} = K_{\text{Fe}^{3+}} \cdot K_{\text{Fe}^{2+}}^{-1} \\
 & \Rightarrow K_{\text{Fe}^{3+}} = K \cdot K_{\text{Fe}^{2+}} = 6.14 \cdot 10^{-4} \cdot 2.5 \cdot 10^{17} \text{ M}^{-3} = 1.54 \cdot 10^{14} \text{ M}^{-3}
 \end{aligned}$$

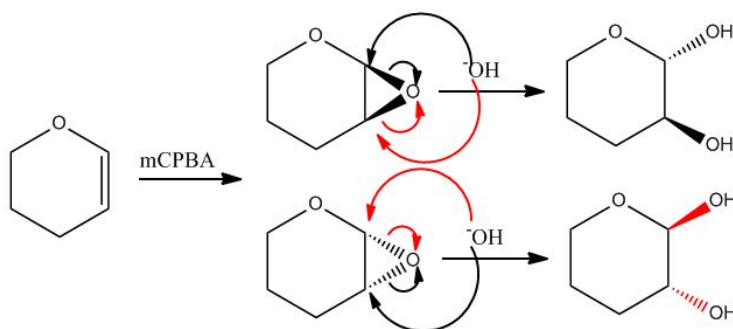
PROBLEM 6

a)

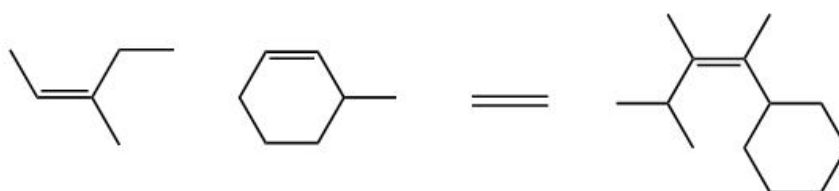


b) Es entstehen die syn-Produkte, die ersten beiden unter a) aufgezeichneten Moleküle.

c) Es ist einer der unten abgebildeten Reaktionswege gefragt. Die Epoxidöffnung kann an beiden Positionen stattfinden. Die schwarzen Pfeile führen zum ersten Produkt, die roten zum zweiten Produkt.

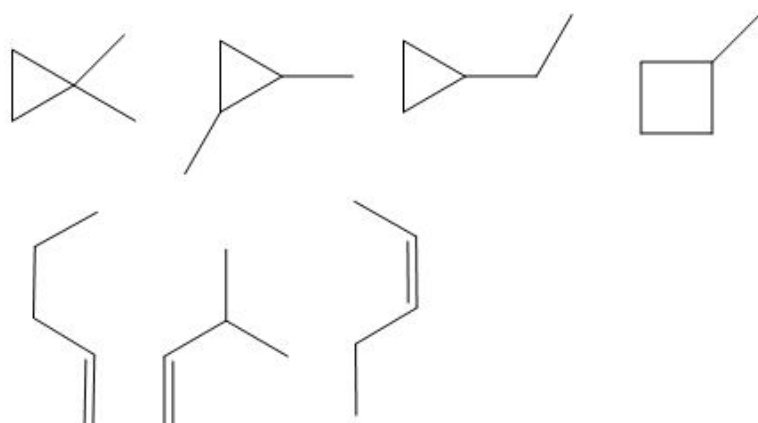


d) Die entsprechenden Ausgangsstoffe sind:



PROBLEM 7

a) Weitere Isomere sind



b) A: 2-Methylbuten oder 2-Methylbut-1-en

B: 2-Methylbut-2-en

C: (E)-Pent-2-en

D: Cyclopentan

c) Spektrum oben links: Verbindung D

Spektrum oben rechts: Verbindung C

Spektrum unten links: Verbindung A

Spektrum unten rechts: Verbindung B

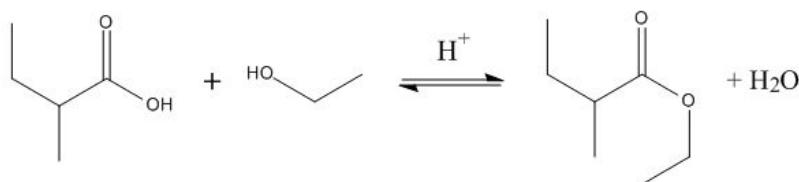
Zu A und C: Die 2 H an der Doppelbindung sind bei unterschiedlichen chemischen

Verschiebungen; eine geminale Alkylgruppe erhöht die chemische Verschiebung, während eine cis- oder trans-stehende Alkylgruppe sie erniedrigt.

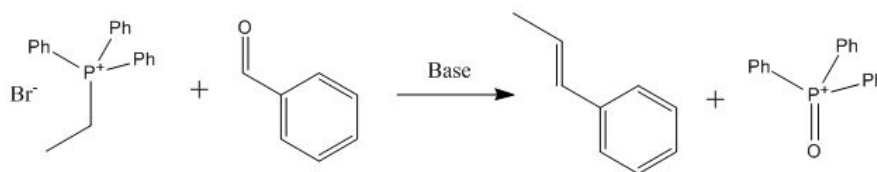
d) In Cyclopentan sind alle Wasserstoffatome äquivalent (da radialsymmetrisch) bzw. haben die zeitlich gemittelte gleiche Umgebung und können somit nicht mit ^1H -NMR unterschieden werden.

PROBLEM 8

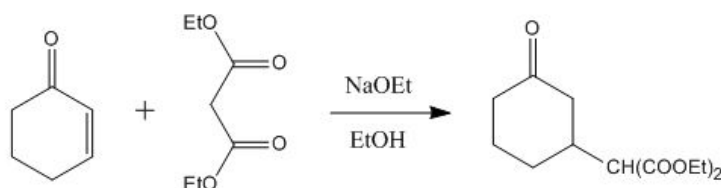
a) Veresterung



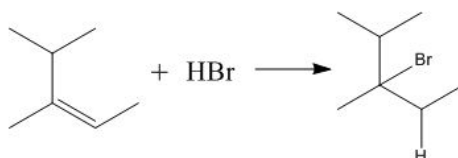
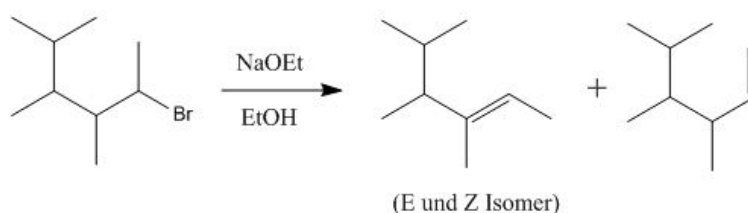
b) Wittigreaktion



c) (Michael-Addition)



d) Hydrobromierung

e) E_2 -Eliminierung

- f) Die gute Abgangsgruppe, das polar-protische Lösungsmittel und die nicht sterisch anspruchsvollen Basen bevorzugen eher das erste abgebildete Produkt (das Saytzev-Produkt). Wahrscheinlich wird man aber ein Gemisch mit beträchtlichen Anteilen von beiden erhalten, da E_2 normalerweise eher das Hoffman-Produkt bevorzugen. Mit Angabe einer einigermaßen guten Begründung erhält man hier auch dann Punkte, wenn man das andere Produkt als Hauptprodukt angibt.

4.3.7 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2010

PROBLEM 1

a) d). Die Gesamtreaktion ist $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ und an der Kathode findet die Reduktion statt.

b) c)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \leftrightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.038 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}} = 2.89 \text{ m}$$

c) b), z.B. bei einer Diazokupplung oder elektrophilen aromatischen Substitution.

d) c)

