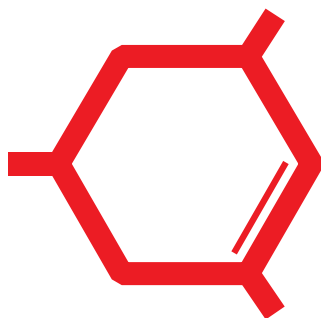




45. Österreichische Chemieolympiade Bundeswettbewerb

Theoretischer Teil 30. Mai 2019

.....
Name

	bp	/	rp	/	rp _{max}
1 Mendelejew und die Elemente	/		/		7
2 Organische Chemie und Musik	/		/		21
3 Kupfer und andere Metalle	/		/		4
4 Energie und konjugierte Systeme	/		/		10
5 Weisteingleichgewicht	/		/		7
6 Kinetisches	/		/		5
7 Verdampfen und Kühlen	/		/		6
Gesamtpunkte:					/ 60

Hinweise

- Sie haben für das Lösen der Aufgaben 5 Stunden Zeit und dürfen dabei folgende Hilfsmittel verwenden:
 - einen nicht programmierbaren Taschenrechner
 - die ausgegebene Formelsammlung mit Periodensystem
 - Konzeptpapier
 - Schreibzeug
(Bleistift, Schreiber blau oder schwarz, Lineal oder Geodreieck, Radiergummi)
- Wo **Berechnungen** verlangt sind („Berechnen Sie...“), sind diese ***in nachvollziehbarer Weise*** in die Kästchen zu schreiben, ansonsten kommt es zu **Punkteabzügen**.
- Wenn Endergebnisse Einheiten verlangen, sind diese anzugeben, ansonsten kommt es zu **Punkteabzügen**.
- Bitte die Endergebnisse unterstreichen.
- Nur die **Antworten in den Kästchen** werden bewertet.
- Sollten Sie keinen Platz mehr in einem Antwortkästchen haben, schreiben Sie die Antwort auf Konzeptpapier, das Sie mit Ihrem ***Namen*** versehen. Kennzeichnen Sie die Antwort *unmissverständlich* mit der Aufgabennummer x.xx

Aufgabe 1

7 Punkte

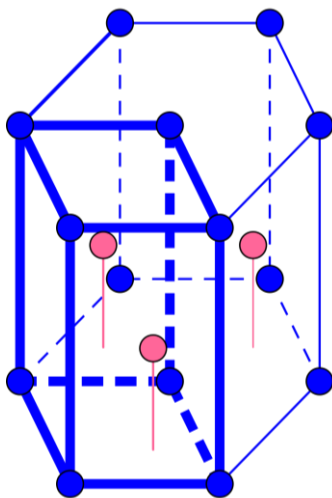
Mendelejew und die Elemente

A. Mendelejew und sein seltenes Element

Schon 1869 sagte Dmitri Iwanowitsch Mendelejew ein Element Eka-Bor mit einer Atommasse von 44u vorher. Erst Per Teodor Cleve erkannte später die Übereinstimmung von Eka-Bor mit dem Scandium, dessen Kern eine Masse von 44,9559u hat.

1.1 Berechnen Sie die Bindungsenergie eines ^{45}Sc Kerns in MeV

Scandium kristallisiert hexagonal flächenzentriert. Die Elementarzelle hat eine rautenförmige Grundfläche und ein Volumen von $5,002 \cdot 10^{-23} \text{cm}^3$.



1.2 Bestimmen Sie die Koordinationszahl von Scandium.

1.3 Bestimmen Sie die Anzahl an Atome in einer Elementarzelle von Scandium.

1.4 Berechnen Sie die Dichte von Scandium.

Scandium kommt in vielen Verbindungen vor.

1.5 Ergänzen Sie in der folgenden Tabelle Formeln, Namen sowie den Namen des Produktes allgemein.

Name inkl. Oxidationszahl des Kations	Formel	Produkt
	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$	
Scandium(III)oxid		Salz
	$[\text{ScF}_6]^{3-}$	
Trioxalatoscandat(III)		komplex

Scandium kann durch Reduktion des Fluorids mit Calcium hergestellt werden.

1.6 Schreiben Sie dafür eine abgestimmte Reaktionsgleichung an.

--

Scandium gehört zu den Seltenen Erden. Elementar kommt es nicht vor. In einigen Mineralen findet man es als Phosphat, Silicat oder Carbonat. Nur fünf Minerale enthalten Scandium als Hauptbestandteil – eines davon ist der blassrosa Pretulit. Erstmals entdeckt wurde Pretulit mit der Formel $\text{Sc}[\text{A}]_y$ (A = Anion aus Sauerstoff und einem anderen Element) auf der Pretulalpe (Fischbacher Alpen) in der Steiermark.

Pretulit kristallisiert tetragonal mit den Gitterparametern $a = b = 6,589 \cdot 10^{-10}\text{m}$, $c = 5,806 \cdot 10^{-10}\text{m}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, sowie 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Seine Dichte beträgt

$\rho = 3,688 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Die Masse von $4 \text{ Sc}[\text{A}]_y$ in einer Elementarzelle ist $m = \frac{4M}{N_A}$.



1.7 Bestimmen Sie die Molmasse von Pretulit.

--

1.8 Mittels einer Elementaranalyse konnte festgestellt werden, dass Pretulit 32 Massenprozent Scandium enthält. Ermitteln Sie die Summenformel von Pretulit.

Beim Solvex Verfahren wird ^{45}Sc mit Neutronen bestrahlt, um trägerfreies ^{45}Ca zu gewinnen.

1.9 Schreiben Sie eine Gleichung für diese Kernumwandlung an.

Das künstlich hergestellte Scandium 46 hat eine Halbwertszeit von 83,8d und es entsteht Titan-46.

1.10 Schreiben Sie die Zerfallsgleichung an und geben Sie die Zerfallsart an.

B. Von Scandium zu Titan

In wässriger Lösung bildet Ti^{3+} den Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Es gibt mehrere Theorien zur Komplexbildung – in dieser Aufgabe wird sowohl die Valenzbindungstheorie, als auch die Kristallfeld/Ligandenfeldtheorie betrachtet. Die Ligandenfeldaufspaltung von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ beträgt 234 kJ/mol.

1.11 Beschriften Sie das Valenzbindungsdiagramm nach Pauli und füllen Sie dieses für den gegebenen Komplex aus.

--	--	--	--	--	--	--	--	--

1.12 Bestimmen Sie die Hybridisierung des Zentralatoms.

1.13 Geben Sie an, welches magnetische Verhalten der Komplex zeigt.

1.14 Geben Sie die räumliche Struktur des Komplexes an.

1.15 Benennen Sie den Komplex.

1.16 Zeichnen Sie das Energieniveaudiagramm, das die Konfiguration der d - Elektronen des Metallions im Komplex zeigt, und bezeichnen Sie die Art der Energieniveaus.

1.17 Berechnen Sie die Wellenlänge des absorbierten Lichts.

1.18 Bestimmen Sie die Farbe einer wässrigen Lösung dieses Komplexes.

Die meisten bekannten Titankomplexe enthalten anorganische Liganden. Es gibt aber auch einige Titankomplexe mit organischen Liganden, wie Pentamethyltitanat(III).

1.19 Skizzieren Sie zwei mögliche räumliche Strukturen zu $[\text{TiMe}_5]^-$ (Me ... Methylidanion). Geben Sie jeweils den Namen der geometrischen Form an.

Aufgabe 2

21 Punkte

Organische Chemie und Musik

A. AB(B)A – „Take a Chance on Me“

Phytohormone sind pflanzeigene organische Verbindungen, die als primäre Botenstoffe Wachstum und Entwicklung der Pflanzen steuern und koordinieren.

Abscisinsäure ist ein Phytohormon mit hemmender Wirkung. International gebräuchlich ist die Abkürzung ABA vom Englischen **abscisic acid**. Chemisch zählt sie zu den monocyclischen Sesquiterpenen. Diesen liegen drei Isopreneinheiten zugrunde. Mit mehr als 3000 Vertretern stellen die Sesquiterpene die größte Untergruppe der Terpene dar.

