



SwissChO

2017

Theoretische Prüfung

ANWEISUNGEN

- Schreiben Sie Ihren Namen auf jedes Blatt und nummerieren Sie diese.
- Sie haben 3 Stunden Zeit, um die Aufgaben zu lösen. Beginnen Sie erst, wenn das **START**-Signal gegeben wird.
- Beginnen Sie für jede Aufgabe ein neues Blatt.
- Schreiben Sie alle notwendigen Berechnungen leserlich auf.
- Stecken Sie am Ende der Prüfung Ihre Blätter in den bereitgelegten Umschlag. Kleben Sie den Umschlag nicht zu.
- Sie müssen Ihre Arbeit sofort unterbrechen, wenn das **STOP**-Signal gegeben wird.
- Verlassen Sie Ihren Sitzplatz nur, wenn Sie die Erlaubnis dazu erhalten haben.
- Nur **Antworten, welche auf die Antwortblätter geschrieben** werden, können berücksichtigt werden.
- Diese Prüfung hat 22 Seiten.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

Good luck!

Konstanten und Formeln

| | | | |
|-----------------------|---|---|--|
| Avogadro-Konstante: | $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | Ideale Gasgleichung: | $pV = nRT$ |
| Gaskonstante: | $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Gibbs-Energie: | $G = H - TS$ |
| Faraday-Konstante: | $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $D_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{Zelle}}$ | |
| Planck-Konstante: | $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ | Nernst-Gleichung: | $E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$ |
| Lichtgeschwindigkeit: | $c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ | Energie eines Photons: | $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ |
| Temperatur: | $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$ | Lambert-Beer Gesetz: | $A = \log \frac{I_0}{I} = e \cdot c \cdot L$ |

Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten sind alle Konzentrationen auf die Standardkonzentration 1 mol/dm^3 bezogen. Behandeln Sie in der gesamten Prüfung alle Gase als ideale Gase.

Periodensystem mit den relativen Atommassen

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 H 1.008 | | | | | | | | | | | | 5 B 10.81 | 6 C 12.01 | 7 N 14.01 | 8 O 16.00 | 9 F 19.00 | 10 Ne 20.18 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li 6.94 | 4 Be 9.01 | | | | | | | | | | | | 13 Al 26.98 | 14 Si 28.09 | 15 P 30.97 | 16 S 32.06 | 17 Cl 35.45 | 18 Ar 39.95 | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 Na 22.99 | 12 Mg 24.30 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 31 Ga 69.72 | 32 Ge 72.64 | 33 As 74.92 | 34 Se 78.96 | 35 Br 79.90 | 36 Kr 83.80 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 | 49 In 114.82 | 50 Sn 118.71 | 51 Sb 121.76 | 52 Te 127.60 | 53 I 126.90 | 54 Xe 131.29 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 | 81 Tl 204.38 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 208.98 | 84 Po - | 85 At - | 86 Rn - | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 87 Fr - | 88 Ra - | 89-103 | 104 Rf - | 105 Db - | 106 Sg - | 107 Bh - | 108 Hs - | 109 Mt - | 110 Ds - | 111 Rg - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 57 La 138.91 | 58 Ce 140.12 | 59 Pr 140.91 | 60 Nd 144.24 | 61 Pm - | 62 Sm 150.36 | 63 Eu 151.96 | 64 Gd 157.25 | 65 Tb 158.93 | 66 Dy 162.50 | 67 Ho 164.93 | 68 Er 167.26 | 69 Tm 168.93 | 70 Yb 173.05 | 71 Lu 174.97 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 89 Ac - | 90 Th 232.04 | 91 Pa 231.04 | 92 U 238.03 | 93 Np - | 94 Pu - | 95 Am - | 96 Cm - | 97 Bk - | 98 Cf - | 99 Es - | 100 Fm - | 101 Md - | 102 No - | 103 Lr - |

Aufgabe 1: Säuren und Basen**11 p****Diaminoethan**

In wässriger Lösung liegt Diaminoethan (EN) zweibasig vor.



Die beiden Konstanten betragen

$$K_{b1} = 7.9 \times 10^{-5} \quad \text{und} \quad K_{b2} = 7.9 \times 10^{-8}$$

Im folgenden Text werden die verschiedenen Formen der Verbindung mit EN, HEN⁺ und H₂EN²⁺ bezeichnet.

- Berechnen Sie jeweils den pH Wert in 0.020 mol/L Lösungen von EN, HEN⁺ und H₂EN²⁺. (1.5)
- Zu [H₂EN]Cl₂ gibt man eine unbekannte Menge an EN in 20 mL Wasser. Der pH Wert beträgt dann 10.20. Diese Lösung wird mit 0.100 mol/L HCl titriert. Der Endpunkt wird mit Hilfe des Indikators Kresolpurpur bestimmt (pK_a = 8.2) und nach Zugabe von 15.00 mL Salzsäure erreicht. Berechnen Sie die Menge an EN, die man zugegeben hat. (2.5)

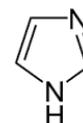
Anilin

Der molare Absorptionskoeffizient von Anilin bei $\lambda_{\text{max}} = 279 \text{ nm}$ beträgt $1.48 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, während die protonierte Form von Anilin bei dieser Wellenlänge keine Absorption zeigt. Die Absorption einer $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ Lösung von Anilin in einer 20 mm Messzelle beträgt 0.036.

- Berechnen Sie den pH Wert der Lösung (pK_b (Anilin) = 9.20). (2)

Imidazol – eine vielseitige organische Base

Imidazol gehört zu der Gruppe von stickstoffhaltigen heterozyklischen 5-Ring Verbindungen und ist in vielen biologischen und medizinischen Zusammenhängen von Bedeutung.

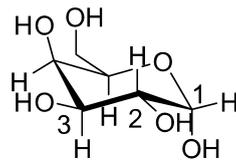


- Zeichnen Sie die Strukturen des Imidazol-id Anions, des Imidazolium Kations, von 1,3-Oxazol und von 1,3-Thiazol und geben Sie an, welche davon Aromaten sind. (2)
- Geben Sie unter der Verwendung der Strukturformeln die Reaktionsgleichungen für die Reaktion dieser drei Verbindungen (Imidazol, 1,3-Oxazol und 1,3 Thiazol) mit Wasser an. Ordnen Sie die Verbindungen nach abnehmender Basenstärke und begründen Sie Ihre Antwort. (2)
- Ordnen Sie die drei Verbindungen in Reihenfolgen abnehmender Siedepunkte an und begründen Sie Ihre Antwort. (1)

Aufgabe 2: Chiralität und Chemie von Naturstoffen**9.5 p**

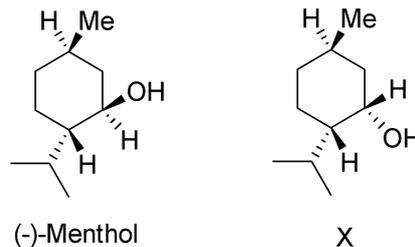
Chiralität spielt eine wichtige Rolle in der Chemie und bestimmt einige biologische Eigenschaften von Molekülen. Kohlenhydrate bilden eine Klasse von Molekülen, die eine speziell hohe Anzahl an chiralen Zentren aufweisen. Wir werden uns nun der D-Galaktose widmen, einem Isomer von der D-Glukose.

- Bestimme die absolute Konformation an den Stereozentren 1, 2 und 3 der D-Galaktose (R oder S). (1.5)
- Zeichne die Fischer Projektion der offenkettigen Form von D-Galaktose. (1)
- Zeichne das Enantiomer von D-Galaktose. (1)



D-Galaktose

Chirale Zentren findet man auch in anderen Naturstoffen wie zum Beispiel in Menthol, welches man in vielen Produkten findet, unter anderem in Zahnpasta oder Kaugummi.