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

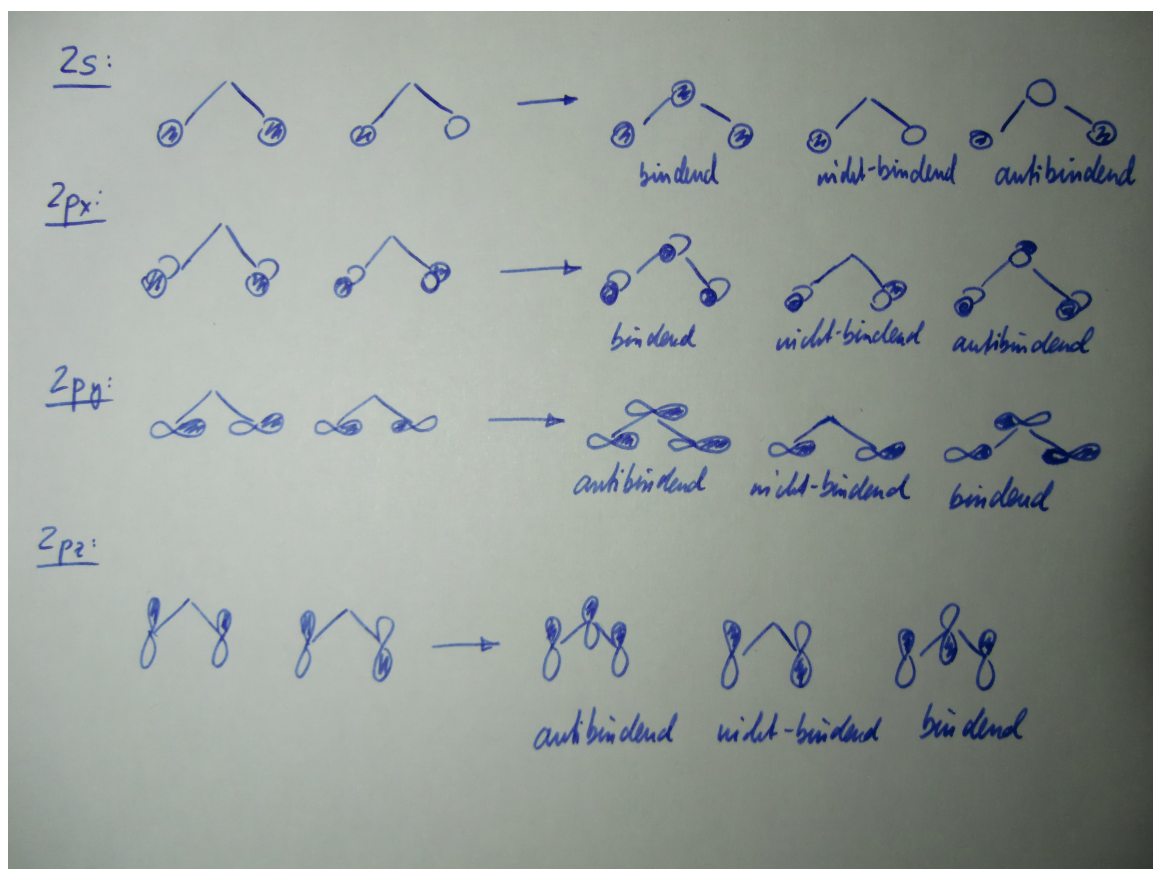
$$\leftrightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{137.2 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = 2.54 \cdot 10^2 \approx 3 \cdot 10^2$$

e) b)

Die Konzentration von Eisen ist deutlich kleiner als die Konzentration von Silber, weshalb die Silberkonzentration als konstant angenommen werden kann. Deshalb hat man eine Reaktion pseudoerster Ordnung, die einem exponentiellen Zeitgesetz folgt.

PROBLEM 2

a)



- b) Es sind die p_z Orbitale. Bei 90° , wie abgebildet, ist das $6a_1$ eine bindende Kombination. Bei 180° ist das $6a_1$ jedoch eine antibindende Kombination (betrachte die Anzahl Knotenebenen bzw. Knotenflächen). Dieser Übergang bindend $\rightarrow$ antibindend ist der Grund für die den starken Anstieg der Energie.

PROBLEM 3

- a) Dodecahedran: Reguläres Fünfeck $\rightarrow 108^\circ$
 Ovalen: Reguläres Sechseck $\rightarrow 120^\circ$
 Winkel in einem regulären n -Eck: $\angle = \frac{180 \cdot (n - 2)}{n}$
- b) Dodecahedran: Tetraedrisch
 Ovalen: Trigonal
- c) Dodecahedran: Tetraedrisch $\rightarrow sp^3$
 Ovalen: Trigonal (planar) $\rightarrow sp^2$
- d) Am meisten Energie wird frei, wenn Winkelspannung abgebaut wird. Dies ist beim Übergang von Dodecahedren zu Dodecahedran ($sp^2 \rightarrow sp^3$) der Fall.
- e) Am wenigsten Energie wird frei, wenn zusätzliche Winkelspannung aufgebaut wird. Dies ist der Fall bei Ovalen.
- f) Knoten B
- g) Knoten C
- h) Die Anzahl Knoten des Types A ist bei beiden gleich (beide haben 12 Fünfecke), C_{180} hat jedoch mehr Knoten des Types B. Da B weniger Abweichung hat als A ist die Abweichung im Durchschnitt grösser bei C_{60} respektive kleiner bei C_{180} .

$$\left(\frac{\angle_A \cdot \#A + \angle_B \cdot \#B}{\sum_{A,B}} \right)_{C_{60}} > \left(\frac{\angle_A \cdot \#A + \angle_B \cdot \#B}{\sum_{A,B}} \right)_{C_{180}}$$

da $(\#B)_{C_{60}} < (\#B)_{C_{180}}$, $(\#A)_{C_{60}} = (\#A)_{C_{180}}$ und $\angle_A > \angle_B$

PROBLEM 4

- a) Länge der Elementarzelle a , # Eisenatome in der Elementarzelle $n = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 \cdot 1 = 2$.
 Berechnung von r über die Raumdiagonale.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2 \cdot m(\text{Fe}_{\text{Atom}})}{a^3} \leftrightarrow a^3 = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{N_A \cdot \rho}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 55.85 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 7.874 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}}} = \sqrt[3]{2.356 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3} = 2.867 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$(4r)^2 = a^2 + a^2 + a^2$$

$$r^2 = \frac{3}{16} \cdot a^2$$

$$\Rightarrow r = \sqrt{\frac{3}{16} \cdot a^2} = 1.241 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

- b) Länge der Elementarzelle b , # Eisenatome in der Elementarzelle $n = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 2$.
Berechnung von r über die Flächendiagonale.

$$(4r)^2 = b^2 + b^2$$

$$\leftrightarrow b = \sqrt{8r^2} = 3.511 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\rho_{\gamma} = \frac{4 \cdot m(\text{Fe}_{\text{Atom}})}{b^3} = \frac{4 \cdot M(\text{Fe})}{N_A \cdot b^3} = 8.572 \text{ g cm}^{-3}$$

- c) Durchschnittliche Anzahl C Atome pro Elementarteile x :

$$\frac{4.3}{100 - 4.3} = \frac{m(\text{C})}{m(\text{Fe})} = \frac{x \cdot M(\text{C})}{2 \cdot M(\text{Fe})}$$

$$x = \frac{4.3 \cdot 2 \cdot M(\text{Fe})}{95.7 \cdot M(\text{C})} = \frac{4.3 \cdot 2 \cdot 55.85 \text{ g mol}^{-1}}{95.7 \cdot 12.01 \text{ g mol}^{-1}} = 0.418$$

- d) Wir nehmen hier an, dass man die gleiche Elementarzelle von α -Eisen verwenden kann. Dies stimmt nicht ganz, da sich durch die eingeschobenen Kohlenstoffatome die Elementarzelle ein bisschen ausdehnen wird.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2 \cdot m(\text{Fe}_{\text{Atom}}) + 0.418 \cdot m(\text{C}_{\text{Atom}})}{a^3} = \frac{(2 \cdot 0.05585 + 0.418 \cdot 0.01201) \text{ kg mol}^{-1}}{(2.867 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}$$

$$\rho = 8.23 \text{ g cm}^{-3}$$

PROBLEM 5

a)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{const} \rightarrow \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k' \cdot [\text{NO}_2\text{HN}_2]$$

Reaktion pseudoerster Ordnung.

- b) Mechanismus 3. Begründung ist die Rechnung in Aufgabe c).

- c) Gleichgewicht:

$$\underbrace{\frac{d[\text{NO}_2\text{NH}^-]}{dt}}_{\approx 0, \text{ Quasigleichgewicht}} = k_4 \cdot [\text{NO}_2\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}] - k_{-4} \cdot [\text{NO}_2\text{NH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\rightarrow [\text{NO}_2\text{NH}^-] \approx \frac{k_4 \cdot [\text{NO}_2\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_5 \cdot [\text{NO}_2\text{NH}^-] = k_5 \cdot \underbrace{\frac{k_4}{k_{-4}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}_{=k} \cdot \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

d)

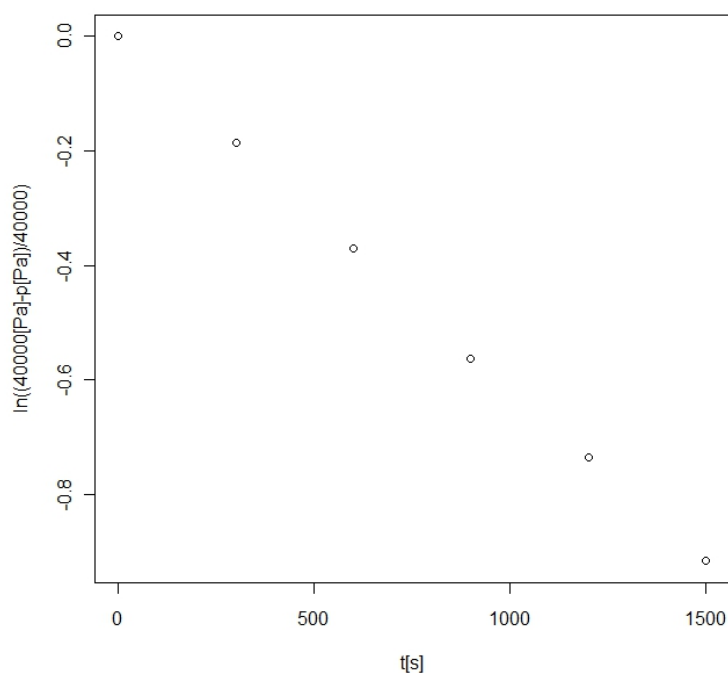
$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \rightarrow \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \cdot \frac{[\text{NO}_2\text{HN}_2] \cdot [\text{OH}^-]}{10^{-14}}$$

Je grösser die Konzentration an OH^- , desto schneller die Reaktion.