Im Gegensatz zu vielen anderen Phytohormonen handelt es sich bei Abscisinsäure um einen Einzelstoff und nicht um eine Stoffgruppe.

A.1. Synthese von ABA (siehe Schema nächste Seite):

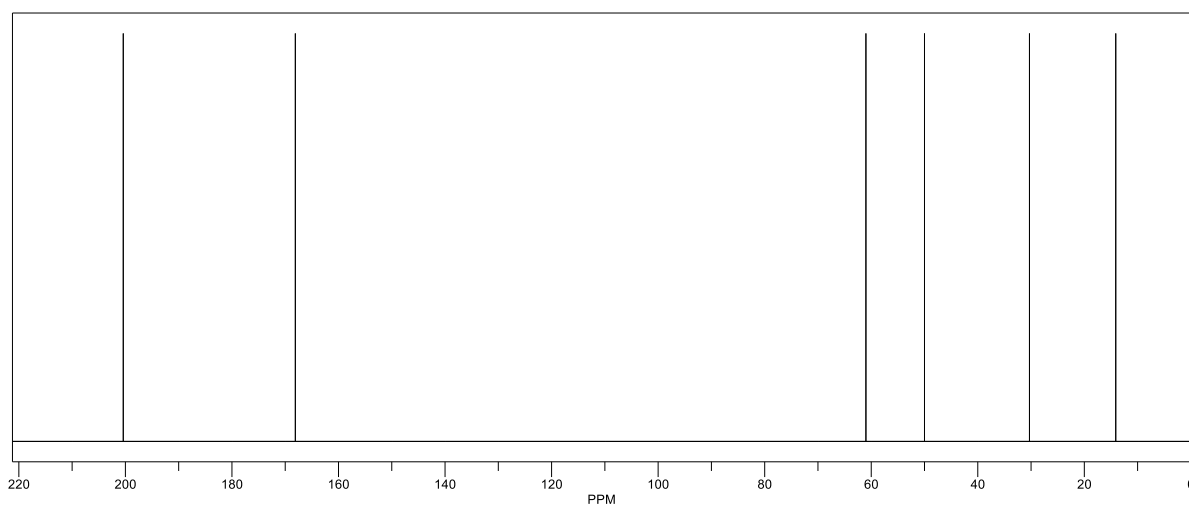
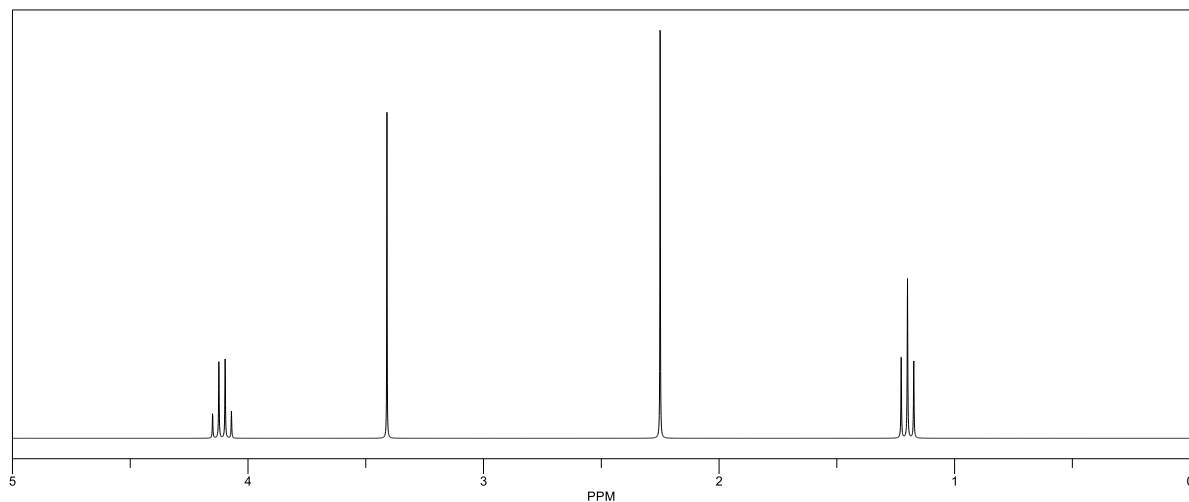
Ausgangssubstanzen der Synthese sind 4-Methylpent-3-en-2-on (Verbindung **B**) und Verbindung **A**, deren Struktur aus dem ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum ermittelt werden kann.

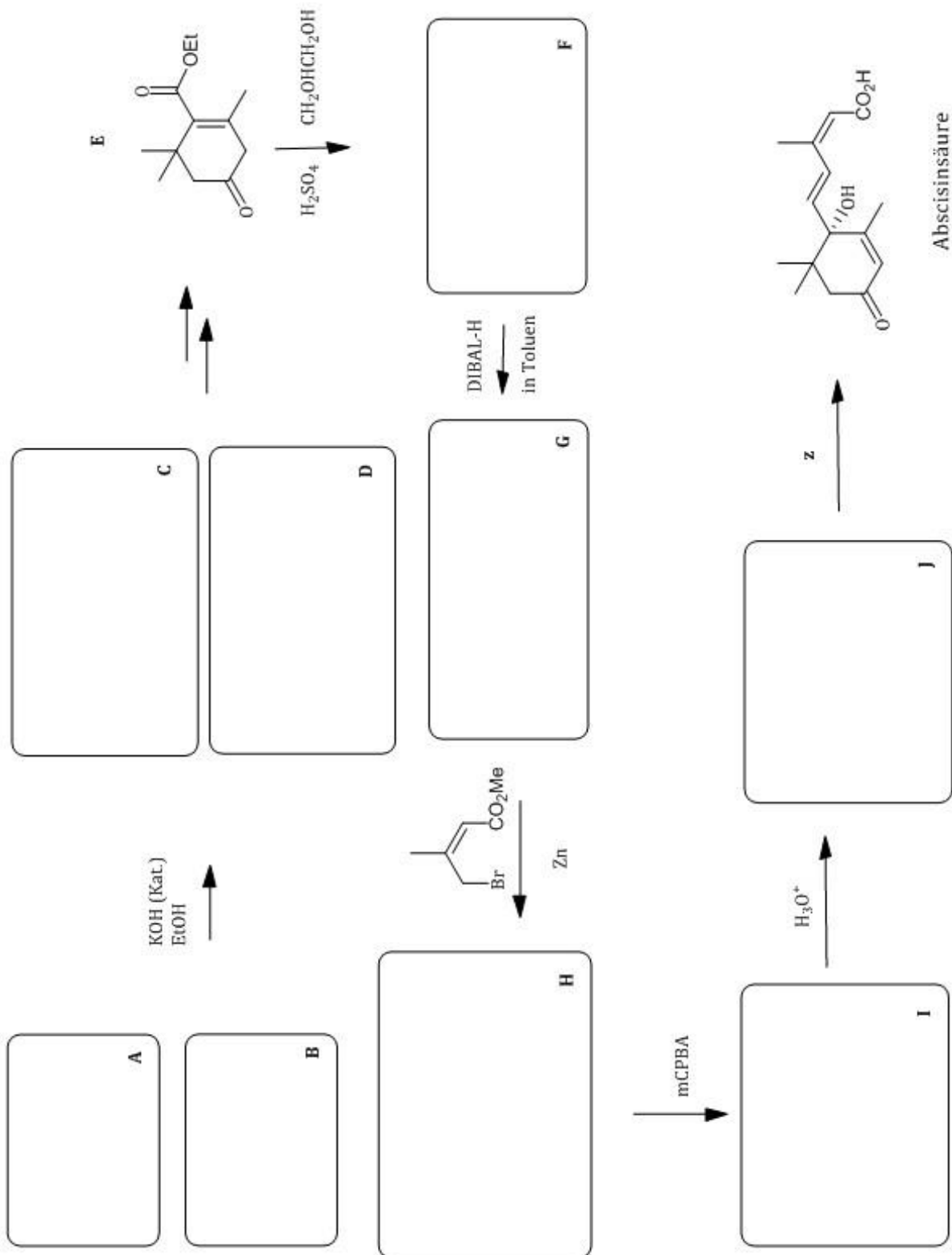
Hinweise zur Synthese:

- **C** und **D** sind Stellungsisomere ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$), es bilden sich jeweils Carbocyclen mit 6-C-Atomen im Ring.
- **G** hat im IR-Spektrum eine Bande bei 1730 cm^{-1} .
- **G**→**H**: Es bildet sich ein zusätzlicher Heterocyclus mit 6 Ringatomen.
- **J**: Elementaranalyse: C: 68,16%; H: 7,63%; O: 24,21% (w/w).