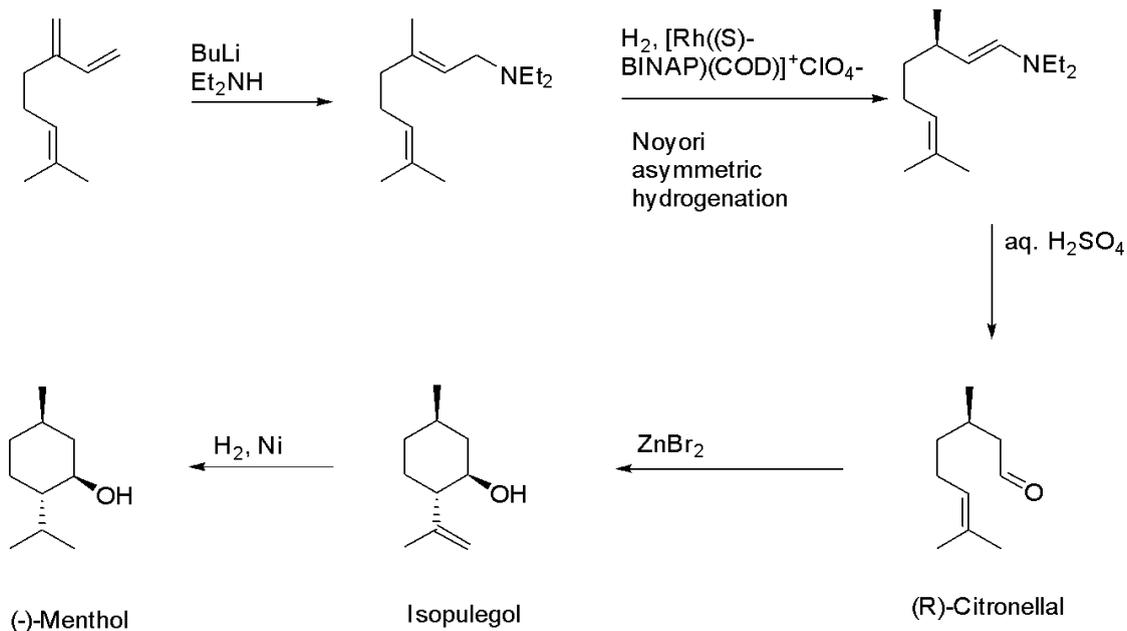


(-)-Menthol

X

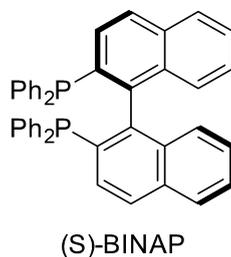
- Was ist die Beziehung zwischen den Molekülen X und (-)-Menthol? (0.5)
- Wie viele Stereoisomere kannst du von (-)-Menthol zeichnen? (0.5)
- Was bedeutet das (-) im Namen von (-)-Menthol? (0.5)

Ein Syntheseweg von (-)-Menthol wurde 1980 von der Takasago International Corporation veröffentlicht. Noch heute werden über diesen Syntheseweg jedes Jahr mehrere Tonnen (-)-Menthol hergestellt.



- g) Zeichne den Mechanismus der dritten Reaktion, als Zwischenprodukt wird ein Iminium Ion gebildet. (1.5)
- h) Zeichne den Mechanismus der vierten Reaktion. (1)
- i) ZnBr_2 hat eine spezielle Rolle bei diesem Schritt wie wird ZnBr_2 bezeichnet? (0.5)

Untenstehend findest du die Struktur vom Liganden (S)-BINAP, der in Noyori's asymmetrischen Hydrogenierung (hydrogenation) verwendet wird.



- j) Zeichne die Struktur von (R)-BINAP. (1)
- k) Zeichne die Struktur vom Produkt der zweiten Reaktion wenn man (R)-BINAP anstelle von (S)-BINAP verwendet. (0.5)

Aufgabe 3: Elektronenmangелеlemente: Bor und Aluminium**12 p**

Bor und Aluminium besitzen jeweils nur 3 Valenzelektronen. Ihre Verbindungen zählen daher zu den Elektronenmangelverbindungen. Bor und Aluminium gleichen in ihren Verbindungen den Elektronenmangel auf unterschiedliche Weise aus.

Die Analyse der Bindungen von Bortrifluorid findet einen Bindungsabstand $d(\text{B-F}) = 130 \text{ pm}$ für alle Bindungen. Eine B-F-Einfachbindung besitzt eine Bindungslänge von 145 pm , eine B=F-Doppelbindung ist 125 pm lang.

a) Erklären Sie anhand der Bindungsverhältnisse im BF_3 wie dieses seinen Elektronenmangel am Borzentrum ausgleicht. (1)

Neben der in der Natur vorkommenden ortho-Borsäure (H_3BO_3 bzw. $\text{B}(\text{OH})_3$) gibt es auch die wasserärmere α -Borsäure (HBO_2)₃, die ein zyklisches trimeres Oligomer ausbildet. Wird die schwach sauer reagierende Borsäure in Wasser gelöst, bilden sich abhängig vom pH unterschiedliche Bor-Sauerstoff-Spezies, unter anderen:



b) Auf welcher Reaktion beruht die saure Reaktion von ortho-Borsäure haltigen wässrigen Lösungen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. (1)

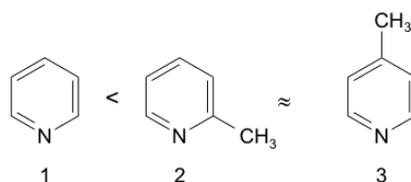
c) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformeln der α -Borsäure sowie der oben aufgeführten drei Bor-Sauerstoff-Spezies i), ii) und iii). (2)

Viele Aluminium- und Borverbindungen sind Lewis-Säuren. Die Stärke von Lewis-Säuren und Lewis-Basen wird u. a. durch elektronische und sterische Effekte beeinflusst.

d) Ordnen Sie jeweils die drei Basen und Säuren nach ihrer Stärke (>) und begründen Sie kurz die gewählte Reihenfolge. (2)



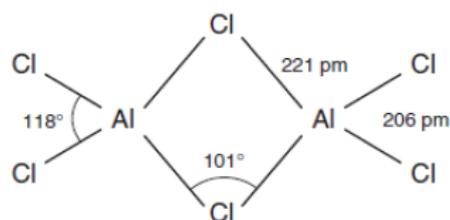
Gegenüber Protonen ergibt sich für Pyridin und seine Methylderivate folgende Lewis-Basizität:



Gegenüber $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ hingegen, ist die Basizität der Verbindungen 1 und 3 etwa gleich groß und viel größer als von Verbindung 2.

e) Geben Sie eine kurze Erklärung! (1)

Wie schon erwähnt verfolgen Al Verbindungen eine etwas andere Strategie als die Borverbindungen um den Elektronenmangel zu beheben. AlCl_3 kommt z.B. in der Gasphase dimer vor. Das molekulare Dimer von Aluminiumchlorid hat folgende Struktur:



- f) i) Wie ist das Al Atom hybridisiert? (1)
- ii) Bestimmen Sie den Abstand der Al Atome. (1)

Zu Dimeren assoziierte Monomere finden sich auch bei Aluminiumalkylverbindungen. Diese Assoziation kann durch NMR-Messungen bestätigt werden: So liefert Trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) im ^1H -NMR bei einer Temperatur von -50°C zwei Signale (0.50 ppm und 0.65 ppm) im Verhältnis 1 : 2. Wird die Temperatur erhöht, so wachsen ab einer Temperatur von -25°C die Signale zusammen und bei 20°C ist nur noch ein einziges scharfes Signal bei -0.30 ppm zu sehen.

- g) Erklären Sie diese Beobachtung! (2)
- h) Aus welchem Grund lassen sich keine reinen Aluminiumalkyle AlRR'_3 mit verschiedenen Substituenten isolieren? (1)

Aufgabe 4: Sauerstoff im Leben**11 p**

Sauerstoff wird von der Lunge mit dem Blut ins Körpergewebe transportiert. In einem Hämoglobinmolekül gibt es vier Hämgruppen, die aus einem Fe^{2+} Ion bestehen, das an vier N-Atome eines Prophyrinrings gebunden sind.