- e) Das Auftragen des Logarithmus von $40000 \text{ Pa} - p$ gegen die Zeit ergibt eine Gerade; dieser Ausdruck entspricht dem Partialdruck des NO_2NH_2 . Dies ist das linearisierte Zeitgesetz erster Ordnung, welches sich ergibt, da $[\text{H}_3\text{O}^+]$ konstant ist.

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{dt} = k' \cdot [\text{NO}_2\text{NH}_2] \rightarrow p(\text{NO}_2\text{HN}_2) = p_0(\text{NO}_2\text{HN}_2) \cdot \exp(-k' \cdot t)$$

$$\ln\left(\frac{p(\text{NO}_2\text{HN}_2)}{p_0(\text{NO}_2\text{HN}_2)}\right) = -k' \cdot t$$



- f) k' kann experimentell als Steigung der negativen Ausgleichsgeraden bestimmt werden, siehe die letzte Gleichung unter e).
- g) $k' = 6.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

PROBLEM 6

- a) $\Delta\nu \approx 115 \text{ GHz}$

b)

$$B = \frac{\Delta\nu \cdot h}{2} = \frac{1.15 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{2} = 3.81 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

c)

$$\mu = \frac{16 \cdot 12 \text{ g}^2 \text{ mol}^{-2}}{(16 + 12) \text{ g mol}^{-1} \cdot N_A} = 1.14 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$R = \sqrt{\frac{h^2}{8\pi^2 \cdot \mu \cdot B}} = \sqrt{\frac{2h}{8\pi^2 \cdot \mu \cdot \Delta\nu}} = 3.58 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

4.3.8 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2009

PROBLEM 1

- a) c) und d)
- b) c)
- c) c)
- d) a)
- e) b)
- f) b) und e)
- g) c)
- h) d)

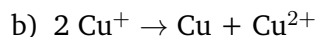
PROBLEM 2

Alle Rechnungen, welche die Berechnung einer Spannung zum Ziel haben, gehen grundsätzlich über $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$. Konstanten wie F werden hier in der Lösung nicht ausgeschrieben.

a)

$$\Delta G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \Delta G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + \Delta G^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})$$

$$x = \frac{(0.153 + 0.521) \text{ V}}{2} = 0.337 \text{ V}$$



$\Delta E^\circ = (0.521 - 0.153) \text{ V} = 0.368 \text{ V}$, das heisst die Reaktion läuft freiwillig ab und Cu^+ ist nicht stabil gegenüber Disproportionierung.

Das Kriterium ist, dass der Schritt zu der höheren Oxidationsstufe ein kleineres Potential besitzen muss als der Schritt zur tieferen Oxidationsstufe.

c)

$$\ln(K) = \frac{\Delta G}{R \cdot T} \text{ und } \Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$$

mit $\Delta E^\circ = 0.368 \text{ V}$ ergibt sich $\Delta G = -35.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\ln(K) = 14.33 \Rightarrow K = 1.67 \cdot 10^6$$

d)

$$K_L = \overbrace{[\text{I}^-]}^{1 \text{ mol}} \cdot [\text{Cu}^+] = [\text{Cu}^+] \cdot 1 \text{ M}$$

Nernstgleichung für die Disproportionierung des Cu^+ :

$$-0.127 \text{ V} = 0.521 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \cdot \log \left(\frac{\overbrace{[\text{Cu}]}^{=1}}{[\text{Cu}^+]} \right)$$

$$\rightarrow [\text{Cu}^+] = 1.04 \cdot 10^{-11} \text{ mol l}^{-1} \Rightarrow K_L = 1.04 \cdot 10^{-11} \text{ M}^2$$

PROBLEM 3

a)

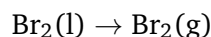
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = (2 \cdot (-36230) - 30910 - 298 \cdot (2 \cdot 198.32 - 130.58 - 245.35)) \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -109.54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{1.0954 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = 1.59 \cdot 10^{19}$$

b) K und K_p haben den gleichen Zahlenwert, da $\Delta n = 0$ ist.

c) Bei der Siedetemperatur ist die Umwandlung

reversibel, das heisst $\Delta G^\circ = 0$

$$0 = (30910 - 0) \text{ J mol}^{-1} - T \cdot (245.35 - 152.23) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Rightarrow T = 331.9 \text{ K}$$

PROBLEM 4a) Die Berechnungen laufen über das Lambert-Beersche Gesetz $A = \epsilon \cdot c \cdot d$

$$A_\infty(B) = 0.179 \text{ (aus der Grafik)}$$

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot d} = \frac{0.179}{0.020 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.95 \text{ cm}} = 9.42 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b) Wertepaar: $50 \text{ s}/A = 0.079$ ($A = 0.8$ ist auch akzeptiert)

$$v = \frac{c_t(B)}{t} = \frac{c_0(A) - c_t(A)}{t}$$

Aus $c = \frac{A}{\epsilon \cdot d}$ folgt

$$c_{50}(B) = \frac{0.079}{9.42 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 0.95 \text{ cm}} = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Rightarrow v = \frac{8.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}}{50 \text{ s}} = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

c)

$$c_t(A) = c_0(A) \cdot \exp(-k \cdot t) \leftrightarrow k = -\frac{1}{50 \text{ s}} \cdot \ln\left(\frac{c_{50}(A)}{c_0(A)}\right)$$

$$c_{50}(A) = c_0(A) - c_{50}(B) = (0.0200 - 0.0088) \text{ mol l}^{-1} = 0.011 \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Rightarrow k = -\frac{1}{50 \text{ s}} \cdot \ln\left(\frac{0.011}{0.020}\right) = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

d)

$$v_0 = k \cdot c_0(A) = 0.012 \text{ s}^{-1} \cdot 0.020 \text{ mol l}^{-1} = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

e)

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{0.693}{0.012 \text{ s}^{-1}} = 60 \text{ s}$$

f) Bei 60 s ist $c(A) = c(B) = 0.010 \text{ mol l}^{-1}$ und entsprechend $A = 0.090$, bei $2 \cdot t_{1/2} = 120 \text{ s}$ müsste A dann $0.090 + 0.045 = 0.135$ sein, was ungefähr stimmt.Man könnte es weiter mit $n \cdot t_{1/2}$ prüfen.

PROBLEM 5

a) In 100 g sind:

$$n(\text{O}) : n(\text{H}) : n(\text{S}) = 3.59 : 3.59 : 0.448 = 8 : 8 : 1$$

$$\frac{24.62}{0.448} = 54.92 \rightarrow X = \text{Mangan}$$

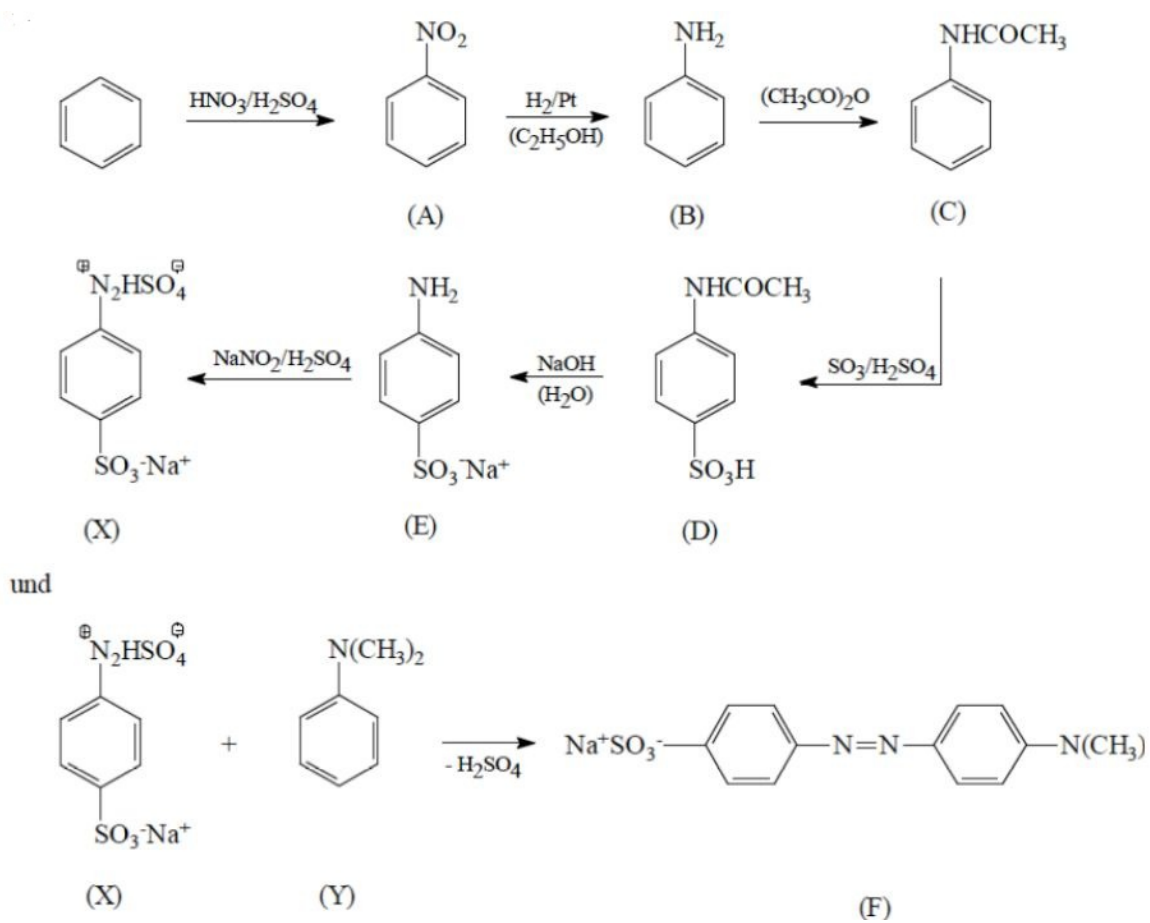
Summenformel der Verbindung A: $\text{MnH}_8\text{O}_8\text{S} \rightarrow$ Verbindung A: $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ b) B: $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ C: $\text{Mn}(\text{OH})_2$ D: MnO_2 oder $\text{MnO}(\text{OH})_2$ E: MnS F: MnCO_3 G: MnO_4^- I: $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ J: $\text{BaSO}_4 + \text{MnCl}_2$

c)

	Formel	Ungepaarte Elektronen	BM
A	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	5	5.92
G	MnO_4^-	0	0
I	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	1	1.73

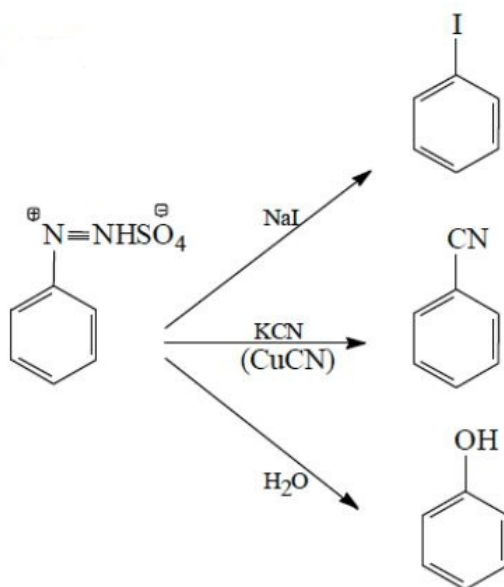
Die Ligandenfeldaufspaltung Δ_o in den oktaedrischen Komplexen A und I ist sehr verschieden: Bei A ist sie kleiner als die Paarungsenergie der Elektronen, daher sind alle fünf d Orbitale einfach besetzt; es resultiert ein high spin Komplex mit 5 ungepaarten Elektronen. Im Gegensatz dazu ist Δ_o bei den Cyanid-Liganden deutlich grösser als die Paarungsenergie; es resultiert ein low spin Komplex, in dem nur die drei t_{2g} Orbitale besetzt sind.

PROBLEM 6



a)

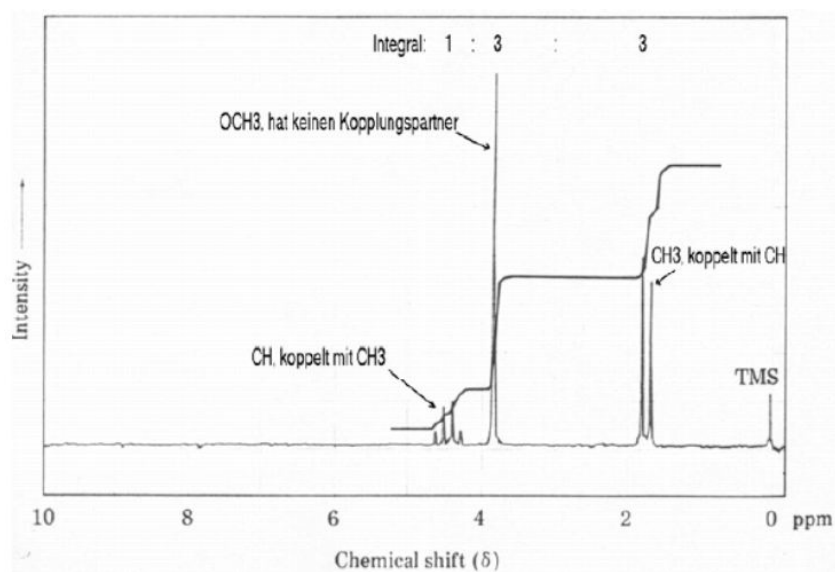
b)



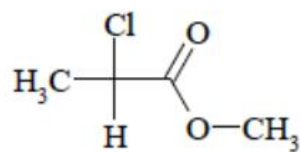
PROBLEM 7

a) Das Isotopenmuster ist charakteristisch für Chlor $\rightarrow$ $C_4H_7ClO_2$.

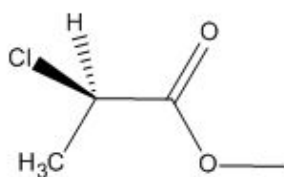
b)



c)



d)



4.3.9 FINALRUNDE THEORETISCHE PRÜFUNG 2008

PROBLEM 1

1. 4 Niederschläge: BaCO_3 , ZnCO_3 , Ag_2CO_3 und AgCl .

2.

$$n(\text{HCl}) = \frac{25.5 \text{ g}}{35.5 \text{ g mol}^{-1}} = 0.72 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{90 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 5 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow x = \frac{0.72}{0.72 + 5} = 0.13$$

3.

$$n(\text{C}) = \frac{58.82}{12} = 4.9, \quad n(\text{H}) = \frac{9.8}{1} = 9.8, \quad n(\text{O}) = \frac{31.27}{16} = 1.95$$

$$\Rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$$

4.

$$K_S = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \leftrightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_S \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{6.5 \cdot 10^{-5} \cdot 1}{2} = 3.25 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = 4.5$$

5. Na

6. a)

7. NO_2^+ , 180° , isoelektronisch zu CO_2

8. 3-Ethyl-2-methylhexan-2-ol

PROBLEM 2

a)



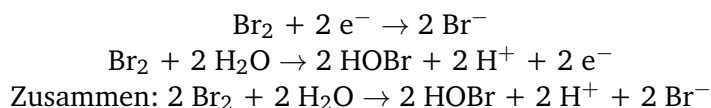
b)

$$K_1 = \frac{[\text{HOBr}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Br}^-]}{[\text{Br}_2]} = \frac{0.00115^3}{0.2141 - 0.00115} = 7.14 \cdot 10^{-9}$$

c)

$$\Delta G_1^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_1) = -8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln(7.14 \cdot 10^{-9}) = 4.65 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

d)



$$\Delta E = \frac{-2 \cdot \Delta G_1^\circ}{z \cdot F} = E_2^\circ - E_3^\circ$$

$$E_3^\circ = 1.087 \text{ V} + \frac{2 \cdot 4.65 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{2 \cdot 9.65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}} = 1.57 \text{ V}$$

e) 0.2141 mol Br_2 reagiert mit $\frac{0.2141 \text{ mol}}{3} = 0.0714 \text{ mol}$ Harnstoff. Wir wissen, dass die Reaktion dann vollständig ablaufen kann mit den gegebenen Reaktionsgleichungen.

$$\Rightarrow m = 0.0714 \text{ mol} \cdot (12 + 16 + 2 \cdot 16) \text{ g mol}^{-1} = 4.28 \text{ g}$$

f) Der pH folgt aus der Konzentration von H^+ , welche vom gebildeten HBr stammt.