Spektren von Substanz A:

- ^1H -NMR: 500 MHz, CDCl_3 ; δ (ppm) = 1,2 (3H, t); 2,3 (3H, s); 3,41 (2H, s); 4,11 (2H, q).
- ^{13}C -NMR: 125 MHz, CDCl_3 δ (ppm) = 14,1; 30,0; 50,0; 61,0; 168; 200.



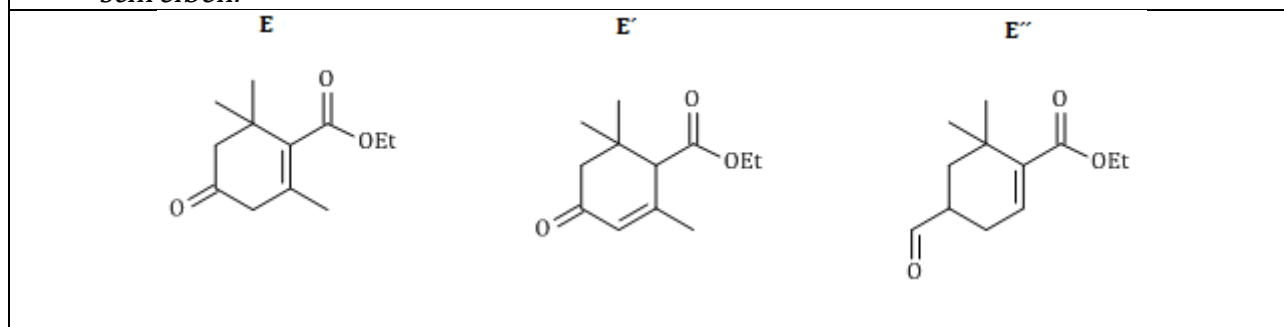


2.1	Ermitteln Sie die Strukturformel von A (Reaktionsschema) und ordnen Sie sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -Verschiebungen entsprechend zu.
2.2	Zeichnen Sie die Struktur, die A hätte, wenn man als Lösungsmittel für die NMR-Messung eine 1:1 Mischung aus $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ verwendete.
2.3	Geben Sie die Summenformel von J an.
2.4	Ermitteln Sie die Strukturformeln von B bis J unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie (Reaktionsschema).
2.5	Schlagen Sie ein Reagenz z für die Umwandlung von J zu Abscisinsäure vor (Reaktionsschema).
2.6	Von E nach F wird eine weitverbreitete Schutzgruppe eingeführt. Welche konkrete Reaktion verhindert diese Schutzgruppe im folgenden Reaktionsverlauf?
2.7	Zeigen Sie den Reaktionsmechanismus von E nach F . Zeichnen Sie nicht das ganze Molekül, sondern lediglich die betreffende funktionelle Gruppe und entsprechende Reste.
2.8	Nach welchem Reaktionsmechanismus verlaufen folgende Reaktionen? Verwenden Sie übliche Abkürzungen.
F→G:	G→H:

Für **E** und zwei seiner Isomere (**E'** und **E''**) sind folgende IR-Daten für C—O—C Valenzschwingungen (stretching) und C=O Valenzschwingungen (Ketone, Aldehyde) gegeben:

- 1050-1250 cm⁻¹
- 1680 cm⁻¹
- 1715 cm⁻¹
- 1730 cm⁻¹

2.9 Ordnen Sie bei allen drei Isomeren den verursachenden Gruppen die jeweilige Wellenzahl zu, indem Sie sie an die richtige Stelle in der jeweiligen Strukturformel schreiben.



2.10 Die unterschiedlichen Absorptionen im Bereich von 1700 cm⁻¹ beruhen auf bekannten Effekten der organischen Chemie. Welche der folgenden Aussagen sind wahr, welche sind falsch? Schreiben sie w für wahr und f für falsch zu den Aussagen.

w / f	Aussage
	Die Verschiebung der Bande zur Wellenzahl 1730 cm ⁻¹ beruht auf dem -I-Effekt.
	C=O-Gruppen mit zwei Alkylgruppen besitzen Absorptionen bei geringeren Wellenzahlen als C=O-Gruppen mit einer Alkylgruppe.
	Die Verschiebung der Bande zur Wellenzahl 1680 cm ⁻¹ beruht auf dem -I-Effekt.
	Die Verschiebung der Bande zur Wellenzahl 1730 cm ⁻¹ beruht auf dem +M-Effekt.
	Die Verschiebung der Bande zur Wellenzahl 1680 cm ⁻¹ beruht auf dem +M-Effekt.
	Durch eine Konjugation wird die Wellenzahl in einen höheren Bereich verschoben.
	F ₂ C=O zeigt im Vergleich zu (CH ₃) ₂ C=O eine Bande bei einer niedrigeren Wellenzahl.
	Durch eine Konjugation wird die Wellenzahl in einen niedrigeren Bereich verschoben.

A.2. Strukturaufklärung von ABA:

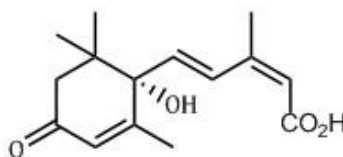
Die Ozonolyse mit oxidativer Aufarbeitung von Abscisinsäure liefert die 3 Produkte **X**, **Y** und **Z**. 1,0000 g von **X** liefern bei der Verbrennung 1,7872 g CO₂ und 0,5123 g H₂O. Die Molare Masse beträgt 246,24 g/mol.

Eine basische Lösung von **Z** liefert mit einer Calciumnitrat-Lösung einen schwer löslichen Niederschlag.

2.11 Berechnen Sie die Summenformel des Ozonolyseproduktes X.

2.12 Geben Sie die Strukturformeln der Ozonolyseprodukte X, Y und Z an.

2.13 Schreiben Sie den/die Stereodeskriptor(en) von Abscisinsäure in die Abbildung.

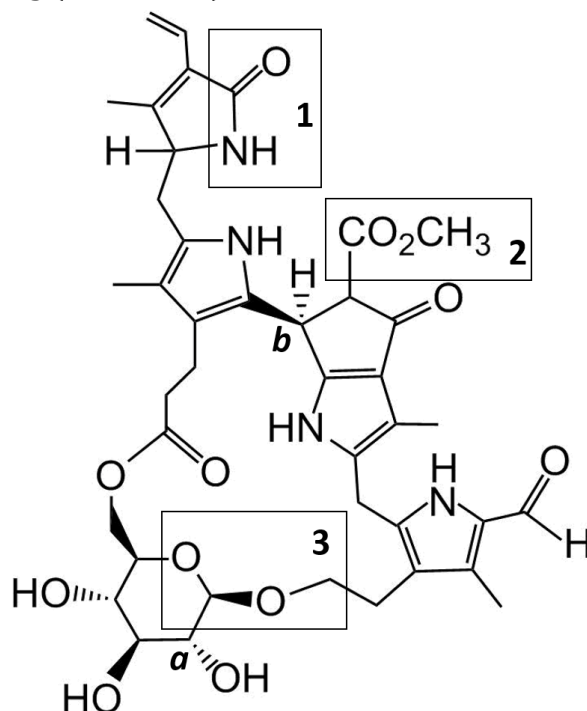


2.14 Wie viele Enantiomere von Abscisinsäure gibt es?

2.15 Wie viele stereoisomere Moleküle mit der Konstitution von Abscisinsäure gibt es?

A.3. Wirkungsweise von ABA

Ähnlich wie das Gas Ethen, wird auch das Pflanzenhormon Abscisinsäure in reifen Früchten und Trenngewebe produziert. Im Herbst ist es die Abscisinsäure, die für den Blatt- und Fruchtanfall der Bäume verantwortlich ist. Einhergehend mit dem Blattanfall im Herbst und dem Reifen von vielen Früchten ist der Abbau des grünen Blattpigments Chlorophyll, wobei sogenannte Chlorophyllkatabolite gebildet werden. Die Entstehung seneszenten Blätter im Herbst, und die Biosynthese von Chlorophyll im Frühjahr stellen eines der beeindruckendsten und prachtvollsten Farbspiele in der Natur dar und sind ein Zeichen von Leben, das sogar aus dem All beobachtet werden kann. Einen besonderen Chlorophyllkataboliten der Bergulme zeigt die folgende Abbildung (**Katabolit 1**).

