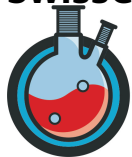


**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**

CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

SwissChO 2023 - Theoretische Finalprüfung



Generelle Informationen

Anweisungen

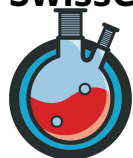
- Schreibe deinen Namen auf jedes Blatt und nummeriere diese.
- Du hast 3 Stunden Zeit, um die Aufgaben zu lösen. Beginne erst, wenn das **START**-Signal gegeben wird.
- Beginne für jede Aufgabe ein neues Blatt. Gib klar an, welche Aufgabe du bearbeitest.
- Schreibe alle notwendigen Berechnungen leserlich auf.
- Stecke am Ende der Prüfung deine Blätter in den bereitgelegten Umschlag. Klebe den Umschlag nicht zu.
- Du musst deine Arbeit sofort unterbrechen, wenn das **STOP**-Signal gegeben wird.
- Verlassen deinen Arbeitsplatz nur, wenn du die Erlaubnis dazu erhalten hast.
- Nur **Antworten, welche auf die Antwortblätter geschrieben werden**, können berücksichtigt werden.
- Diese Prüfung beinhaltet 10 Aufgaben.

Viel Erfolg!

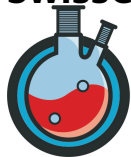
Bonne chance!

Buona fortuna!

Good luck!

**Physikalische Konstanten und Formeln****Konstanten**

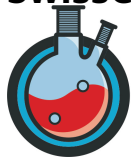
Planck-Konstante	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Boltzmann-Konstante	$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementarladung	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Faraday-Konstante	$F = 9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Standarddruck	$p_0 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$
Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Absoluter Nullpunkt	$0 \text{ K} = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Pi (Kreiszahl)	$\pi \approx 3.141592$
Eulersche Zahl	$e \approx 2.718281$



Formeln und Gleichungen

Ideales Gasgesetz	$pV = nRT = Nk_B T$
Freie Gibbs-Energie	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Beziehung zwischen ΔG und K	$\Delta G = -RT \ln(K)$
Beziehung zwischen ΔG und ΔE_{cell}	$\Delta_r G^0 = -nF\Delta E_{cell}^0$
Allgemeines ΔG	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$
Reaktionsquotient Q für die Reaktion $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Nernst-Gleichung	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$
Elektrischer Strom	$I = \frac{Q}{t}$
Arrhenius-Gesetz	$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$
Lambert-Beer-Gesetz	$A = \epsilon Lc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$
Puffergleichung	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energie eines Photons	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Halbwertszeit einer Reaktion 1. Ordnung	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$
Aktivität einer radioaktiven Probe	$A = kN$
Oberfläche einer Kugel	$A = 4\pi R^2$
Volumen einer Kugel	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

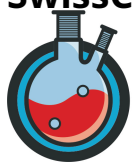
Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten sind alle Konzentrationen auf die Standardkonzentration $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$ bezogen. Behandle in der gesamten Prüfung alle Gase als ideale Gase, sofern in der Aufgabe nicht anders beschrieben.



Periodensystem der Elemente

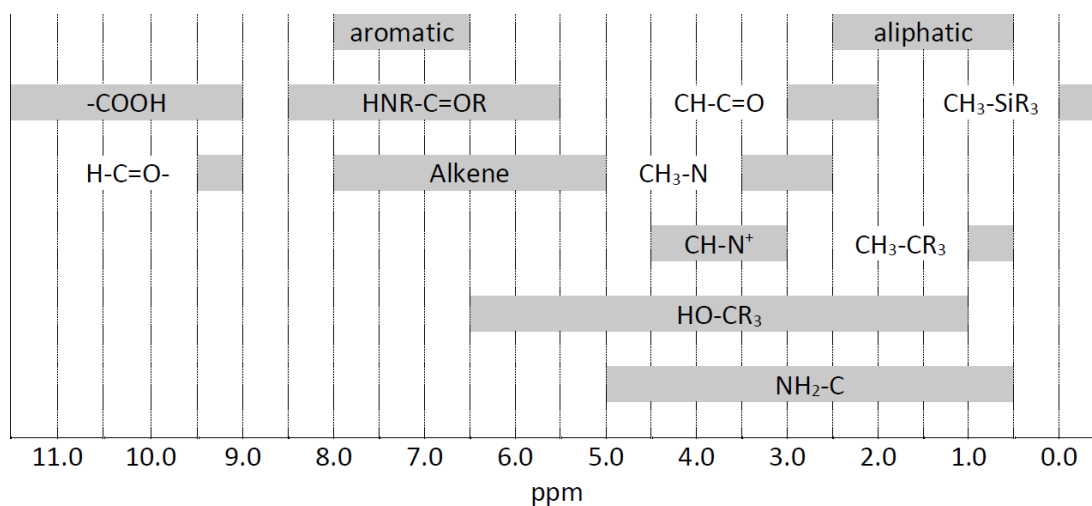
Periodic Table of Elements

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 24.31															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							36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [98]	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 La 138.91	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 [209]	85 At [210]	86 Rn [212]	
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Ac [227]	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]	
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	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 [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [261]				