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 0.2141 \text{ M} = 0.4282 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log(0.4282) = 0.368$$

g)

$$E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0.059 \text{ V} \cdot \log([\text{Ag}^+])$$

$$[\text{Br}^-] = 0.4282 \text{ M}, [\text{Ag}^+] = \frac{K_L}{[\text{Br}^-]} = \frac{8.1 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2}{0.4282 \text{ M}} = 1.9 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 0.800 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \log(1.9 \cdot 10^{-12}) = 0.11 \text{ V}$$

PROBLEM 3

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}^-], v_0 = k \cdot [\text{NO}]_0^2 \cdot [\text{Cl}^-]_0$$

$$\Rightarrow v = v_0 \cdot \left(\frac{[\text{NO}]_t}{[\text{NO}]_0} \right)^2 \cdot \frac{[\text{Cl}^-]_t}{[\text{Cl}^-]_0} = v_0 \cdot \left(\frac{[\text{NO}]_t}{0.02 \text{ mol l}^{-1}} \right)^2 \cdot \frac{[\text{Cl}^-]_t}{0.02 \text{ mol l}^{-1}}$$

1.

$$[\text{NO}] = 0.01 \text{ mol l}^{-1}, [\text{Cl}^-] = 0.015 \text{ mol l}^{-1}$$

$$v = v_0 \cdot \left(\frac{0.01 \text{ mol l}^{-1}}{0.02 \text{ mol l}^{-1}} \right)^2 \cdot \frac{0.015 \text{ mol l}^{-1}}{0.02 \text{ mol l}^{-1}} = 0.1875 \cdot v_0$$

2.

$$[\text{NO}] = 0 \Rightarrow v = 0$$

3.

$$[\text{NO}] = 0.0067 \text{ mol l}^{-1}, [\text{Cl}^-] = 0.013 \text{ mol l}^{-1}$$

$$v = v_0 \cdot \left(\frac{0.0067 \text{ mol l}^{-1}}{0.02 \text{ mol l}^{-1}} \right)^2 \cdot \frac{0.013 \text{ mol l}^{-1}}{0.02 \text{ mol l}^{-1}} = 7.3 \cdot 10^{-2} \cdot v_0$$

4.

$$v = v_0 \cdot \left(\frac{0.04 \text{ mol l}^{-1}}{0.02 \text{ mol l}^{-1}} \right)^2 \cdot \frac{0.02 \text{ mol l}^{-1}}{0.02 \text{ mol l}^{-1}} = 4 \cdot v_0$$

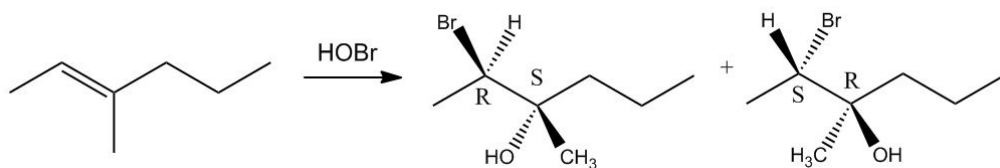
5.

$$[\text{NO}] = [\text{Cl}^-] = 0.04 \text{ mol l}^{-1}, v = v_0 \cdot \left(\frac{0.04 \text{ mol l}^{-1}}{0.02 \text{ mol l}^{-1}} \right)^2 \cdot \frac{0.04 \text{ mol l}^{-1}}{0.02 \text{ mol l}^{-1}} = 8 \cdot v_0$$

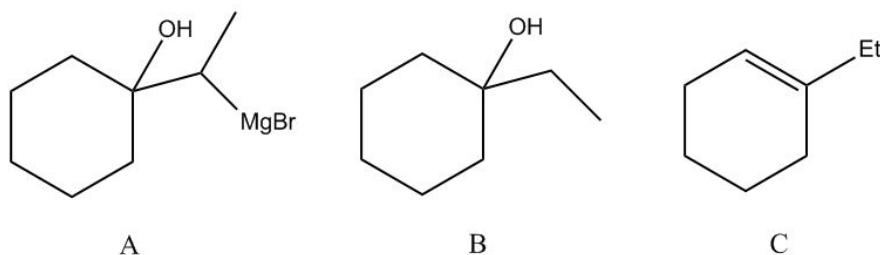
PROBLEM 4

1. a) R,S-1,2-Dihydroxycyclohexan oder S,R-1,2-Dihydroxycyclohexan. Chiral.
- b) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, Butan-1,4-disäure. Nicht chiral.

2. R,S-2-Brom-3-methylhexan-3-ol und/oder S,R-2-Brom-3-methylhexan-3-ol



3.



PROBLEM 5

1. Gelbe Farbe

2. Die Extinktion beträgt 0.5, da die Hälfte der Lichtintensität absorbiert wird.

$$\log(2) = \epsilon \cdot c \cdot L \leftrightarrow \log(0.5) = -\epsilon \cdot c \cdot L \leftrightarrow c = \frac{\log(2)}{\epsilon \cdot L} = 6.00 \cdot 10^{-5} \text{ M} = [\text{X}^-]$$

$$[\text{HX}]_{\text{tot}} = \frac{8.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{0.1 \text{ l}} = 8.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}, [\text{HX}]_{\text{eff}} = (8.00 - 6.00) \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4.2} \text{ M} = 6.31 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{6.31 \cdot 10^{-5} \cdot 6 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-5}} = 1.89 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_a = -\log(K_a) = -\log(1.89 \cdot 10^{-4}) = 3.72$$

4.4 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG

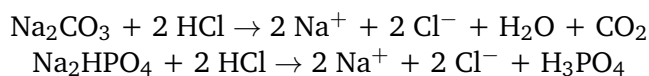
4.4.1 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2016

AUFGABE 1

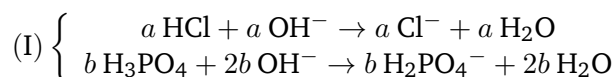
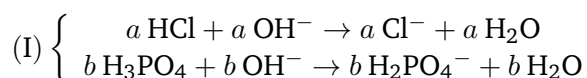
a) Die Tabelle könnte folgendermassen aussehen:

	Titration BCG V_{BCG} [ml]	Titration TP V_{TP} [ml]
	8.0	12.0
	8.1	12.1
	7.9	11.9
Durchschnitt:	8.0	12.0

b)



c) Die Menge an Na_2HPO_4 in der 10 ml Probe kann mit der zweiten Titration berechnet werden. Dafür betrachten wir, was in den beiden Titrationen bezeichnet mit (I) und (II) geschieht (a und b sind hier direkt die Molmengen):



Damit sieht man, dass bei der ersten Titration $a + b$ und bei der zweiten Titration $a + 2b$ Mol OH^- verbraucht werden. Dadurch ist die Menge an H_3PO_4 in der Titrationslösung gegeben durch

$$\begin{aligned}n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = b &= n_{\text{titr, (II)}} - n_{\text{titr, (I)}} = (V_{\text{titr, (II)}} - V_{\text{titr, (I)}}) \cdot c_{\text{titr}} \\ &= (12.0 \text{ ml} - 8.0 \text{ ml}) \cdot 0.05 \text{ mol l}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 0.20 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Die Menge an HCl a ist damit

$$a = n_{\text{titr, (I)}} - b = 8.0 \text{ ml} \cdot 0.05 \text{ mol l}^{-1} - 0.2 \text{ mmol} = 0.2 \text{ mmol}$$

Mit dem Verdünnungsfaktor 10 vom Messkolben zur Probe hat man damit eine ursprüngliche Menge an NaH_2PO_4 von $n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 2.0 \text{ mmol}$.

Die Menge an Na_2CO_3 kann man dann berechnen über die zugegebene Menge an HCl und dem übrig gebliebenen HCl :

$$\begin{aligned}n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= \frac{n_{\text{HCl}} - n_{\text{HCl, titr}} - 2 \cdot n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}{2} = \frac{1 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.01 \text{ l} - 0.002 \text{ mol} - 2 \cdot 0.002 \text{ mol}}{2} \\ &= 0.002 \text{ mol}\end{aligned}$$

AUFGABE 2

Ein Hinweis auf das Reaktionsschema ist das 1 : 2 Verhältnis der Edukte. HIER BILD EINFÜGEN
Durch das leicht saure Silicagel wird die Rückreaktion katalysiert.

4.4.2 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2015

AUFGABE 1

AUSWERTUNG

Die titrierten Volumen seien $V_1(\text{Zn}^{2+}) = 15 \text{ ml}$ und $V_2(\text{Zn}^{2+}) = 15 \text{ ml}$.