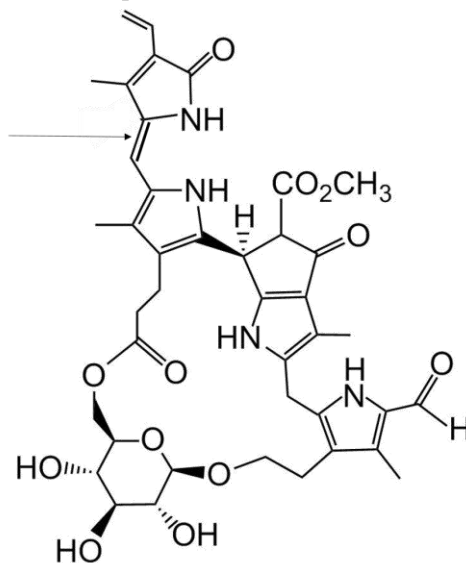


2.16 Benennen Sie die funktionellen Gruppen, die durch die Nummern 1, 2 und 3 gekennzeichnet sind.

2.17 Bestimmen Sie die Stereodeskriptoren der C-Atome mit den Kennzeichnungen **a** und **b**.

2.18 Bestimmen Sie die Anzahl aller stereogenen Zentren und kennzeichnen Sie diese in der vorliegenden Struktur mit einem Sternchen (*).

In Blättern der Bergulme wurde eine oxidative Aktivität nachgewiesen, daher bildet sich aus dem Kataboliten 1 folgendes **Oxidationsprodukt**:



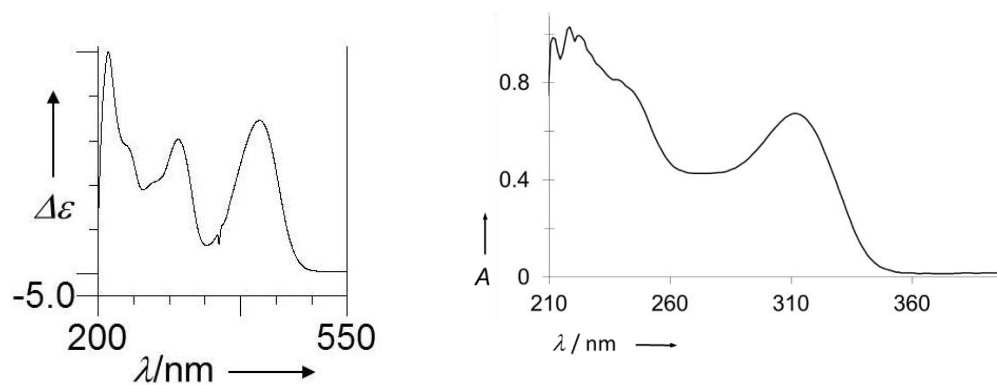
2.22 Bestimmen Sie den Stereodeskriptor bei der Kennzeichnung mit dem Pfeil.

Durch Photoisomerisierung, welche photometrisch verfolgt werden kann, bildet sich ein spezielles Isomer.

2.23 Nennen Sie den vorliegenden Isomerietyp.

Von **Katabolit 1** und seinem **Oxidationsprodukt** wurde im Labor je ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen.

2.24 Ordnen Sie „Katabolit 1“ und „Oxidationsprodukt“ dem richtigen UV/Vis-Spektrum zu.



2.25 Leiten Sie für beide Verbindungen die Farbe ab.

Katabolit 1: _____

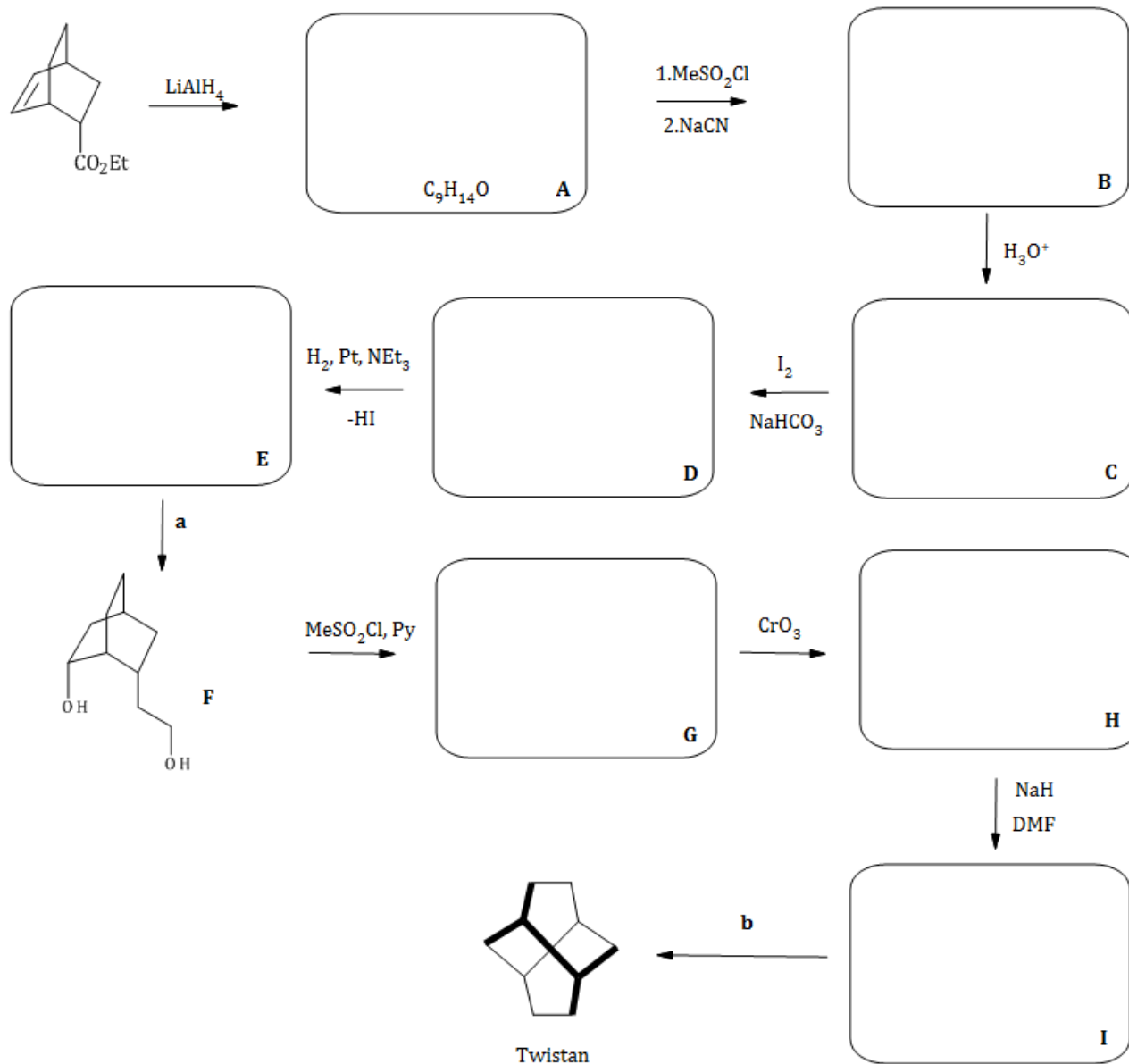
Oxidationsprodukt: _____

2.26 Berechnen Sie für jene Verbindung, die leichter energetisch angeregt werden kann, die Energie eines Photons, das am Absorptionsmaximum absorbiert wird. Geben Sie die Wellenlänge für Ihre Berechnung an. Welche Farbe hat das Anregungslicht?