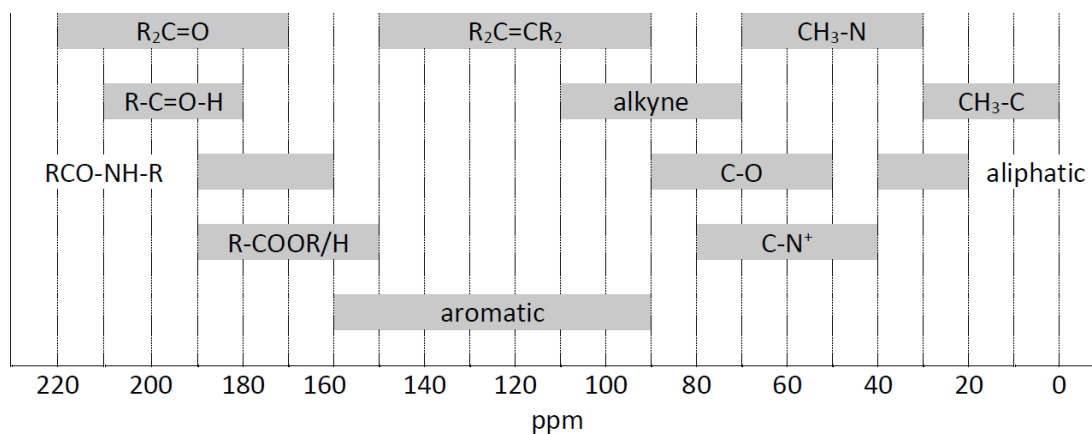


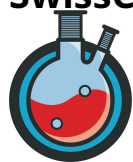
Chemische Verschiebungen im NMR

Verschiebungen für ^1H



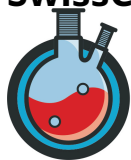
Verschiebungen für ^{13}C





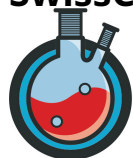
H-H Kopplungskonstanten

Konnektivität	Spezifizierung	$ J_{ab} /\text{Hz}$
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	-	4 - 20
$\text{R}_2\text{CH}_a-\text{CR}_2\text{H}_b$	frei rotierend ax-ax in C_6H_{12} ax-eq in C_6H_{12} eq-eq in C_6H_{12}	6 - 8 10 - 12 3 - 5 2 - 3
$\text{R}_2\text{CH}_a-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	frei rotierend starr	<0.1 1 - 8
$\text{RCH}_a=\text{CRH}_b$	<i>cis</i> <i>trans</i>	7 - 12 12 - 18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	-	0.5 - 3
$\text{H}_a(\text{CO})-\text{CR}_2\text{H}_b$	-	1 - 3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	-	0.5 - 2.5