Sauerstoff kann an eine freie Koordinationsstelle des Fe^{2+} gebunden werden und ergibt einen Hm- O_2 Komplex. Kohlenmonoxid gibt einen ähnlichen Komplex, Hm-CO. CO ist giftig, da es stärker an Hm bindet als O_2 . Die Gleichgewichtskonstante K_1 für die Reaktion



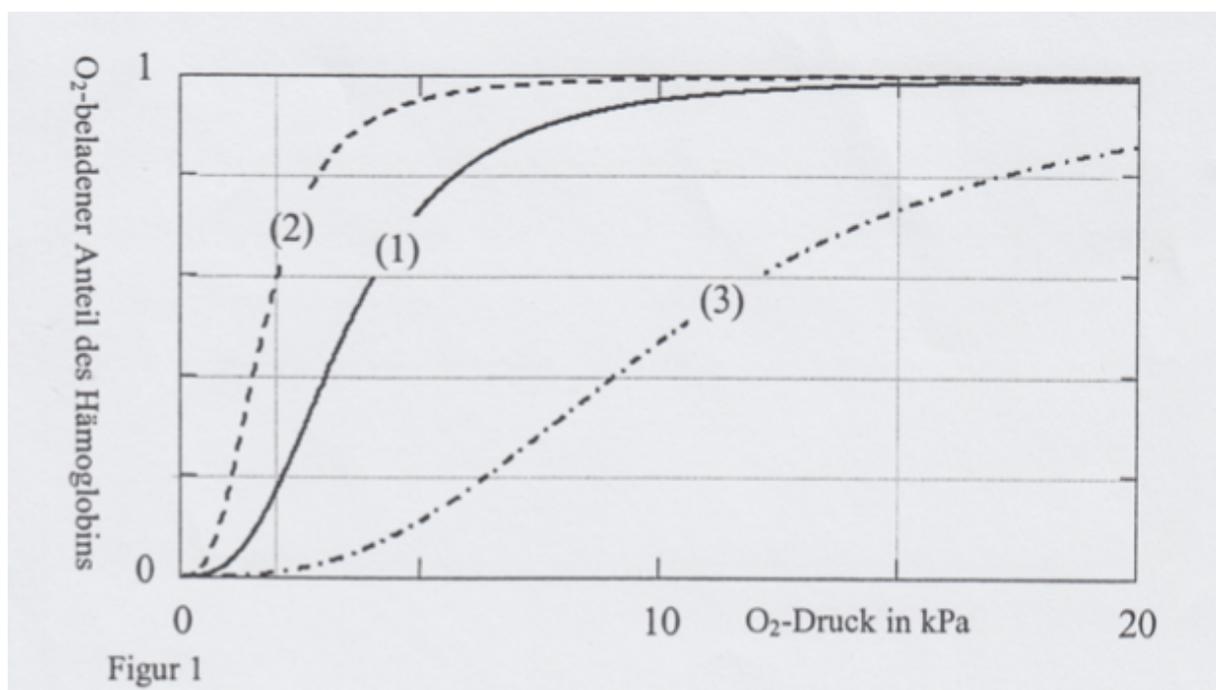
ist 10^4 Mal grösser als die Gleichgewichtskonstante K_2 für die Reaktion



Jedes Hb Molekül kann vier Moleküle O_2 aufnehmen. Blut im Kontakt mit O_2 absorbiert einen Teil des Sauerstoffs, was vom Sauerstoffdruck abhängt, wie in Abbildung 1 (Kurve 1) gezeigt wird. Ausserdem werden die Kurven 2 und 3 für Blut mit zwei defekten Arten von Hb gezeigt. Diese Defekte treten bei Patienten mit Erbkrankheiten auf.

→ Zur Beantwortung der Fragen dienen die folgenden Angaben:

- Pro mol O_2 werden bei der Verbrennung 400 kJ frei
- O_2 Druck in den Lungen: 15 kPa, im Muskelgewebe 2 kPa
- Der maximale Blutstrom durch Herz und Lunge beträgt $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
- Die roten Blutkörperchen machen 40% des Blutvolumens aus.
- In den Zellen beträgt die Hb Konzentration 340 kg m^{-3}
- Hb hat eine molare Masse von 64 kg mol^{-1}



- a) Berechnen Sie mithilfe von K den Unterschied zwischen den ΔG° Werten der Reaktionen 1 und 2. (1)
- b) Schätzen Sie (zwei signifikante Stellen) mithilfe der Figur 1 ab, wie viel mol O_2 im Muskelgewebe abgegeben werden, wenn ein mol Hb von der Lunge in Muskelgewebe und wieder zurück transportiert wird. Führen Sie diese Abschätzung für alle drei verschiedenen Hb-Typen durch. (1.5)
- c) Die spezielle S-förmige Aufnahmekurve 1 ist das Resultat der Feinstruktur von Hb. Die Form der Kurve 2 (defektes HB) ist nicht optimal, weil (0.5)
- 1. die Bindung mit O_2 zu schwach ist
 - 2. die Bindung zu stark ist
 - 3. die max. Aufnahmefähigkeit für O_2 zu niedrig ist
 - 4. der Defekt durch CO Vergiftung verursacht wird.
- d) Berechnen Sie, wie viel Sauerstoff (in mol s^{-1}) mit dem normalen Hb des Blutes in Muskelgewebe abgegeben werden kann. (2)
- e) Berechnen Sie die max. Leistung, die der Körper erzeugen kann. Wenn man annimmt, dass diese durch den Sauerstofftransport begrenzt wird. (1)

Tiere wie z.B. Wale speichern einen Teil des aufgenommenen Sauerstoffs in Myoglobin, einem Protein, das in den Muskeln die Rolle des Hämoglobins übernimmt, allerdings nur eine Hämgruppe besitzt. Wale sind als Meeressäuger auf den Sauerstoff aus der Luft angewiesen und müssen daher eine gute Speicherfähigkeit für O_2 besitzen. Myoglobin hat eine molare Masse von 16.6 kg/mol.

- f) Angenommen 20% des Muskelgewebes eines Wals bestehen aus Myoglobin. Ein grosses Tier wie der Wal muss pro kg Muskelmasse ungefähr 0.5 J/s erzeugen, um warm zu bleiben und sich zu bewegen. Wie lange kann ein Wal unter Wasser bleiben, bis der Vorrat an O_2 erschöpft ist? (1.5)

Die reversible Bindung von O_2 an Myoglobin (Mb) kann durch eine einfache Gleichgewichtsreaktion beschrieben werden:



mit einer Dissoziationskonstanten K

$$K = \frac{[Mb][O_2]}{[MbO_2]}$$

Die O_2 -Beladung von Myoglobin lässt sich durch seinen Sättigungsgrad $Y(O_2)$ beschreiben, der den Anteil der mit O_2 besetzten O_2 -Bindungsstellen angibt:

$$Y(O_2) = \frac{[MbO_2]}{[Mb] + [MbO_2]} = \frac{[O_2]}{K + [O_2]}$$

Die O_2 -Konzentration wird üblicherweise durch den Partialdruck pO_2 ausgedrückt. Die obige Gleichung kann daher umgeformt werden in

$$Y(O_2) = \frac{pO_2}{K + pO_2}$$

Diese Gleichung beschreibt eine Hyperbel.