B. „Let’s twist again“

Twistan gehört zu den **polycyclischen Verbindungen**, einer Verbindungsklasse, bei der die Kohlenstoffatome in mehreren Ringen angeordnet sind. Der wunderschön verdrillte Kohlenwasserstoff Twistan heißt systematisch Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan.

Die Teilschritte der Synthese sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



Hinweise: Bei der Reaktion **F**→**G** erfolgt die Reaktion nur an der sterisch besser zugänglichen Hydroxy-Gruppe. Bei der Reaktion **H**→**I** fungiert DMF (N,N-Dimethylformamid = N,N-Dimethylacetamid) als Lösungsmittel.

2.27 Ermitteln Sie die Strukturformeln von **A-E** und **G-I** (Reaktionsschema) unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.

2.28 Benennen Sie den Reaktionsmechanismus im zweiten Schritt von **A**→**B**. Zeichnen Sie die Struktur des Übergangszustandes.

*2.29 Schlagen Sie Reagenzien **b** von **I** nach Twistan vor, wie heißt diese Namensreaktion und welcher Mechanismus (erster Schritt) liegt ihr zu Grunde?*

*2.30 Welche Funktion hat NaH im Schritt **H**→**I**. Kreuzen Sie die richtige(n) Antwort(en) an.*

☐	Oxidationsmittel
☐	Reduktionsmittel
☐	Säure
☐	Base
☐	Schutzgruppe
☐	Katalysator

2.31 Bestimmen Sie die Symmetrieelemente von Twistan.

Aufgabe 3

4 Punkte

Elektrochemie: Kupfer und andere Metalle**A. Zusammensetzung einer 10-Cent Münze**

Die 10-, 20- und 50-Cent Münzen bestehen aus Nordischem Gold, einer Legierung aus Kupfer, Zink, Aluminium und Zinn. Die Zusammensetzung dieser Legierung in Massenprozent soll bestimmt werden.

Die 4,100 g schwere 10-Cent Münze wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Dabei bilden sich 363,9 mL Wasserstoff (Druck 1,013 bar; 298 K).

Der ungelöste Rückstand (nur mehr ein rötliches Metall) wird in konzentrierter Salpetersäure vollständig aufgelöst und nach entsprechender Vorbehandlung elektrolysiert.

Zur vollständigen Abscheidung an der Kathode wird dazu bei einem Strom von 13 A und 85%iger Stromausbeute eine Zeit von 16,71 Minuten benötigt.

Das in der Salzsäure gelöste Zinn kann mit *N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxylamin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$) als $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2\text{SnCl}_2$ -Komplex ausgefällt werden. Dabei entstehen 0,213 g des Komplexes ($M = 616,11 \text{ g mol}^{-1}$).

3.1 Geben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für das Auflösen der löslichen Anteile der Münze in verdünnter Salzsäure an.

3.2 Geben Sie an, welches Metall elektrolysiert wird, und berechnen Sie dessen Massenanteil in der Legierung.

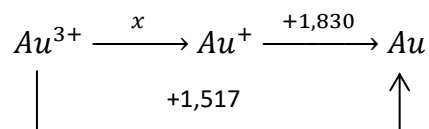
3.3 Berechnen Sie den Masseanteil an Zinn in der Münze.

3.4 Berechnen Sie den jeweiligen Massenanteil der restlichen beiden Metalle in der Münze.

B. Elektrochemie von echtem Gold

Eine Münze aus echtem Gold löst sich weder in Salzsäure noch in Salpetersäure.

Ein unvollständiges Latimer-Diagramm für Gold bei pH = 0 ist gegeben. Alle Potentiale sind in der Einheit Volt gegeben.



3.6 Berechnen Sie das fehlende Potential x.

Gold löst sich nicht (besser reagiert nicht) in Salpetersäure, wohl aber in Königswasser, einer 3:1-Mischung aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure, die von Alchimisten entwickelt wurde, um Gold zu „lösen“.

Bei der Reaktion mit Königswasser entsteht der Komplex $[\text{AuCl}_4]^-$.

Daten:

$$E^0 (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,517 \text{ V}$$

$$E^0 ([\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}) = + 1,002 \text{ V}$$

3.7 Berechnen Sie aus den gegebenen Standardpotentialen die Brutto-Komplexbildungskonstante von $[\text{AuCl}_4]^-$ bei 298 K.

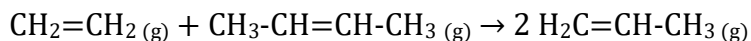
Aufgabe 4

10 Punkte

Energie und konjugierte Systeme

A. Propen

Propen gilt als einer der wichtigsten Rohstoffe für organische Folgeprodukte mit einer geschätzten Weltjahresproduktion von über 50 Millionen Tonnen. Die Produktion erfolgt auf mehreren Wegen. Eine Möglichkeit stellt eine Olefin-Metathese dar:



Hier einige thermodynamische Daten bei 298 K für die folgenden Berechnungen:

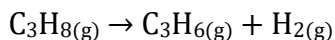
	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_c H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$C_p^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ethen (g)	52,4		219,3	42,9
But-2-en (g)	-7,7		301,0	80,2
Propen (g)	20,4	-2058,0	266,8	64,3
Propan (g)		-2220,0		
H ₂ (g)		-286,5		

4.1 Berechnen Sie aus den gegebenen Daten $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ und $\Delta_r G^\circ$ sowie K_p bei 298K.

Tatsächlich wird die Reaktion eher bei Temperaturen wie 436K durchgeführt.

4.2 Berechnen Sie die Wärme, die isobar bei der Produktion von 1000kg Propen bei 436K freigesetzt wird.

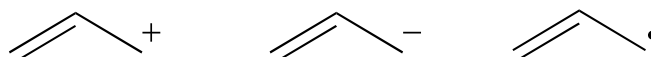
Eine andere Herstellungsmethode für Propen ist die katalytische Dehydrierung von Propan:



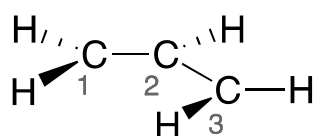
4.3 Berechnen Sie aus den gegebenen Daten $\Delta_f H^\circ$ und $\Delta_f U^\circ$ für diese Reaktion bei 298K.

B. Propen in Action – das Allylsystem

In den Reaktionen mit Propen tauchen häufig reaktive Spezies auf, die auch vom Standpunkt der Bindungstheorie interessant sind. Es sind dies das Allylkation, das Allylanion und das Allylradikal:



Die drei Spezies besitzen dasselbe, planare C-Grundgerüst und auch dieselben π -Molekülorbitale, die sich mit der Hückelnäherung berechnen lassen.



$$\varphi_1 = 0,500\chi_1 + 0,707\chi_2 + 0,500\chi_3$$

$$E_1 = \alpha + 1,414 \beta$$

$$\varphi_2 = 0,707\chi_1 - 0,707\chi_3$$

$$E_2 = ?$$

$$\varphi_3 = 0,500\chi_1 - 0,707\chi_2 + 0,500\chi_3$$

$$E_3 = \alpha - 1,414 \beta$$

4.4 Geben Sie die Hybridisierung der C-Atome im gezeigten Grundgerüst an

☐ sp ☐ sp² ☐ sp³ ☐ sp³d² ☐ die 3 C Atome sind verschiedene Hybride

4.5 Geben Sie die Anzahl der π -Elektronen an

für

für

für

4.6 Geben Sie für die π -Molekülorbitale die Anzahl der antibindenden Knotenflächen an.

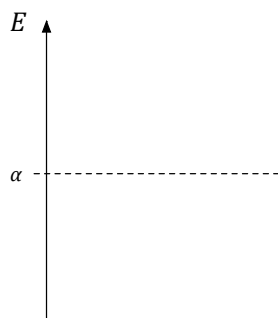
für φ_1

für φ_2

für φ_3

4.7 Geben Sie den korrekten Ausdruck für E_2 , die Energie von φ_2 an. Zeichnen Sie im Diagramm die Energieniveaus E_1 , E_2 und E_3 sowie den Parameter β samt Vorzeichen ein und beschriften Sie sie deutlich.