IR-Spektroskopie-Tabelle

Schwingungsmode	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Intensität
Alkohol O–H (Streckung)	3600 - 3200	stark
Carbonsäure O–H (Streckung)	3600 - 2500	stark
Amin; Amid N–H (Streckung)	3500 - 3350	stark
Alkin $\text{R}\equiv\text{C}-\text{H}$ (Streckung)	3300	stark
Alken $\text{R}=\text{C}-\text{H}$ (Streckung)	3100 - 3000	schwach
Alkan $\text{R}-\text{C}-\text{H}$ (Streckung)	2950 - 2840	schwach
Aldehyd $\text{R}-(\text{CO})-\text{H}$ (Streckung)	2900 - 2800	schwach
Nitril $\text{C}\equiv\text{N}$ (Streckung)	2250	stark
Alkin $\text{C}\equiv\text{C}$ (Streckung)	2260 - 2100	variabel
Aldehyd $\text{C}=\text{O}$ (Streckung)	1740 - 1720	stark
Anhydrid $\text{C}=\text{O}$ (Streckung 1)	1840 - 1800	schwach
Anhydrid $\text{C}=\text{O}$ (Streckung 2)	1780 - 1740	stark
Ester $\text{C}=\text{O}$ (Streckung)	1750 - 1720	stark
Keton $\text{C}=\text{O}$ (Streckung)	1750 - 1710	stark
Amid $\text{C}=\text{O}$ (Streckung)	1700 - 1500	stark
Alken $\text{C}=\text{C}$ (Streckung)	1680 - 1600	schwach
Aromat $\text{C}=\text{C}$ (Streckung)	1600 - 1400	schwach
Amid N–H (Beugung)	1800 - 1600	mittel
Aliphatisches CH_2 (Beugung)	1480 - 1440	mittel
Aliphatisches CH_3 (Beugung 1)	1470 - 1440	mittel
Aliphatisches CH_3 (Beugung 2)	1390 - 1360	mittel
Ester; Ether $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (Streckung)	1250 - 1050	stark
Alkohol $\text{C}-\text{OH}$ (Streckung)	1200 - 1020	stark
Nitro NO_2 (Streckung 1)	1600 - 1500	stark
Nitro NO_2 (Streckung 2)	1400 - 1300	stark
Sulfonat $\text{S}=\text{O}$ (Streckung 1)	1400 - 1200	stark
Sulfonat $\text{S}=\text{O}$ (Streckung 2)	1100 - 1000	stark
Halogenid $\text{C}-\text{F}$ (Streckung)	1400 - 1000	stark
Halogenid $\text{C}-\text{Cl}$ (Streckung)	800 - 600	stark
Halogenid $\text{C}-\text{Br}$ (Streckung)	600 - 500	stark
Halogenid $\text{C}-\text{I}$ (Streckung)	500	stark

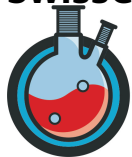


Punktetafel

NICHT VON TEILNEHMENDEN AUSZUFÜLLEN

Name des/der Teilnehmers/in:

Aufgabe	Titel	Maximale Punktzahl	Erzielte Punktzahl	Seiten
1	Cooler Hochtemperatur-Supraleiter	15.0		2
2	Gleichgewichte der Kalksteinbildung in hartem Wasser	15.0		2
3	Thermodynamik in einem Automotor	15.0		2
4	Elektrochemie von Chrom	14.0		2
5	Enzymkinetik	14.5		2
6	Die Vielfalt von Nickel	14.0		2
7	Biomoleküle - Kohlenhydrate und Peptide	14.0		2
8	Analyse einer unbekannten Verbindung	15.5		3
9	Spielereien mit Cyclohexanon	14.0		2
10	Totalsynthese von Cidofovir	16.0		2
Total		147.0		21



Cooler Hochtemperatur-Supraleiter (15.0 Punkte)

Yttriumbariumkupferoxid (YBCO) ist ein keramischer Hochtemperatursupraleiter. Es ist das erste Material, das oberhalb der Temperatur von flüssigem Stickstoff supraleitend ist, und basiert auf Forschungen des IBM-Labors in Zürich. Eine Variante von YBCO hat die chemische Zusammensetzung $\text{Y}_\alpha\text{Ba}_\beta\text{Cu}_\gamma\text{O}_{\delta-\epsilon}$ (mit $0 \leq \epsilon \leq 0,5$). Das folgende Bild zeigt eine idealisierte rechteckige Einheitszelle (Gitterparameter: $a = 3.82 \text{ \AA}$, $b = 3.89 \text{ \AA}$ und $c = 11.68 \text{ \AA}$) des YBCO-Kristalls mit $\epsilon = 0.0$.

Wichtig: Falls du die Koeffizienten $\alpha - \delta$ in den folgenden Aufgaben nicht berechnen kannst, erhältst du dennoch den Grossteil der Punkte, wenn du formell rechnest.

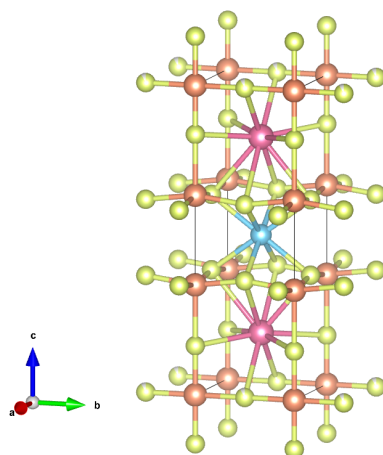


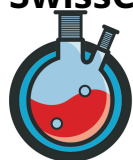
Abbildung 1.1: Idealisierte Einheitszelle eines YBCO-Kristalls mit $\epsilon = 0.0$. Hinweis: nicht alle dargestellten Atome sind Teil der Einheitszelle.