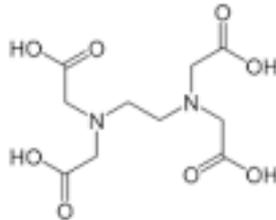
- g) Welchen Wert nimmt $Y(O_2)$ an, wenn der Zahlenwert von K gleich dem von pO_2 ist? (1)
- h) Bestimmen Sie K grafisch mithilfe Ihres Resultats in g) anhand der folgenden Daten, die die Bindung von O_2 an Myoglobin beschreiben. (2.5)

| Beladung | O_2 Partialdruck (torr) |
|----------|---------------------------|
| 0.20 | 0.73 |
| 0.40 | 1.82 |
| 0.60 | 3.95 |
| 0.70 | 6.36 |
| 0.80 | 11.00 |

Aufgabe 5: Bleivergiftung**7 p**

Die Umweltbelastung mit Blei und anderen Schwermetallen wird noch einige Zeit ein grösseres Umweltproblem darstellen. Toxische Bleiblutspiegel können beim Menschen durch eine Komplexierungsstrategie reduziert werden. Dazu gibt man Liganden hinzu, die mit Blei stabile Komplexe bilden und über die Niere ausgeschieden werden können.

Ein geeigneter Komplex ist EDTA:



EDTA ist eine vierprotonige Säure, abgekürzt H_4Y und nur mässig wasserlöslich. Man verwendet daher in der Regel Lösungen von Na_2H_2Y

a) Wie viele Komplex-Bindungsstellen enthält EDTA? (0.5)

Y^{4-} bildet mit Pb^{2+} Ionen den sehr stabilen PbY^{2-} Komplex. Die Stabilitätskonstante β_{Pb} beträgt 10^{18} . Der Ligand wird dem Körper in Form einer Lösung des Na-Ca Komplexes zugeführt. Der CaY^{2-} Komplex ist weniger stabil, β_{Ca} beträgt $10^{10.7}$. Daher findet im Blut ein Austausch von Ca gegen Blei statt. Der Blei-EDTA Komplex wird dann über die Niere ausgeschieden.

b) Geben Sie die Gleichung für den Prozess an, der sich im Blut abspielt. (1)

c) Es gibt ein gewichtiges (medizinisch-biologisches) Argument dafür, dass man nicht einfach Na_2H_2Y zugeibt. Welches? (1)

d) Im Blut eines Patienten findet man eine Bleikonzentration von $83 \mu\text{g/dL}$. Berechnen Sie die Konzentration in mol/L im Blut des Patienten. (0.5)

Für ein Modellexperiment gibt man $Ca(NO_3)_2$ und Na_2CaY in einen Liter Wasser. Die Konzentration an Calciumnitrat beträgt 2.5 mmol/L und diejenige des Na-Ca-Komplexes 1 mmol/L . Zu dieser Lösung gibt man so viel festes Bleinitrat, dass die Bleikonzentration genau so gross ist wie diejenige im Blut des Patienten.

e) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Komplex-Austausch-Reaktion. (2)

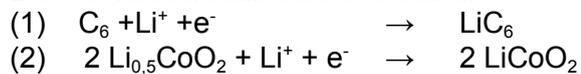
f) Berechnen Sie das Verhältnis von $[Pb-EDTA]^{2-}$ zu $Pb^{2+}(aq)$ und schätzen Sie damit die Effektivität der Methode ab.

(Etwaige Protolyse-Reaktionen oder Volumenänderungen können Sie vernachlässigen; ebenso sind geeignete und begründete Näherungen möglich) (2)

Aufgabe 6: Lithiumakku**9 p**

Lithiumcobaltoxid und Graphit sind aktive Inhaltsstoffe für die positiven und negativen Elektroden von wieder aufladbaren Lithiumbatterien. Während der Ladungs-/Entladungs-Prozesse wird Lithium in die Kristallgitter der beiden Elektrodenmaterialien eingebaut. Der Prozess wird als Interkalation bezeichnet.

Die relevanten Halbreaktionen sind:



- a) Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Vorgänge an, die beim Entladen der Batterie ablaufen und begründen Sie Ihre Aussage. Berechnen Sie das Potenzial der Batterie. (2)

Thermodynamische Daten:

| Verbindung | $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ | LiCoO_2 | LiC_6 |
|------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|
| ΔG_f° in kJ/mol | -424 | -614 | -4 |

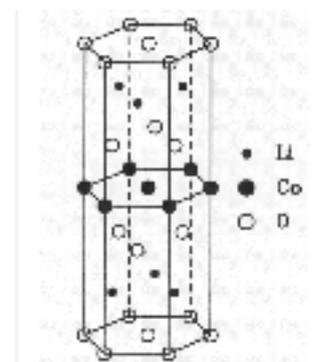
Die gesamte Ladungsmenge, die von einer Batterie gespeichert werden kann, wird in mAh gemessen. Eine 1500 mAh-Batterie kann 15 Stunden lang 100 mA liefern. Graphit lagert zwischen seinen Schichten Lithium auf bestimmten Positionen ein. Nehmen Sie eine maximale 6:1 Kohlenstoff/Lithium-Interkalations-Stöchiometrie an.

(Die Ladungsmenge berechnet sich nach nF , mit F (Faraday Konstante = $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$)

- b) Berechnen Sie die theoretische Ladungskapazität von 1.00 g Graphit, in das Lithium eingelagert wird (Angabe in mAh/g). (1.5)

Die Struktur von Lithiumcobaltoxid leitet sich von einer kubisch dichten Packung von O^{2-} Ionen ab, in der Li und Co Oktaederlücken besetzen und auf diese Weise eine Schichtstruktur bilden.

Einen Ausschnitt aus dieser Struktur (keine Elementarzelle) zeigt die nebenstehende Abbildung.



- c) Zeichnen Sie die Elementarzelle einer kubisch dichten Packung von O^{2-} -Ionen und kennzeichnen Sie die Mittelpunkte aller zu berücksichtigenden Oktaederlücken. Bestimmen Sie das Verhältnis (Anzahl der O^{2-} -Ionen): (Anzahl der Oktaederlücken). (4)

Ein Hersteller liefert Batterien, die 1.00 cm^3 Graphit ($\rho = 2.25 \text{ g/cm}^3$) und 1.30 cm^3 LiCoO_2 ($\rho = 4.8 \text{ g/cm}^3$) enthalten.

- d) Berechnen Sie die gesamte Energie (in kJ), die diese Batterie im voll aufgeladenen Zustand theoretisch liefern könnte. (Konstante Spannung während des ganzen Entladungsprozesses soll angenommen werden) (1.5)

Aufgabe 7: Kinetik**10 p**

In einem 1 L Glaskolben, der mit trockener Luft (78% N₂, 21% O₂) bei Standardbedingungen gefüllt ist, befinden sich zwei Wolframfäden im Abstand von einigen mm. Zwischen diesen Wolframfäden wird eine elektrische Entladung installiert. In den folgenden Minuten bildet sich ein braun gefärbtes Gas im Kolben.

- a) Welche Verbindung ist für die Färbung verantwortlich? Geben Sie die obere Grenze für die Konzentration dieser Verbindung im Kolben an (in mol/L) (Annahme: die Verbindung reagiert nicht weiter.) (1)

Dieselbe braune Verbindung entsteht spontan, wenn Sauerstoff und Stickstoffmonoxid in ein evakuiertes Gefäss eingeleitet werden.

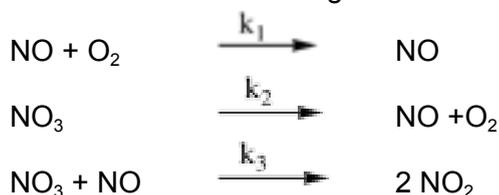
- b) Geben Sie die Reaktionsgleichung dafür an. (0.5)

Die folgenden Ergebnisse wurden bei zahlreichen Experimenten bei 25°C erhalten.

| c(NO) in mol/L | c(O ₂) in mol/L | Anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit in mol L ⁻¹ s ⁻¹ | E _(t=∞) (l = 400 nm) |
|-------------------------|-----------------------------|---|---------------------------------|
| 1.16 · 10 ⁻⁴ | 1.21 · 10 ⁻⁴ | 1.15 · 10 ⁻⁸ | 0.341 |
| 1.15 · 10 ⁻⁴ | 2.14 · 10 ⁻⁴ | 2.28 · 10 ⁻⁸ | 0.331 |
| 1.18 · 10 ⁻⁴ | 6.26 · 10 ⁻⁵ | 6.24 · 10 ⁻⁹ | 0.335 |
| 2.31 · 10 ⁻⁴ | 2.42 · 10 ⁻⁴ | 9.19 · 10 ⁻⁸ | 0.656 |
| 5.75 · 10 ⁻⁵ | 2.44 · 10 ⁻⁴ | 5.78 · 10 ⁻⁹ | 0.166 |

- c) Bestimmen Sie die Reaktionsordnung in Bezug auf O₂, auf NO und insgesamt. (1.5)
- d) Bestimmen Sie die durchschnittliche Geschwindigkeitskonstante (aus dem 1., 3. und 5. Experiment). (2)
- e) Die rechte Spalte der oberen Tabelle zeigt die Extinktion bei 400 nm, nachdem genügende lange Zeit (t = ∞) verstrichen ist um das Gleichgewicht zu erreichen. Die Weglänge d beträgt 10 cm. (2)
- Ist die Reaktion praktisch vollständig? Begründung.
 - Bestimmen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten ε für das erste Experiment.