$E_2 =$ _____



Mit Hilfe der Ausdrücke für die Molekülorbitale lassen sich die Ladungen an den C-Atomen sowie die Bindungsordnungen berechnen:

$$q_j = 1 - \sum_{i=1}^{bes} n_i c_{ij}^2$$

$$I_{rs} = \sum_{i=1}^{bes} n_i c_{ir} c_{is}$$

Betrachten wir nun zunächst die Ladungen an den C-Atomen, um zu sehen, ob die Valenzstrichformeln mit den Vorhersagen der MO-Theorie einigermaßen übereinstimmen.

4.8 Berechnen Sie die Ladungen q_1 , q_2 , q_3 an den C-Atomen C_1 , C_2 und C_3

für das Allylkation

q_1

q_2

q_3

Zeichnen Sie mesomere Grenzformeln für das Allylkation

Die Ladungen an den Grenzformeln stimmen mit den oben berechneten q_1 , q_2 , q_3

☐ überein

☐ nicht überein

für das Allylanion

q_1

q_2

q_3

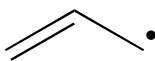
Zeichnen Sie mesomere Grenzformeln für das Allylanion

Die Ladungen an den Grenzformeln stimmen mit den oben berechneten q_1 , q_2 , q_3

☐ überein

☐ nicht überein

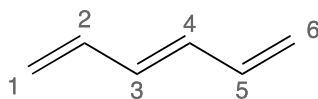
Betrachten wir noch das Allylradikal:



4.9 Berechnen Sie die Bindungsordnungen I_{12} und I_{23} im Allylradikal.

C. Hexatrien

Im Lateinischen heißt *conjugare* verbinden, sich anfreunden, verheiraten – und offenbar tun das π -Elektronen gern. Ein acyclisches System, an dem sich Konjugation und π -Molekülorbitale (MO) nach der Hückel-Näherung gut studieren lassen, ist Hexatrien:



4.10 Geben Sie für Hexatrien an:

die Gesamtzahl aller p-Atomorbitale (Achtung: z.B. 3p sind drei Orbitale) _____

die Anzahl der für die Hückel-Näherung relevanten p-Atomorbitale _____

die Anzahl der sich daraus ergebenden π - MO _____

Von den π -Molekülorbitalen von Hexatrien sind drei mathematisch gegeben:

$$\varphi_a = 0,521\chi_1 - 0,232\chi_2 - 0,418\chi_3 + 0,418\chi_4 + 0,232\chi_5 - 0,521\chi_6$$

$$\varphi_b = 0,418\chi_1 + 0,521\chi_2 + 0,232\chi_3 - 0,232\chi_4 - 0,521\chi_5 - 0,418\chi_6$$

$$\varphi_c = 0,232\chi_1 - 0,418\chi_2 + 0,521\chi_3 - 0,521\chi_4 + 0,418\chi_5 - 0,232\chi_6$$

4.11 Die Reihenfolge steigender Energie für die drei Orbitale ist (Kreuzen Sie richtig an):

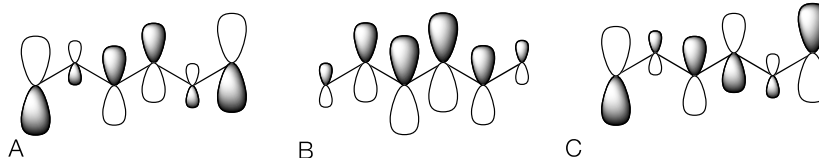
☐ $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$

☐ $\varphi_b, \varphi_c, \varphi_a$

☐ $\varphi_c, \varphi_b, \varphi_a$

☐ $\varphi_b, \varphi_a, \varphi_c$

Von den π -Molekülorbitalen sind weiters drei graphisch dargestellt.



4.12 Zeigt eine der Abbildungen eines der oben mathematisch gegebenen Orbitale? Wenn ja, geben Sie an welches ($\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$).

A zeigt _____

B zeigt _____

C zeigt _____

4.13 Geben Sie die Anzahl der antibindenden Knoten an.

A _____

B _____

C _____

4.14 Zeichnen Sie das energiereichste π -Molekülorbital des Hexatriens in einer der oben gegebenen analogen Darstellung.

Aufgabe 5

7 Punkte

Weinsteingleichgewicht

In Wein wurden mehrere hundert chemische Verbindungen nachgewiesen. Eine wichtige Gruppe davon sind die organischen Säuren. Die wichtigsten organischen Säuren im Wein sind die L-(+)-Weinsäure, die L-(-)-Äpfelsäure und die Citronensäure.

Die L-(+)-Weinsäure ((2R,3R)-2,3-Dihydroxybutandisäure) ist eine zweiprotonige Säure und hat die pK_A -Werte 2,98 und 4,34.

Als Weinstein bezeichnet man Salze der Weinsäure, die – manchmal erst nach längerer Lagerung – aus Wein ausfallen. Die häufigsten dieser Salze sind Kaliumhydrogentartrat und Calciumtartrat. Häufig bilden sich im Wein übersättigte Lösungen dieser beiden Salze, und die Kristallisation findet erst in der Weinflasche lange nach der Abfüllung statt.

Ein Weißwein der Sorte „Grüngipfler“ hat bei 17°C eine Maximalkonzentration von 2,50g Kaliumhydrogentartrat pro Liter Wein.

5.1 Geben Sie Summenformel und Molmasse von Kaliumhydrogentartrat an.

5.2 Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt für dieses Salz bei diesen Bedingungen.

Zur teilweisen Entfernung des Weinstein vor der Abfüllung wird dieser Wein auf 0°C abgekühlt. Die Löslichkeit von Kaliumhydrogentartrat sinkt dabei auf 1,13 g/L. Der unlösliche Anteil fällt aus und wird entfernt. Der Wein wird wieder auf 17°C erwärmt.

5.3 Berechnen Sie nun die Stoffmengenkonzentration an Kaliumhydrogentartrat in diesem Wein. Gehen Sie bei Ihren Berechnungen davon aus, dass die Dichte von Wein auch bei Temperaturänderung konstant bei 1000 g/L bleibt.

Häufig wird zur Entsäuerung eines Weines Kaliumhydrogencarbonat zugegeben.

5.4 Welche Masse an Kaliumhydrogencarbonat könnte man dem Wein aus Beispiel 5.3 nach der teilweisen Entfernung von Kaliumhydrogentartrat pro Liter zugeben, bevor mit einer neuerlichen Bildung von festem Kaliumhydrogentartrat zu rechnen ist? Gehen Sie dabei vereinfachend davon aus, dass die Zugabe von Kaliumhydrogencarbonat den pH-Wert des Weines nicht entscheidend ändert und sich daher die Stoffmengenkonzentration an Hydrogentartrat-Ionen ebenfalls nicht ändert. Verwenden Sie dazu das in Beispiel 5.2 berechnete Löslichkeitsprodukt. Sollten Sie dort kein Ergebnis erhalten haben, so rechnen Sie mit einem Wert von $K_{SP}^{17^\circ} = 0,0002$.