1.00 g einer YBCO-Probe mit bekanntem $\epsilon = 0.25$ wird in einem Überschuss an Schwefelsäure aufgelöst. Nur ein weisser Niederschlag **A** (0.70 g) bleibt zurück und wird entfernt. Zur übriggebliebenen Lösung wird ein Überschuss an NH_3 gegeben. Zu Beginn bildet sich ein gelatinöser Niederschlag, der sich jedoch bei weiterer Zugabe von NH_3 teilweise auflöst. Der übrig gebliebene Niederschlag wird jedoch entfernt und stark erhitzt. Es bildet sich eine neue Y^{3+} -haltige Verbindung **B** (0.17 g) unter Abgabe von 19 % ihres Gewichts an H_2O . Die überstehende tiefblaue Lösung wird daraufhin erhitzt, bis nur noch dunkelblaue Kristalle übrig bleiben. Bei weiterer Erhitzung wird die Farbe zunächst schwächer und verschwindet zuletzt ganz, es bleiben weisse Kristalle übrig. Diese werden einige Tage an der Luft gelagert, wobei ihr Gewicht um 56 % zunimmt und sie wieder zu blauen Kristallen **C** (1.13 g) werden.

1.1	Bestimme die Summenformeln der Verbindungen A – C .	1.5pt
-----	---	-------

1.2	Berechne $\alpha - \delta$ unter der Annahme, dass sie ganzzahlig sind.	5.0pt
-----	--	-------

1.3	Schreibe für jedes Element seine Häufigkeit pro Einheitszelle auf. Weise jedem Element (Y, Ba, Cu, O) seine entsprechende Farbe zu .	2.5pt
-----	---	-------



- 1.4** **Berechne** die Dichte des YBCO-Kristalls in g cm^{-3} , unter der Annahme dass $\epsilon = 0.25$. 4.0pt

Die erste Synthese von YBCO wurde durch Erhitzung der entsprechenden Metallcarbonate in Sauerstoffatmosphäre bei ca. 1300°C durchgeführt.

- 1.5** **Schreibe** eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für diese Reaktion ($\epsilon = 0.25$). 1.0pt

Neuere Methoden für die Herstellung von YBCO verwenden häufig die Nitratsalze, welche in Wasser gelöst werden, um die Metalle besser zu durchmischen. Diese Lösung wird anschliessend eingedampft, und das entstehende Pulver wird gebacken. Besagte Lösung ist hellblau gefärbt.

- 1.6** **Weise** jedem Metallion in Lösung eine Farbe **zu**, und **schlage** einen Grund **vor**, weshalb manche von ihnen farblos sind. 1.0pt



Gleichgewichte der Kalksteinbildung in hartem Wasser (15.0 Punkte)

Das scheinbar triviale Phänomen des harten Wassers, welches die Einwohner/innen von Kantonen erleben, die über Kreide- oder Kalksteinvorkommen liegen, hat in Wirklichkeit mit mehreren Gleichgewichten zu tun. Zum Einen geht es um die Löslichkeit von Kohlendioxid und Kalk (Calciumcarbonat) in Wasser und um mehrere verschiedene, aber miteinander verbundene Gleichgewichte der Kohlensäurebildung und -deprotonierung.

Unter Laborbedingungen soll Kalk ($K_{sp} = 3.36 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) aus einer frisch hergestellten und filtrierten Calciumhydroxidlösung ($K_{sp} = 5.02 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$) via Durchblubbern einer bestimmten Menge Kohlendioxid frisch und fein geteilt ausgefällt werden.

Es liegt zu Beginn eine 0.01 mol L^{-1} Calciumhydroxidlösung vor.

Hinweis: Im Laufe dieser Aufgabe musst du verschiedene Annahmen treffen. **Gib** klar **an**, welche Annahmen du triffst, und warum sie in diesem Kontext sinnvoll sind.

- 2.1 Bestimme**, ob solch eine Calciumhydroxid unter Standardbedingungen theoretisch möglich ist. **Berechne** ausserdem den anfänglichen pH- und pOH-Wert dieser Lösung. 2.5pt

- 2.2 Formuliere** eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von Kalk mit Kohlensäure - wie sie bei der Verwitterung von kalkhaltigem Gestein auftreten kann. **Erkläre**, warum das Produkt der Reaktion leicht aufgelöst werden kann. 1.0pt

Die Erlenmeyer-Regel (nach Emil Erlenmeyer - ja, der mit dem Kolben!), welche um 1885 postuliert wurde, besagt, dass Moleküle mit zwei OH-Gruppen am gleichen C-Atom generell instabil sind und sich schnell zersetzen. Daher bildet nur etwa ein Prozent des gelösten CO_2 tatsächlich Kohlensäure.