Für die Reaktion wird folgende Reaktionsfolge angenommen:

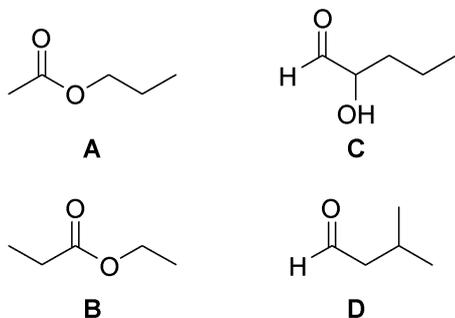


- f) Der dritte Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Benutzen Sie für die Konz. von NO₃ die steady state Näherung, also d(NO₃)/dt = 0. Ferner können Sie annehmen, dass k₃ sehr klein gegenüber k₂ ist. Zeigen Sie mit diesen beiden Annahmen, ob der Reaktionsmechanismus zu einem Geschwindigkeitsgesetz

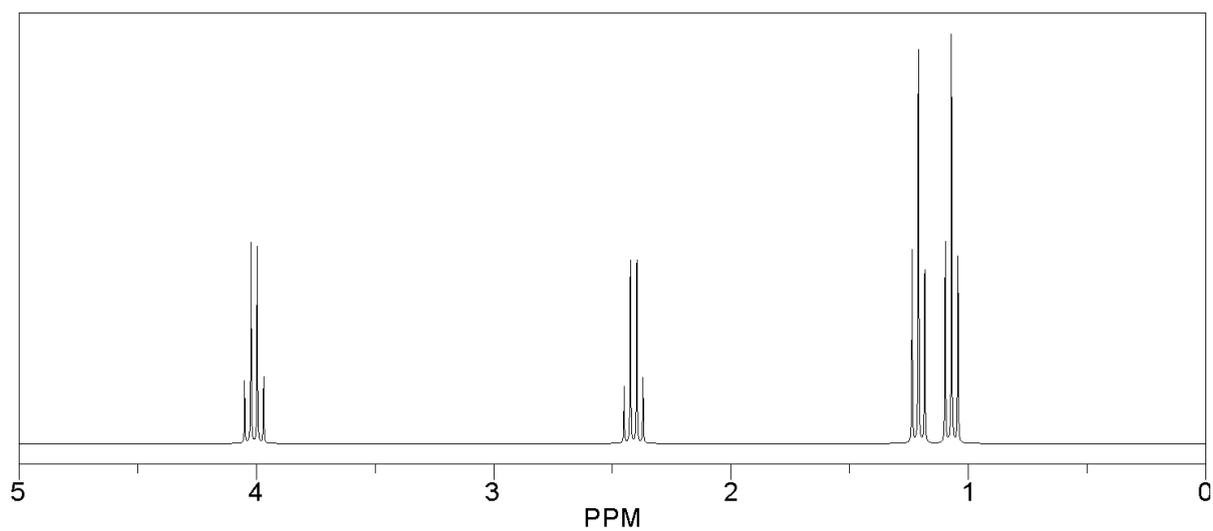
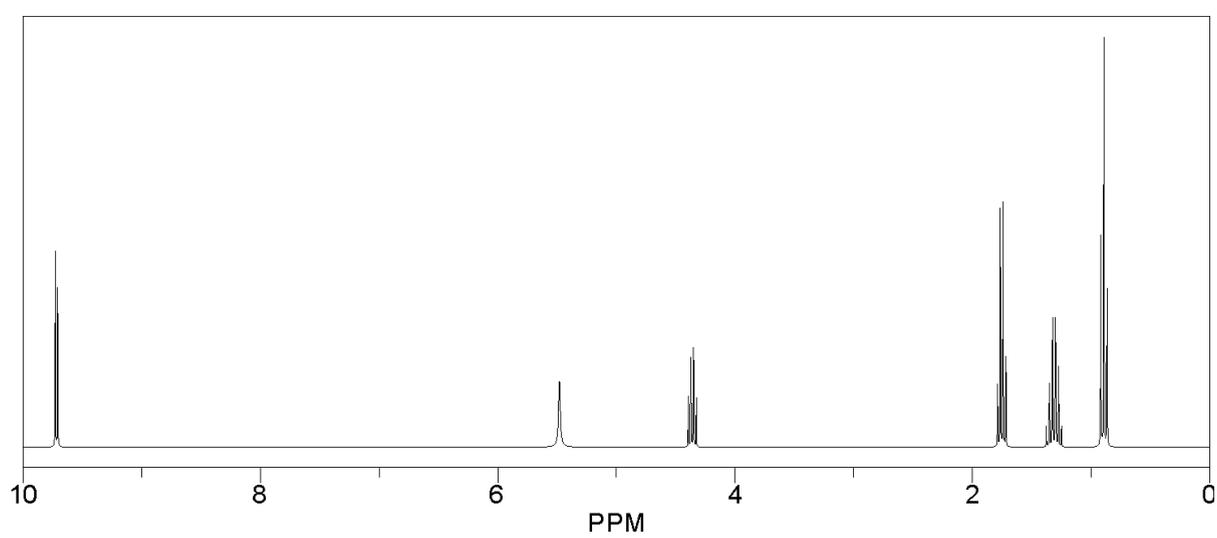
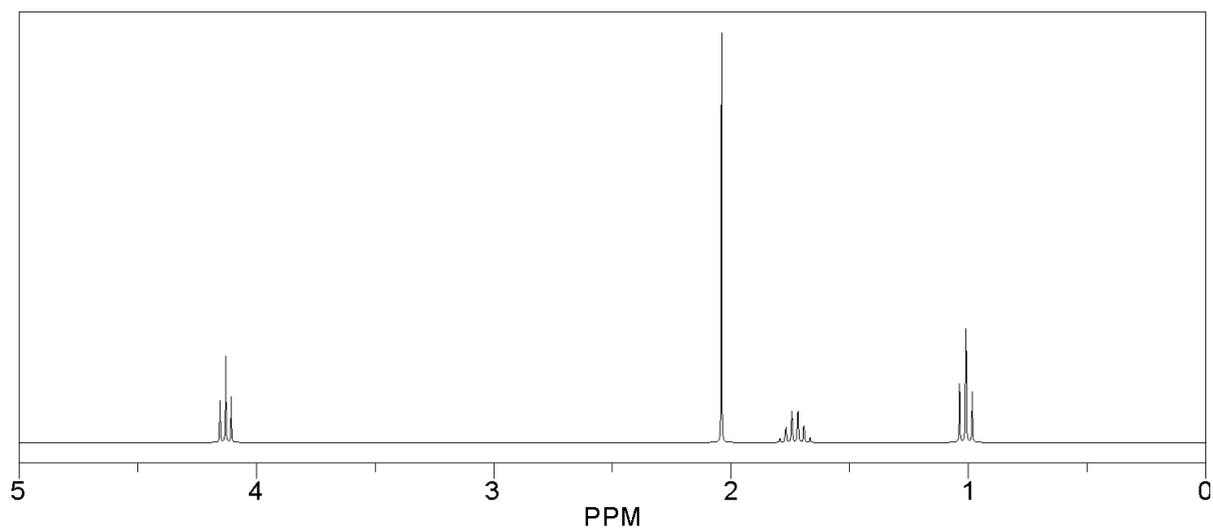
$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \text{ führt. (3)}$$