Weißwein der Sorte „Grünpfler“ ist bei einer Temperatur von 17°C und einem pH-Wert von 3,10 an Kaliumhydrogentartrat gesättigt. Dessen Konzentration beträgt 2,50g/L.

5.5 Berechnen Sie die Summe der Konzentrationen aller Weinsäure-Spezies in diesem Wein.

Dem Wein aus Beispiel 5.5 werden 1500 mg/L Kaliumhydrogencarbonat zur Entsäuerung zugesetzt. Der pH-Wert steigt dabei auf 3,45.

5.6 Berechnen Sie die Konzentrationen aller Weinsäure-Spezies bei diesem pH-Wert, ohne Fällungsreaktionen zu berücksichtigen. Sollten Sie bei Beispiel 5.5 kein Ergebnis für die Gesamtkonzentration aller Weinsäure-Spezies erhalten haben, so rechnen Sie mit einem Wert von $c_{ges} = 0,03 \text{ mol/L}$.

- 5.7 Berechnen Sie nun die Masse an festem Kaliumhydrogentartrat, das nach dem Zusatz von Kaliumhydrogencarbonat im Beispiel 5.6 ausfällt. Gehen Sie dabei vereinfachend davon aus, dass im Zuge des Fällungsvorganges kein Hydrogentartrat aus anderen Weinsäure-Spezies gebildet oder verbraucht wird. Gehen Sie außerdem davon aus, dass das ursprünglich vorhandene Kalium nur aus Kaliumhydrogentartrat stammt. Verwenden Sie dazu das in Beispiel 5.2 berechnete Löslichkeitsprodukt. Sollten Sie dort kein Ergebnis erhalten haben, so rechnen Sie mit einem Wert von $K_{sp}^{17^\circ} = 0,0002$.

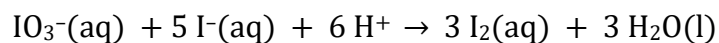
Aufgabe 6

5 Punkte

Kinetisches

A. Reaktion Iodat – Iodid

Die folgende Reaktion kann zur Analyse der Iodid-Ionen-Konzentrationen verwendet werden:



Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion wurde bei 25°C untersucht und die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

Nr.	[I ⁻], M	[IO ₃ ⁻], M	[H ⁺], M	Reaktionsgeschw., mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
1	0,010	0,10	0,010	0,60
2	0,040	0,10	0,010	2,40
3	0,010	0,30	0,010	5,40
4	0,010	0,10	0,020	2,40

6.1 Bestimmen Sie die Reaktionsordnung der Reaktion hinsichtlich der drei Spezies – zeigen Sie Ihren Gedankengang.

- i) In Bezug auf I⁻
- ii) In Bezug auf IO₃⁻
- iii) In Bezug auf H⁺.

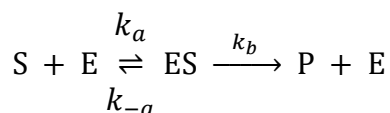
6.2 Geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz an und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k .

6.3 Die Aktivierungsenergie obiger Reaktion beträgt $84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 25°C . Berechnen Sie, um welchen Faktor sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, wenn die Aktivierungsenergie (z.B. mit einem Katalysator) um $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ abgesenkt wird.

B. Michaelis-Menten Kinetik

Als Näherung für kinetische Untersuchungen kann man in manchen Fällen einen stationären Zustand (steady state) annehmen. Voraussetzung ist, dass für die überwiegende Dauer der Reaktion die Konzentrationen aller Zwischenprodukte konstant sind.

Dieses Verfahren lässt sich insbesondere für biochemische Reaktionen des folgenden Typs anwenden.



S = Substrat (z.B. Penicillin)

E = Enzym (z.B. β -Lactamase)

ES = Enzym-Substrat-Komplex

P = Produkt.

$[\text{E}]_{\text{tot}}$ = Gesamtkonzentration von E ($[\text{E}] + [\text{ES}]$)

Es wird dabei angenommen, dass sich das vorgelagerte Gleichgewicht sehr schnell einstellt, dass die Rückreaktion von P in ES vernachlässigt werden kann und dass die Konzentration von S sehr viel größer als die von E ist.

6.4 Zeigen Sie, dass sich mit diesen Annahmen der Ausdruck

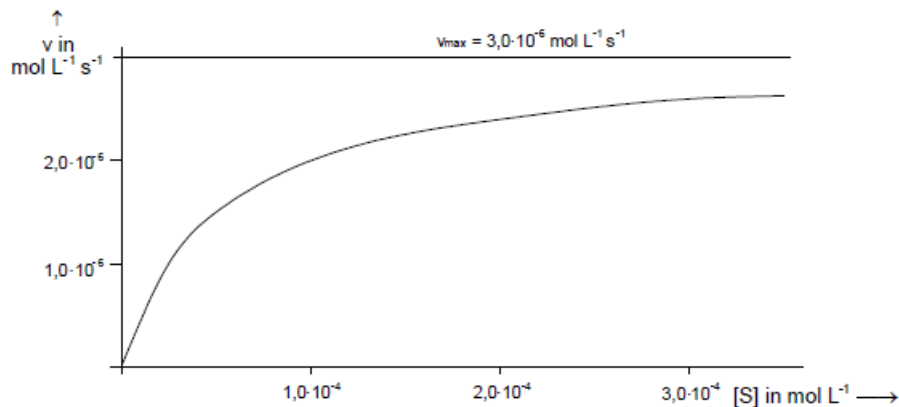
$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_{\text{tot}} \cdot [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]} \text{ mit der Michaeliskonstanten } K_M = \frac{k_{-a} + k_b}{k_a} \text{ herleiten lässt.}$$

6.5 Zeigen Sie, dass die maximale Reaktionsgeschwindigkeit

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\max} = v_{\max} = k_b \cdot [E]_{\text{tot}} \text{ ist.}$$

6.6 Leiten Sie aus 6.4 und 6.5 die Michaelis-Menten-Gleichung $v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$ her.

6.7 Lesen Sie aus der unten gegebenen Kurve $v = f([S])$ den Wert von K_M ab.



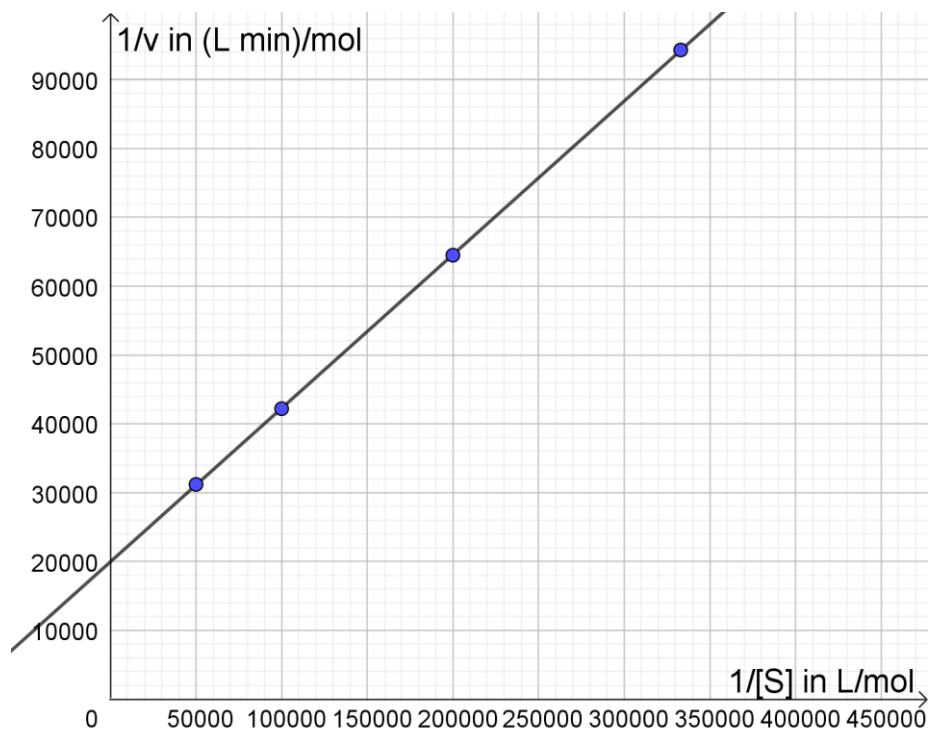
Häufig wird der Zusammenhang zwischen v und $[S]$ in der sogenannten Lineweaver-Burk-Darstellung $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$ gezeichnet.