Da es sich bei beiden Titrationen um Rücktitrationen handelt, kann die Zinkkonzentration berechnet werden durch

$$\begin{aligned} c(\text{Zn}^{2+}) &= \frac{n_1(\text{EDTA}) - n_1(\text{Zn}^{2+})}{V_{\text{Probe}}} = \frac{V_1(\text{EDTA}) \cdot n(\text{EDTA}) - V_1(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{Zn}^{2+})}{V_{\text{Probe}}} \\ &= \frac{0.01 \text{ l} \cdot 0.05 \text{ mol l}^{-1} - 0.015 \text{ l} \cdot 0.01 \text{ mol l}^{-1}}{0.01 \text{ l}} = 0.035 \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

Die Magnesiumkonzentration kann berechnet werden durch

$$\begin{aligned} c(\text{Mg}^{2+}) &= \frac{n_2(\text{EDTA}) - n_2(\text{Zn}^{2+})}{V_{\text{Probe}}} = \frac{V_2(\text{EDTA}) \cdot n(\text{EDTA}) - V_2(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{Zn}^{2+})}{V_{\text{Probe}}} \\ &= \frac{0.005 \text{ l} \cdot 0.05 \text{ mol l}^{-1} - 0.015 \text{ l} \cdot 0.01 \text{ mol l}^{-1}}{0.01 \text{ l}} = 0.01 \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

Für die Massen von Magnesium und Zink bekommt man damit

$$\begin{aligned} m(\text{Mg}^{2+}) &= c(\text{Mg}^{2+}) \cdot V_{\text{Gesamt}} \cdot M(\text{Mg}^{2+}) = 0.01 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.1 \text{ l} \cdot 24.3 \text{ g mol}^{-1} = 2.43 \cdot 10^{-2} \text{ g} \\ m(\text{Zn}^{2+}) &= c(\text{Zn}^{2+}) \cdot V_{\text{Gesamt}} \cdot M(\text{Zn}^{2+}) = 0.035 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.1 \text{ l} \cdot 65.4 \text{ g mol}^{-1} = 0.229 \text{ g} \end{aligned}$$

FRAGEN

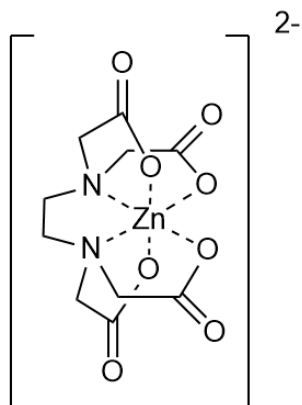
Die ersten drei Fragen sind identisch zu denjenigen der praktischen Finalprüfung 2014.

a)



b) Wie in obenstehender Reaktionsgleichung ersichtlich wird die Lösung zunehmend saurer. Sollte die Lösung jedoch zu sauer werden, bindet EDTA nicht mehr vollständig mit zweiwertigen Metallkationen, da nicht mehr alle Carbonsäuregruppen von EDTA deprotoniert werden können.

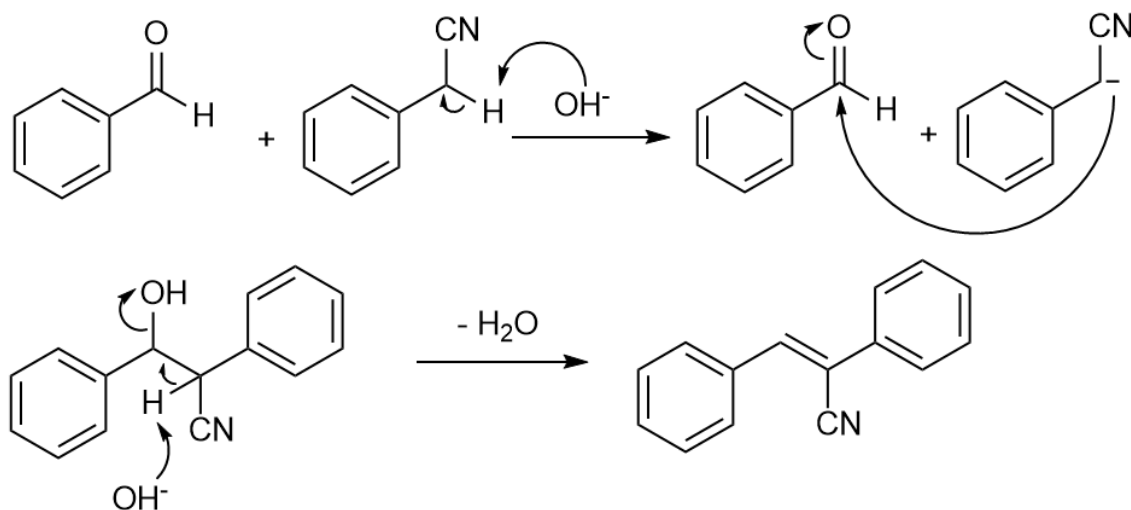
c)



- d) Nach der ersten Zugabe von EDTA wird sowohl Magnesium wie auch Zink von EDTA komplexiert. Bei der Zugabe von Zinkionen werden diese zunächst durch noch unkomplexierte EDTA-Moleküle komplexiert. Sobald alle EDTA-Moleküle komplexiert vorliegen, verdrängen die weiter zugegebenen Zinkionen zunächst die Magnesiumionen aus den Magnesium-EDTA-Komplexen. Der Indikator Xylenolorange ändert seine Farbe nicht durch das Vorhandensein von Magnesiumionen in der Lösung sondern nur von *d*-Blockmetallionen wie z.B. Zinkionen in der Lösung. Deshalb muss man soviel Zink zugeben wie zu Beginn EDTA-Moleküle vorhanden waren, die nicht mit Zink komplexiert waren. Nach der ersten Titration liegen sämtliche Magnesiumionen unkomplexiert vor, welche nun mit der zweiten Zugabe von EDTA komplexiert werden. Die Konzentration kann hierbei durch eine normale Rücktitration durchgeführt werden, da sämtliche Zinkionen als EDTA-Komplexe vorliegen und daher für die zweite Titration vernachlässigt werden können. Der Umschlag erfolgt sobald die zugegebenen Zinkionen beginnen, die Magnesiumionen aus ihren EDTA-Komplexen zu verdrängen. Es ist wichtig, im ersten Schritt nicht zu viel zu titrieren, da zuviele Zinkionen in der ersten Titration bedeuten, dass man weniger Zinkionen in der zweiten Titration benötigt als eigentlich notwendig wären.

AUFGABE 2

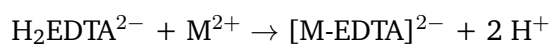
Die Reaktion verläuft folgendermassen:



4.4.3 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2014

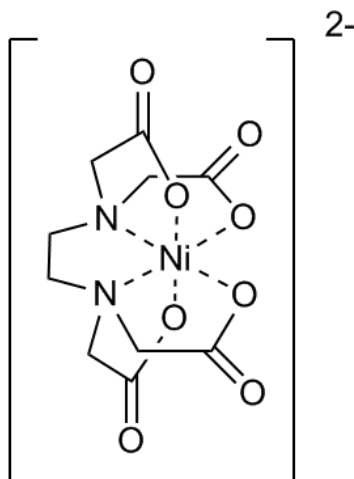
Antworten auf die Fragen:

1.

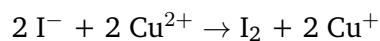


2. Damit die Lösung durch die freiwerdenden H^+ nicht sauer wird, wodurch die Titration nicht mehr gut funktionieren würde.

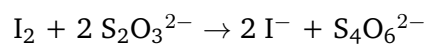
3.

4. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

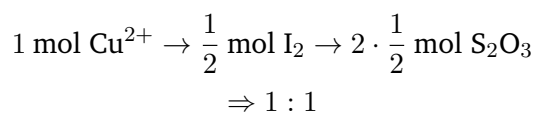
5.



6.



7.



Das titrierte Volumen an EDTA Lösung sei V_{EDTA} , das titrierte Volumen an Thiosulfatlösung sei $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$.