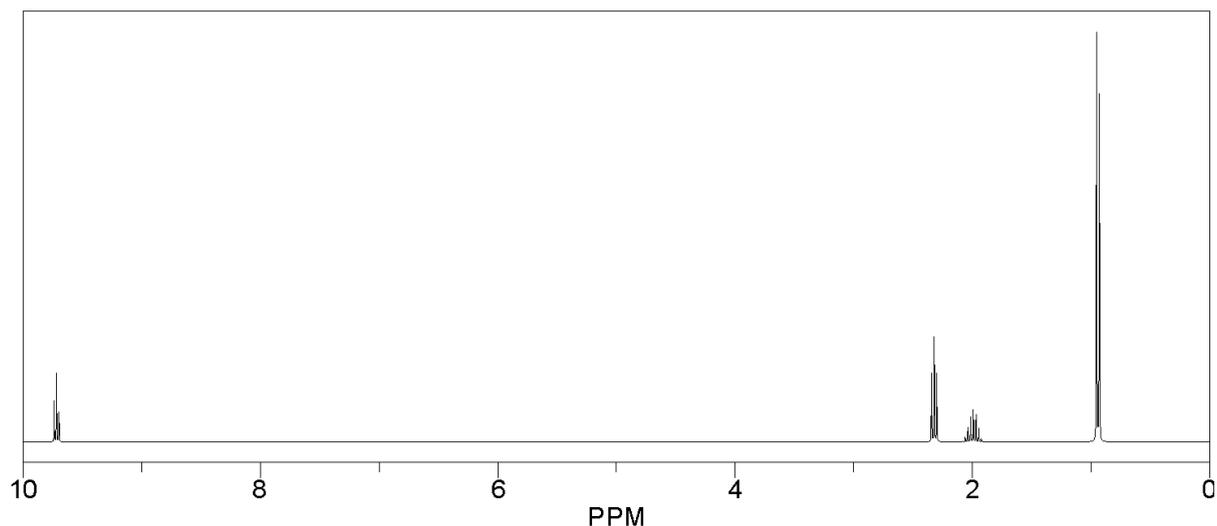
Aufgabe 8: NMR Spektren von Organischen Verbindungen**11.5 p**

In einem alten Labor findest du vier Gläschen, in welchen vier Verbindungen aufbewahrt wurden, die sehr ähnlich aussehen. Das einzige was auf den Etiketten noch zu lesen ist, ist die Summenformel $C_5H_{10}O_2$, welche für alle vier Substanzen dieselbe ist. Zudem findest du in einem Dokument, dass die Gläschen die Substanzen A-D enthalten sollten. Um die Strukturen zuordnen zu können misst du die 1H NMR Spektren von den Verbindungen.



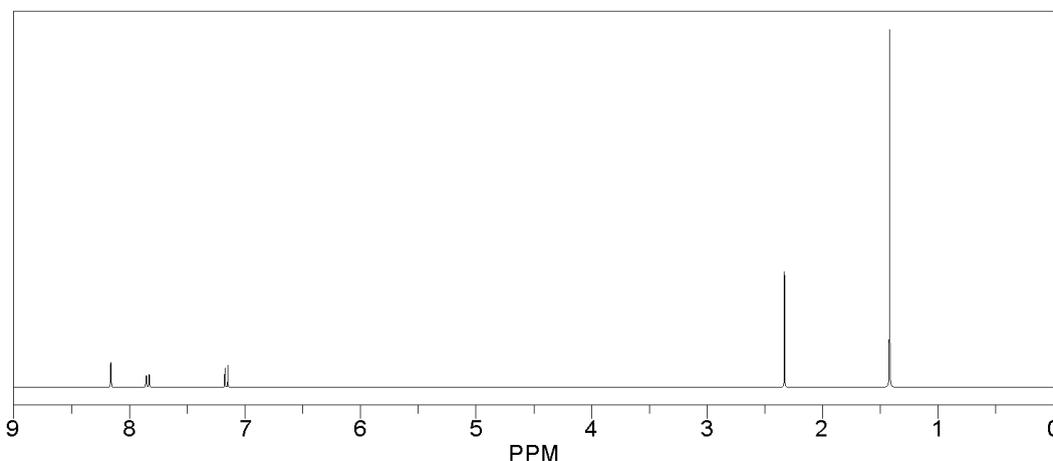
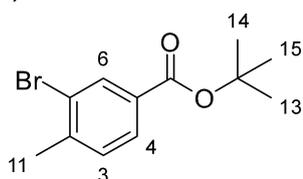
- Ordne die Strukturen den vier Spektren zu. (1.5)
- Notiere die Integrale der Signale in den ersten zwei Spektren. (2.5)



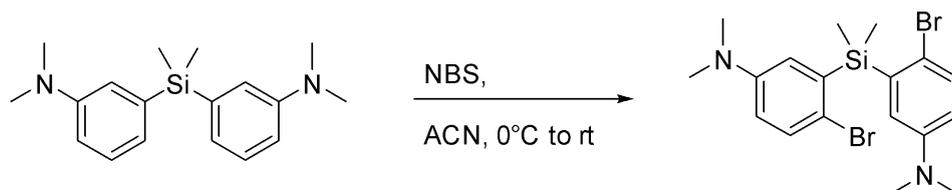
Vier ^1H Spektren für die Fragen a) und b)

Zur gleichen Zeit hast du auch folgende Substanz hergestellt und das ^1H Spektrum gemessen.

c) Ordne die Protonen den Signalen im Spektrum zu. (2.5)

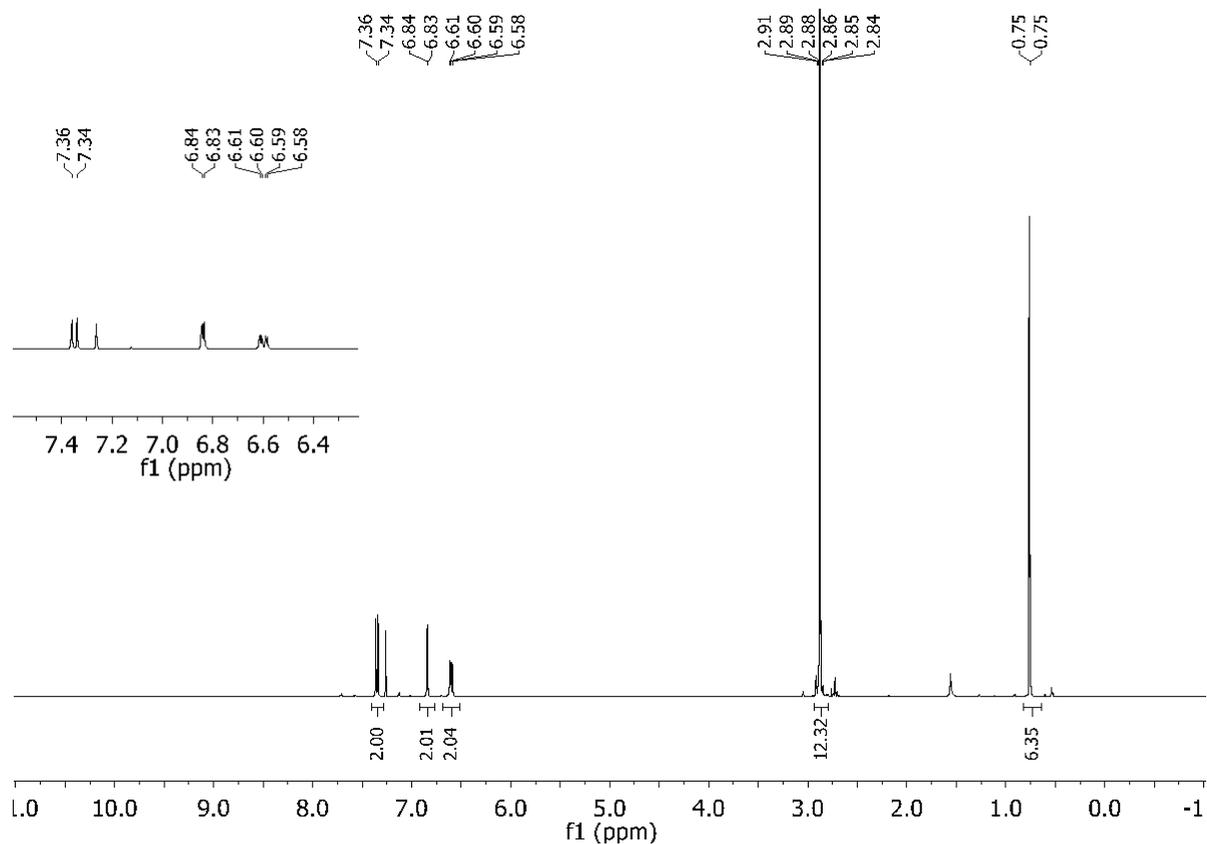
 ^1H Spektrum für Aufgabe c)