6.8 Zeigen Sie, dass $\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$ ist.

Bei einem Versuch mit der Enzymkonzentration $E_{\text{tot}} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ wurden die Anfangsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration von S ermittelt:

$[S]_0 \cdot 10^{-6} \text{ in mol L}^{-1}$	3,0	5,0	10	20
$v_0 \cdot 10^{-5} \text{ in mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$	1,06	1,55	2,37	3,21

6.9 Ermitteln Sie die Michaeliskonstante K_M und die Geschwindigkeitskonstante k_b aus der Lineweaver-Burk-Darstellung.



Bei einer anderen enzymatischen Reaktion wurde eine Michaeliskonstante von $K_M = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. Die Anfangskonzentration an Substrat betrug $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

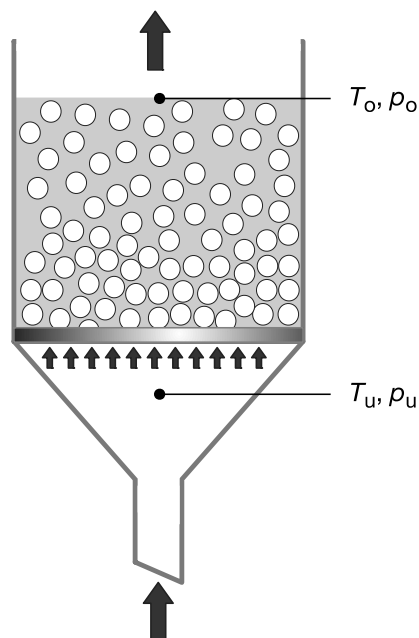
6.10 Berechnen Sie den Anteil von Enzymmolekülen (f_{ES}), die Substrat gebunden haben.

Aufgabe 7

6 Punkte

Verdampfen und Kühlen

Die Verdampfungsenthalpie eines Lösungsmittels hängt von der Konzentration darin gelöster Stoffe ab. Messungen sind nicht immer einfach. Eine interessante Methode ist ein Bläsensäulenverdampfer, der auch als Lehrversuch im Studium geeignet ist (J. Chem. Educ. 2016, 93, 1642-1646).



In eine Salzlösung werden von unten trockene Gasblasen von 1-3mm Durchmesser eingeblasen. Innerhalb weniger Zehntelsekunden sättigt sich das Innere der Blasen mit Wasserdampf. Durch diesen Verdampfungsprozess wird den Blasen und dem Wasser Wärme entzogen, die Temperatur am oberen Ende der Versuchsanordnung (T_o) ist niedriger als am untern (T_u). Nach einiger Zeit wird ein stationärer Zustand erreicht, an dem sich beide Temperaturen nicht mehr ändern. Die mit den trockenen Bläschen zugeführte Wärme wird dann nur mehr zum Verdampfen des Wassers verwendet. Der Lösung selbst wird keine Wärme mehr entzogen. Man schreibt also eine Energiebilanz an:

Energieverlust der Bläschen = Verdampfungsenthalpie

$$V \cdot (c_p \Delta T + \Delta p) = V \cdot \rho_v \cdot \Delta_{\text{vap}} H$$

Dabei ist $\Delta T = T_u - T_o$ die Temperaturdifferenz zwischen unterem und oberem Ende, c_p die spezifische Wärmekapazität des Gases (in $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$), Δp ist die Druckdifferenz zwischen dem einströmenden Gas und dem bei Atmosphärendruck austretenden Gas, ρ_v die Wasserdampfdichte. Dividiert man die Gleichung durch V , erhält man die Energie pro Volumen.

Daten für einen Versuch, der mit 0,5M NaCl-Lösung durchgeführt wurde:

Temperatur am Eingang T_u	54,0°C
Temperatur am Ausgang T_o	21,5°C
Wärmekapazität des verwendeten Gases c_p	1204 $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$
Wasserdampfdichte ρ_v (bei T_o)	1,030 mol m^{-3}
Druck am Eingang p_u	105453 Pa
Druck am Ausgang (Atmosphärendruck) p_o	101325 Pa
Flussrate des Gases	0,18 L s^{-1}

Weitere Daten:

c_p (Luft)	1,008 $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
c_p (N_2)	1,040 $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
Luft besteht vereinfacht zu 21,0% aus Sauerstoff und zu 79,0% aus Stickstoff.	

Um einen Eindruck von Wärmemengen zu bekommen, zunächst eine kleine Geschichte aus dem Winter. Jemand hatte über Nacht die Fenster im Hörsaal Scientia (Wissenschaft; Sie sitzen gerade in diesem Saal; Abmessungen ca. 10 x 10 x 3m) offen gelassen. Die Temperatur war auf -5°C gesunken.

7.1 Berechnen Sie die Energie, die nötig war, um die Luft im (leeren) Saal wieder auf 22°C zu erwärmen (bei Atmosphärendruck).

Gehen wir nun zum Bläschenversuch nach obiger Abbildung zurück.

7.2 Berechnen Sie die Anzahl der Gasblasen, die pro Sekunde entstehen, wenn man einen mittleren Bläschendurchmesser von 2mm annimmt.

7.3 Kreuzen Sie jeweils richtig an.

Beim Aufsteigen in der Säule ☐ vergrößert sich der Druck im Gas.
☐ verringert

☐ An den Bläschen wird Arbeit verrichtet.

☐ Die Bläschen verrichten Arbeit.

Zu/von der mit dem Gas zugeführten Wärme muss die dieser Arbeit

entsprechende Energie ☐ addiert werden, um die Verdampfungsenthalpie
☐ subtrahiert zu berechnen.

7.4 Berechnen Sie die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H$, die beim durchgeführten Versuch ermittelt wurde.

7.5 Entscheiden Sie mit Hilfe einer Berechnung, ob im Versuch Luft oder Stickstoff verwendet wurde.

7.6 Berechnen Sie aus der Dampfdichte den **Dampfdruck von Wasser über der Salzlösung** bei der Temperatur T_0 .

Die Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser beträgt bei 16°C 2463,0 kJ/kg, sein Dampfdruck bei dieser Temperatur 1,8188 kPa

7.7 Berechnen Sie den **Dampfdruck von reinem Wasser** bei T_0 und kreuzen Sie richtig an.

- ☐ Der Dampfdruck von Wasser verringert sich durch das gelöste Salz.
- ☐ Der Dampfdruck von Wasser vergrößert sich durch das gelöste Salz.

Es wurde auch überlegt, eine derartige Anordnung in größerer Ausführung zur Verdunstungskühlung zu verwenden, gewissermaßen als Klimaanlage. Es wurde ein Versuch mit einer Gas-Flussrate von $150\text{m}^3/\text{h}$ gemacht, die anderen Parameter (Temperaturen, Drücke, ...) blieben gleich.

7.8 Berechnen Sie die Kühlleistung der Anordnung für diese Flussrate von $150\text{m}^3/\text{h}$.

Das verwendete Gebläse saugt Luft bei Atmosphärendruck an und erzeugt an seinem Ausgang einen Überdruck von 262 mbar. Es arbeitet mit einem Elektromotor, welcher eine Leistungsaufnahme von 2,2 kW hat. Der Anteil dieser Leistung, der nicht für die Kompressionsarbeit verwendet wird, verlässt die Anlage als Wärme.

7.9 Berechnen Sie die mechanische Leistung dieses Gebläses.

7.10 Berechnen Sie die Nettokühlleistung der Anordnung (Gebläse + Bläschenkühler).