Die Gesamtkonzentration c_{M} an Metallionen in der ursprünglichen Lösung wird mittels EDTA Titration bestimmt zu

$$c_{\text{M}} = \frac{n_{\text{M}}}{V_{\text{M}}} = \frac{n_{\text{EDTA}}}{V_{\text{M}}} = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}}{10 \text{ ml}} = \frac{0.01 \text{ mol l}^{-1} \cdot V_{\text{EDTA}}}{0.01 \text{ l}}$$

Die Kupferkonzentration c_{Cu} in der ursprünglichen Lösung wird mittels der Thiosulfattitration bestimmt

$$c_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Cu}}}{V_{\text{Cu}}} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V_{\text{Cu}}} = \frac{0.05 \text{ mol l}^{-1} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{0.025 \text{ l}}$$

Entsprechend ist die Nickelkonzentration c_{Ni} gegeben durch

$$c_{\text{Ni}} = c_{\text{M}} - c_{\text{Cu}}$$

Die Massen in der ursprünglichen Lösung erhält man durch

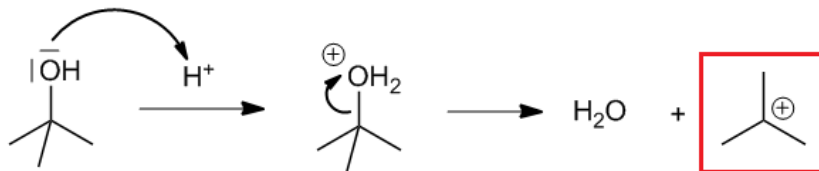
$$m_{\text{Ni}} = M_{\text{Ni}} \cdot n_{\text{Ni}} = M_{\text{Ni}} \cdot c_{\text{Ni}} \cdot V_{\text{Ni}} = 58.69 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.5 \text{ l} \cdot c_{\text{Ni}}$$

$$m_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \cdot n_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.5 \text{ l} \cdot c_{\text{Cu}}$$

4.4.4 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2013

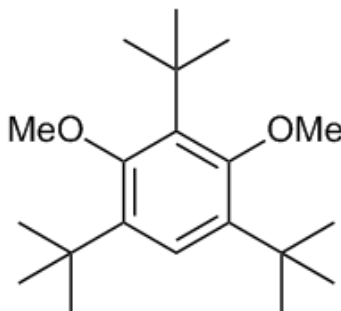
PROBLEM 1

- a) Zunächst findet eine säurekatalysierte Dehydratisierung statt. Diese wird durch den tertiären Alkohol zusätzlich begünstigt.



Der zweite Schritt ist eine elektrophile aromatische Substitution. Die reaktive Spezies ist rot umrahmt.

- b) Nach den 3 Substitutionen ortho und para zu den Methoxygruppen sieht das Molekül folgendermassen aus:

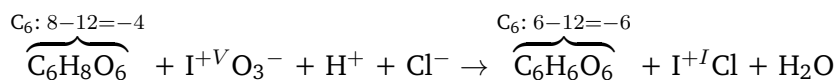


Bei 1,4-Dimethoxybenzen können aufgrund sterischer Hinderung nicht alle Positionen besetzt werden.

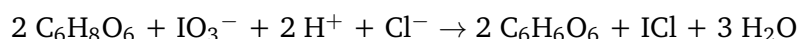
PROBLEM 2

Die Probe wird entsprechend den Anweisungen behandelt und analysiert. Die hier gegebenen Werte sind beispielhaft, bei einer praktischen Durchführung können je nach Sorgfalt der Durchführung Schwankungen auftreten.

- a) Da es sich um eine Redoxgleichung handelt, sollte man sich zunächst die Oxidationszahlen anschauen.



Entsprechend braucht es pro Molekül Iodat IO_3^- zwei Moleküle Ascorbinsäure, damit die Elektronenbilanz ausgeglichen ist. Damit ergibt sich



- b) Die zu titrierende Mole n_{asc} von Ascorbinsäure seien in beiden Fällen gleich gross. Dann benötigt man in 1 M HCl $n_{1\text{M}} = \frac{n_{\text{asc}}}{3}$ Mole Iodat und in 5 M HCl $n_{5\text{M}} = \frac{n_{\text{asc}}}{2}$ Mole Iodat. Da die Konzentration der Iodatlösung gleich sein soll, gilt für das Verhältnis der benötigten Volumen

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{n_{1\text{M}}}{n_{5\text{M}}} = \frac{\frac{n_{\text{asc}}}{3}}{\frac{n_{\text{asc}}}{2}} = \frac{2}{3} \Rightarrow V_2 = \left(\frac{3}{2}\right) \cdot V_1$$

Als durchschnittlich verbrauchtes Volumen an 0.1 molarer Iodatlösung sei 28.0 ml bestimmt worden. Die Molmenge an während der Titration verbrauchten Iodatmoleküle beträgt somit

$$n_{\text{IO}_3^-} = 0.0280 \text{ l} \cdot 1 \text{ mol l}^{-1} = 2.80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Durch Berücksichtigung des stöchiometrischen Faktors 3 und des Faktors 10 aufgrund dessen, dass man nur 25 ml der ursprünglichen 250 ml Lösung verwendete, erhält man als Molmenge Ascorbinsäure in der ursprünglichen Lösung

$$n_{\text{asc}} = 3 \cdot 10 \cdot 2.80 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 8.40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Damit erhält man

$$m_{\text{asc}} = n_{\text{asc}} \cdot M_{\text{asc}} = 8.40 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 176 \text{ g mol}^{-1} = 14.8 \text{ g}$$

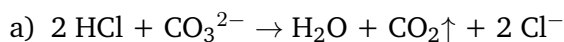
$$\Rightarrow c_{\text{asc}} = \frac{m_{\text{asc}}}{V} = \frac{14.8 \text{ g}}{0.25 \text{ l}} = 59.1 \text{ g l}^{-1} = 59.1 \text{ mg ml}^{-1}$$

Man sollte am Ende die Antwort auch in der gefragten Einheit angeben.

4.4.5 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2012

PROBLEM 1

Die Probe wird entsprechend den Anweisungen behandelt und analysiert. Die hier gegebenen Werte sind beispielhaft, bei einer praktischen Durchführung können je nach Sorgfalt der Durchführung Schwankungen auftreten.



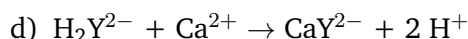
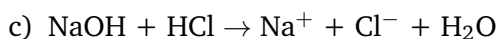
b) Die Anzahl Mole NaOH werden berechnet durch

$$n = c \cdot V$$

Verbrauchtes Volumen NaOH:

Volumen NaOH	Konzentration NaOH [M]	Mol NaOH [mol]
9.7 ml	0.1	$9.7 \cdot 10^{-4}$
9.6 ml	0.1	$9.6 \cdot 10^{-4}$
9.6 ml	0.1	$9.6 \cdot 10^{-4}$

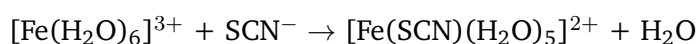
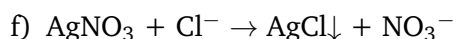
$$\rightarrow \bar{V}_{\text{NaOH}} = 9.63 \text{ ml}, \bar{n}_{\text{NaOH}} = 9.63 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$



e) Verbrauchtes Volumen EDTA:

Volumen EDTA	Konzentration EDTA [M]	Mol EDTA [mol]
12.9 ml	0.05	$6.45 \cdot 10^{-4}$
12.75 ml	0.05	$6.38 \cdot 10^{-4}$
12.8 ml	0.05	$6.40 \cdot 10^{-4}$

$$\rightarrow \bar{V}_{\text{EDTA}} = 12.8 \text{ ml}, \bar{n}_{\text{EDTA}} = 6.41 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$



g) Verbrauchtes Volumen NH_4SCN :

Volumen NH_4SCN	Konzentration NH_4SCN [M]	Mol NH_4SCN [mol]
14.5 ml	0.1	$1.45 \cdot 10^{-3}$
14.3 ml	0.1	$1.43 \cdot 10^{-3}$
14.4 ml	0.1	$1.44 \cdot 10^{-3}$

$$\rightarrow \bar{V}_{\text{EDTA}} = 14.4 \text{ ml}, \bar{n}_{\text{EDTA}} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

h) Man beachte jeweils immer die Verdünnungen! Es werden jeweils mit den ungerundeten Werten weitergerechnet, auch wenn die gerundeten Werte aufgeschrieben werden.

Titration mit NaOH:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) \cdot \frac{250 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} = 1.20 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Zugegebene Mole HCl: $0.02 \text{ l} \cdot 1 \text{ M} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$\Rightarrow n(\text{CaCO}_3) = \frac{n(\text{HCl})}{2} = \frac{(2.00 - 1.20) \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{2} = 3.98 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Titration mit EDTA:

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+}) \cdot \frac{250 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} = 8.01 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n(\text{CaCl}_2) = 8.01 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - n(\text{CaCO}_3) = 4.03 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Zugegebene Menge an Ag^+ : $0.04 \text{ l} \cdot 0.1 \text{ M} = 4.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) \cdot \frac{250}{20} = (4.00 - 1.44) \text{ mol} \cdot \frac{250}{20} = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

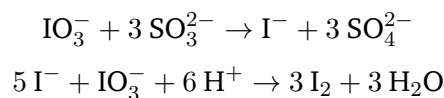
$$n(\text{Cl}^-) = 2 \cdot n(\text{CaCl}_2) + n(\text{HCl}) + n(\text{NaCl})$$

$$\Rightarrow n(\text{NaCl}) = n(\text{Cl}^-) - (2 \cdot n(\text{CaCl}_2) + n(\text{HCl})) = (3.2 - 2.0 - 2 \cdot 0.403) \text{ mol} = 4.04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

4.4.6 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2011

PROBLEM 1

a)



b)

$$t_U = \text{const} \cdot \frac{1}{c(\text{SO}_3^{2-})^{0.904}} = \text{const} \cdot c(\text{SO}_3^{2-})^{-0.904}$$