Für ein anderes Projekt interessierst du dich für die selektive Bromierung des folgenden Moleküls.

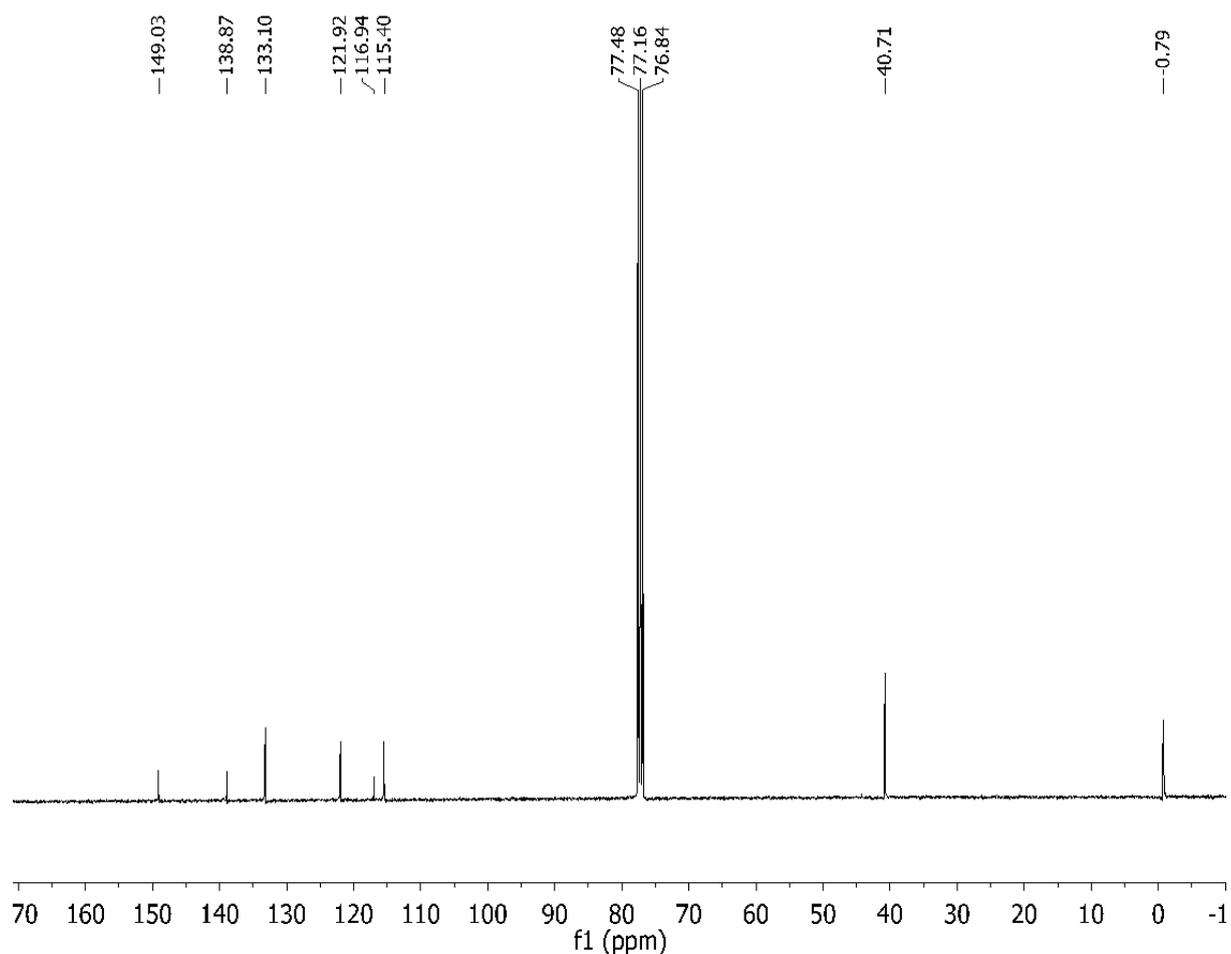


- d) Was sagt die Theorie? Welches Produkt solltest du hauptsächlich erhalten? Tipp: NBS. *N*-Bromosuccinimid: Br^+ Donor (1)
- e) Nummeriere die Protonen in der Struktur des Produktes und ordne die Protonen den Signalen im ^1H Spektrum zu. (2.5)

- f) Sind die Informationen aus den Spektren genügend um die Struktur vom Produkt eindeutig zu bestätigen? Wenn nicht was wäre die Struktur von einem alternativen Produkt? (1)
- g) Wieso sehen wir ein Signal bei 7.26 ppm im ^1H Spektrum und bei 77.16 ppm im ^{13}C Spektrum? (0.5)



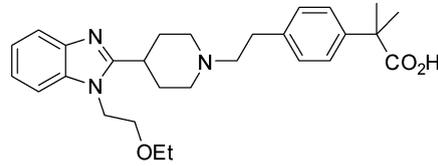
^1H Spektrum für Aufgabe e) und g)

 ^{13}C Spektrum für Aufgabe e) und g)

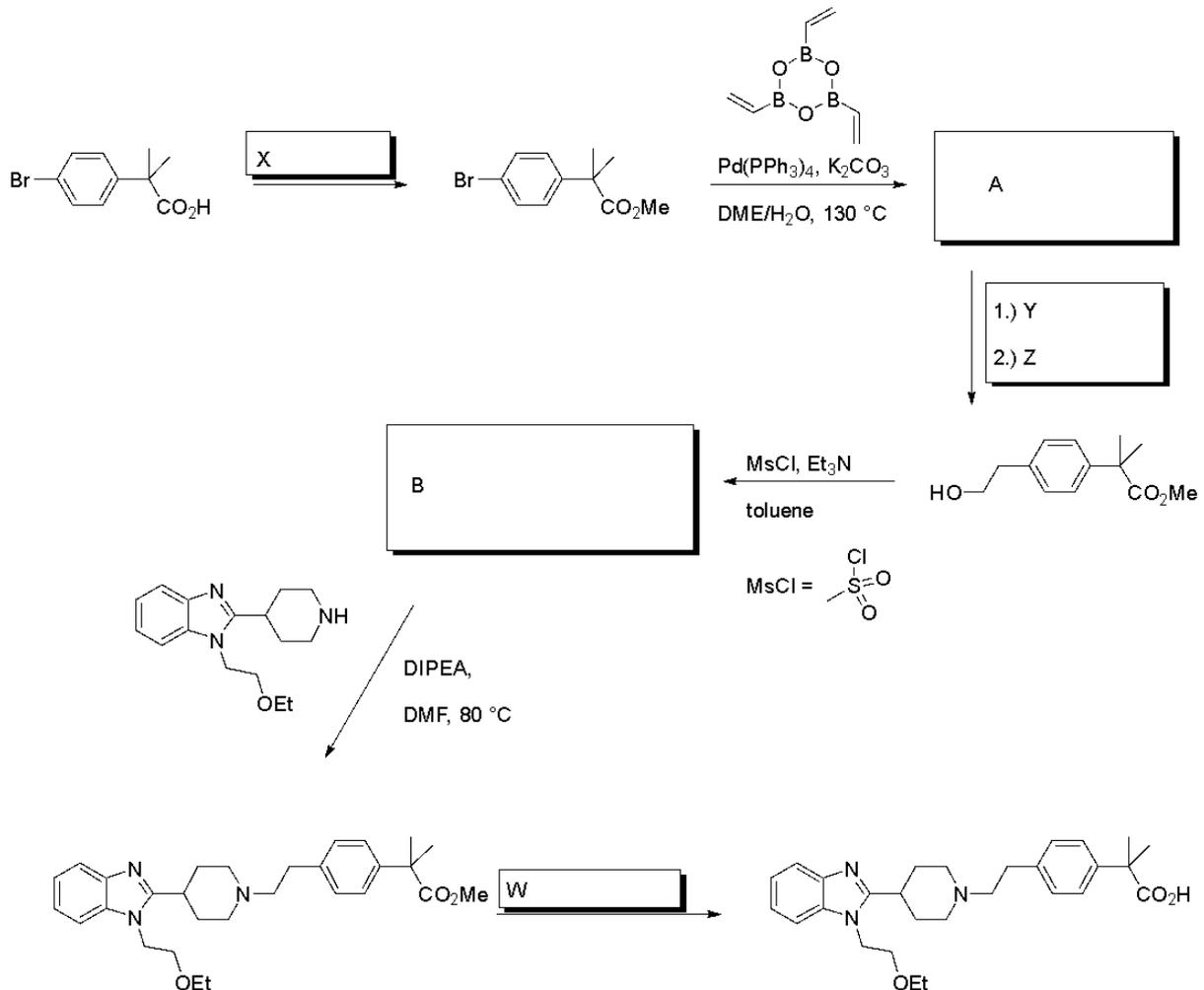
Aufgabe 9: Synthese von Bilastine

11 p

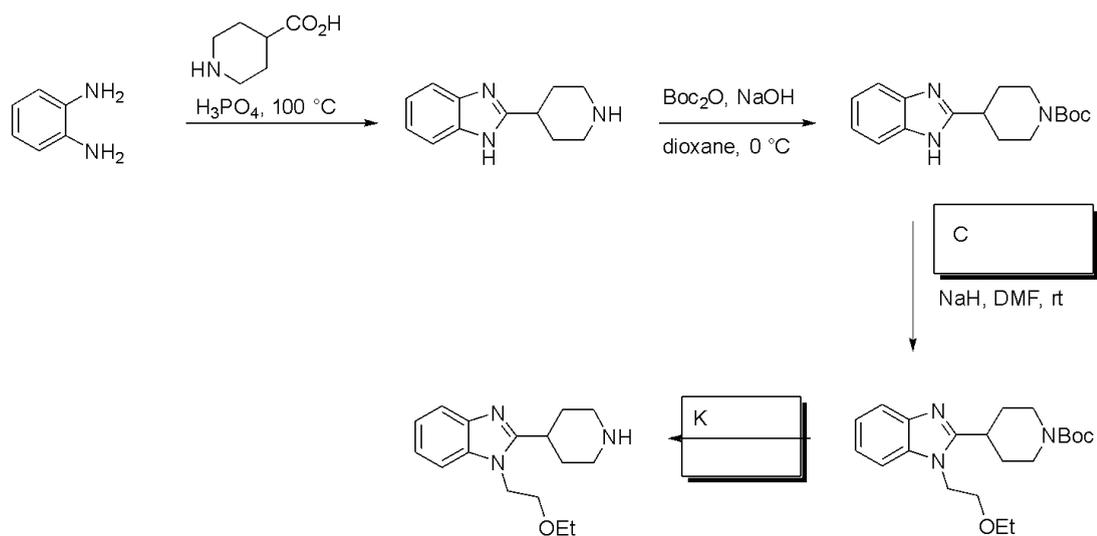
Bilaxten® ist ein Medikament für die Behandlung von Heuschnupfen und gehört zur Gruppe der Antihistamine. Die aktive Komponente im Medikament, Bilastine, ist ein Antagonist vom Histamine-H1-Rezeptor und es kann wie im folgen Schema dargestellt synthetisiert werden.



Bilastine



- Was sind die Reagenzien in X, Y, Z und W? (2)
- Zeichne die Struktur von den Zwischenprodukten A und B. (2)
- Was ist der Name der zweiten Reaktion ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ Bedingungen)? (0.5)
- Zeichne den Mechanismus der vierten Reaktion (toluene (engl.)= Toluol) (MsCl). (1.5)
- Was ist die Rolle von DMF in der fünften Reaktion und zeichne seine Struktur. (1)



- f) Zeichne die Struktur von Reagenz C und gib die Bedingungen K an. (1)
 g) Zeichne die Struktur von Boc_2O und gib an was dessen Rolle in dieser Synthese ist. (1)
 h) Gib je eine mögliche Gefahr von konz. H_3PO_4 und NaH an. (2)

Aufgabe 10: Thermodynamik**9 p**

In einem Automotor reagiert neben der bekannten Oxidation des Kohlenwasserstoff-Gemisches auch Luftsauerstoff mit dem unweigerlich vorhandenen Stickstoff zu Stickoxiden.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung des einfachsten Stickoxids und zeichnen sie die vollständige Strukturformel des Produktes. (1)
- Geben Sie für die genannte Reaktion von Luftsauerstoff mit Stickstoff zum einfachsten Stickstoffoxid die Enthalpieänderung ΔH° bei 25°C an und bestimmen Sie daraus eine Möglichkeit, nach LeChâtelier die Ausbeute an Produkt zu erhöhen. (1.5)
- Berechnen Sie für die genannte Reaktion die Entropieänderung ΔS° bei 25°C und erklären Sie, aus welchem Grund der Stoff mit dem höchsten Einzelwert diesen aufweist. (1.5)
- Bestimmen Sie die theoretische Gleichgewichtskonstante K_p der genannten Reaktion bei 25°C. (1)
- Im Autokatalysator herrscht neben dem konstanten Druck eine Temperatur von 510°C. Wie ändert sich für die erwartete Rückreaktion der Wert für die Enthalpieänderung und welche Veränderung erwarten Sie für das ΔG° ? (2)
- Während der Reaktion im Zylinder des Automotors herrschen Temperaturen von bis zu 1900°C. Der Wert für die Gleichgewichtskonstante der genannten Reaktion beträgt dabei $K = 1.8 \cdot 10^{-3}$. Welche Menge an Stickstoffoxid ist zu erwarten, wenn beim Ansaugen der 500 mL Zylinder zur Hälfte mit Luft gefüllt ist, von der die Hälfte des Sauerstoffs bei der Reaktion mit dem Treibstoff verbraucht wird? (2)

Standardbildungsenthalpie ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Standardentropie S° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei 298K

| | Zustand | ΔH_f° | S° |
|-------------------------------|---------|--------------------|-----------|
| N ₂ | g | 0 | 192 |
| N | g | 473 | 153 |
| NH ₃ | g | -46 | 192 |
| NH ₃ | l | 264 | |
| NH ₃ | aq | -80 | 111 |
| NO | g | 90 | 211 |
| NO ₂ | g | 33 | 240 |
| N ₂ O | g | 82 | 220 |
| N ₂ O ₄ | g | 9 | 304 |
| N ₂ O ₅ | s | -43 | 178 |
| O ₂ | g | 0 | 205 |
| O | g | 249 | 161 |
| O ₃ | g | 143 | 239 |