Das Verhältnis der Zeitveränderung bis zum Umschlag bei einer Sulfidkonzentration c_1 mit $c_1 > c_2$ beträgt

$$\frac{t_{Uc_1}}{t_{Uc_2}} = \frac{c_1^{-0.904}}{c_2^{-0.904}} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{-0.904} = \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^{0.904} < 1$$

Die Zeit bis zum Umschlag wird kleiner

c) Umformen und anwenden der Logarithmusgesetze

$$t_U = \frac{2.3 \cdot 10^8 - 5.8 \cdot 10^6 \cdot T + 4.8 \cdot 10^4 \cdot T^2}{c(\text{SO}_3^{2-})^a \cdot c(\text{IO}_3^-)^b}$$

$$\Leftrightarrow c(\text{IO}_3^-)^b = \frac{2.3 \cdot 10^8 - 5.8 \cdot 10^6 \cdot T + 4.8 \cdot 10^4 \cdot T^2}{c(\text{SO}_3^{2-})^a \cdot t_U} \quad \left| \ln \right.$$

$$\Leftrightarrow b \cdot \ln(c(\text{IO}_3^-)) = \ln \left(\frac{2.3 \cdot 10^8 - 5.8 \cdot 10^6 \cdot T + 4.8 \cdot 10^4 \cdot T^2}{c(\text{SO}_3^{2-})^a \cdot t_U} \right)$$

$$\Leftrightarrow b = \frac{\ln \left(\frac{2.3 \cdot 10^8 - 5.8 \cdot 10^6 \cdot T + 4.8 \cdot 10^4 \cdot T^2}{c(\text{SO}_3^{2-})^a \cdot t_U} \right)}{\ln(c(\text{IO}_3^-))}$$

d) Zunächst werden die Konzentrationen von Sulfid und Iodat in den Lösungen B und C berechnet:

$$B : c(\text{SO}_3^{2-}) = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}}{V} = \frac{\frac{1.16 \text{ g}}{(2 \cdot 22.99 + 32.06 + 3 \cdot 16.00) \text{ g mol}^{-1}}}{1 \text{ l}} = 9.20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C : c(\text{IO}_3^-) = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M(\text{KIO}_3)}}{V} = \frac{\frac{4.3 \text{ g}}{(39.1 + 126.9 + 3 \cdot 16.0) \text{ g mol}^{-1}}}{1 \text{ l}} = 2.02 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Die entsprechenden Konzentrationen in den Versuchen können dann berechnet werden durch

$$c(\text{SO}_3^{2-}) = \frac{V_B}{V_{\text{total}}} \cdot 9.20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$c(\text{IO}_3^-) = \frac{V_C}{V_{\text{total}}} \cdot 2.00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Durchführung: Die entsprechenden Mengen werden mit Messkolben abgemessen und dann in ein Becherglas gegeben. Das Protokoll könnte folgendermassen aussehen:

Versuch Nr	T in °C	V_{Wasser} in ml	V_B in ml	V_C in ml	V_{Total} in ml	c_{Sulfit} in M	c_{Iodat} in M	t_U in s
1	22	100	50	50	220	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$4.58 \cdot 10^{-3}$	15

e) Die Tabelle könnte folgendermassen aussehen:

Versuch Nr	T in °C	V_{Wasser} in ml	V_B in ml	V_C in ml	V_{Total} in ml	c_{Sulfit} in M	c_{Iodat} in M	t_U in s	b_i
2	22	125	50	25	220	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$2.28 \cdot 10^{-3}$	47	-3.45
3	24	140	50	10	220	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$9.13 \cdot 10^{-4}$	225	-2.76
4	24	125	25	50	220	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$4.57 \cdot 10^{-3}$	55	-3.98
5	24	140	10	50	220	$4.18 \cdot 10^{-4}$	$4.57 \cdot 10^{-3}$	47	-3.91

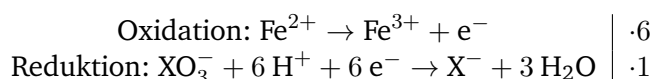
Berechneter Mittelwert für b : -3.5

PROBLEM 2

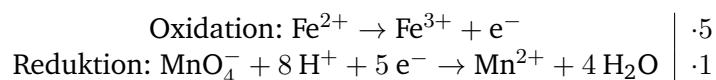
Zunächst wird mit Na_2CO_3 das Calcium als CaCO_3 ausgefällt, da es sonst zusammen mit dem Halogenat ausfallen und die Probe verunreinigen würde. Dafür wird Na_2CO_3 dazugegeben, bis sich kein Ausfall mehr bildet und das Gemisch gefiltert. Der Rückstand enthält das CaCO_3 und wird nicht mehr benötigt.

Im Eisbad wird dann zum Filtrat K_2CO_3 zugegeben, solange Kaliumhalogenat KXO_3 ausfällt. Je tiefer die Temperatur, desto schwerer löslich ist das Kaliumhalogenat und desto höher wird dann die Ausbeute sein. Der Ausfall wird durch Filtration von der Lösung getrennt und bildet die Probe. Bei der Zugabe von Eisen(II)sulfat wird das Eisen vom Halogenat zum Eisen(3+) oxidiert. Bei der Titration mit Kaliummanganat wird das restliche vorhandene Eisen(2+) oxidiert, woraus mit der Angabe, wieviel Eisen(2+) ursprünglich vorhanden war, die Menge an Kaliumhalogenat berechnet werden kann.

Zugabe von FeSO_4 :



Titration:



- a) Die hier angegebenen Werte sind nur Beispielswerte, welche man bei der Durchführung bekommen könnte. Abhängig von der Sorgfalt der Durchführung erhält man unterschiedliche Werte. Solange die Werte in einem akzeptablen (einem ziemlich weiten) Rahmen bleiben, bekommt man für die Durchführung trotzdem die volle Punktzahl.
Es wurde 2.437 g Eisen(II)sulfat zugegeben; der erhaltene Titrationswert beträgt 42.6 ml der KMnO_4 Masslösung.

$$n_1(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{FeSO}_4) = \frac{2.437 \text{ g}}{(55.85 + 32.06 + 3 \cdot 16.00) \text{ g mol}^{-1}} = 1.604 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Titr}}(\text{Fe}^{2+}) = 42.6 \text{ ml} \cdot 50 \cdot 10^{-6} \cdot \text{mol ml}^{-1} = 2.13 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_2(\text{Fe}^{2+}) = n_1(\text{Fe}^{2+}) - 5 \cdot n_{\text{Titr}}(\text{Fe}^{2+}) = 1.604 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 2.13 \cdot 10^{-3} = 5.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\rightarrow n(\text{KXO}_3) = \frac{1}{6} \cdot n_2(\text{Fe}^{2+}) = \frac{5.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{6} = 8.99 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\rightarrow M(\text{KXO}_3) = \frac{m}{n(\text{KXO}_3)} = \frac{0.120 \text{ g}}{8.99 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = 134 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{X} : M(\text{X}) \approx (134 - 39 - 3 \cdot 16) \text{ g mol}^{-1} = 47 \text{ g mol}^{-1}$$

$\Rightarrow \text{X} = \text{Cl}$ (Das nächsttiefere Halogen)

b)

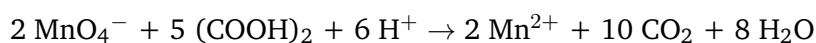
$$m(\text{KClO}_3) = n(\text{KClO}_3) \cdot M(\text{KClO}_3) = 8.99 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 122.55 \text{ g mol}^{-1} = 0.110 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m\%(\text{KClO}_3) = \frac{m(\text{KClO}_3)}{m} = \frac{0.110 \text{ g}}{0.120 \text{ g}} \cdot 100\% = 92\%$$

4.4.7 FINALRUNDE PRAKTISCHE PRÜFUNG 2010

PROBLEM 1

a)



b) Die hier gegebenen Werte sind als Beispiel gedacht.

0.137 g Oxalsäure wurden eingewogen, entsprechend der Anleitung behandelt und titriert. Die verbrauchte Menge der 0.02 M KMnO_4 -Lösung war 25.5 ml. Damit ergibt sich:

$$m(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot \frac{5}{2} \cdot M(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)$$

$$= 0.02 \text{ M} \cdot 0.0255 \text{ l} \cdot \frac{5}{2} \cdot 90 \text{ g mol}^{-1} = 0.115 \text{ g}$$

$$m(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot \frac{5}{2} \cdot M(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$$

$$= 0.02 \text{ M} \cdot 0.0255 \text{ l} \cdot \frac{5}{2} \cdot 108 \text{ g mol}^{-1} = 0.138 \text{ g}$$

→ Die Oxalsäure ist ein Monohydrat: $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.