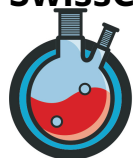
- 2.3 Berechne** die Stoffmenge an CO_2 , die theoretisch in 0.5 L unserer Calciumhydroxidlösung eingeleitet werden müsste, um die maximale Menge an Kalk auszufällen. **Begründe** weshalb das $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{CO}_3$ -Gleichgewicht in dieser Reaktion unerheblich ist. 1.5pt

CO_2 ist relativ gut in Wasser löslich, um genau zu sein 1.7 g L^{-1} bei 20°C und 3.3 g L^{-1} bei 0°C .

Gleichgewicht	pK_a
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	6.46
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	10.40

- 2.4 Berechne** die maximale Konzentration von CO_2 bei 20°C und den pH-Wert der entsprechenden Lösung (unter Anwendung der Erlenmeyer-Regel). 1.5pt

0.5 L unserer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung werden nun zu 0.2 L unserer gesättigten CO_2 -Lösung gegeben und die Ausfällung von feinteiligem Kalk wird beobachtet. Für den Moment kannst du annehmen, dass H_2CO_3 und OH^- direkt miteinander zu CO_3^{2-} reagieren und dass kein HCO_3^- gebildet wird.



2.5 **Berechne** den pH-Wert der überstehenden Lösung

2.5pt

Im echten Leben reagiert jedoch beim Mischen der beiden Lösungen ein Teil des frisch ausgefällten Kalks mit überschüssiger Kohlensäure und löst sich wieder auf (siehe **2.2**).

2.6 **Bestimme** die Masse an Kalk, der durch die Reaktion ausgefällt wurde.

3.0pt

Wenn die Ausfällung von Kalk frisch und ohne ordentliche Kristallbildung stattgefunden hat, kann der Kalk durch Zugabe von CO_2 in die Lösung wieder aufgelöst werden.

2.7 **Zeichne** die Ca^{2+} -Konzentration unserer anfänglichen Lösung als Funktion von zugegebenem CO_2 , und **beschrifte** alle wichtigen Ca^{2+} -Salze (gelöst oder ausgefällt) in ihren jeweiligen Vorkommensintervallen.

3.0pt



Thermodynamik in einem Automotor (15.0 Punkte)

In einem Automotor findet neben der bekannten Oxidation des Kohlenwasserstoffgemisches eine Reaktion zwischen atmosphärischem Sauerstoff und unweigerlich vorhandenem Stickstoff statt, welche Stickoxide bildet. Diese Stickoxide werden häufig als NO_x bezeichnet, wobei der Koeffizient x meist 1 oder 2 ist.

3.1 Schreibe die Reaktionsgleichung für die Bildung des einfachsten Stickoxids **auf**, 1.0pt
und **zeichne** die komplette Lewis-Struktur des Produkts.

3.2 Erläutere warum NO_2 wahrscheinlicher dimerisiert als NO . 0.5pt

Die nachfolgende Tabelle zeigt Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^0$, Standardentropien S^0 und Wärmekapazitäten C_p für verschiedene stick- und sauerstoffhaltige Spezies.

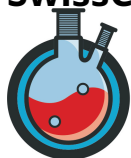
Verbindung	$\Delta_f H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{N}_2 (\text{g})$	0	192	29.12
$\text{N} (\text{g})$	473	153	
$\text{NH}_3 (\text{g})$	-46	192	35.06
$\text{NH}_3 (\text{l})$	264		
$\text{NH}_3 (\text{aq})$	-80	111	
$\text{NO} (\text{g})$	90	211	29.84
$\text{NO}_2 (\text{g})$	33	240	37.20
$\text{N}_2\text{O} (\text{g})$	82	220	38.45
$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	9	304	77.28
$\text{N}_2\text{O}_5 (\text{s})$	-43	178	
$\text{O}_2 (\text{g})$	0	205	29.36
$\text{O} (\text{g})$	249	161	
$\text{O}_3 (\text{g})$	143	239	39.29

3.3 Berechne die Enthalpieänderung $\Delta_r H^0$ der in Aufgabe **3.1** beschriebenen 1.0pt
Reaktion bei 25°C und **schlage vor**, wie die Temperatur verändert werden
muss, um die Reaktionsausbeute zu verringern.

3.4 Berechne die Entropieänderung ΔS^0 für die in Aufgabe **3.1** stattfindende 0.5pt
Reaktion.

3.5 Bestimme die Gleichgewichtskonstante K_p für die Bildung von NO bei 25°C . 2.0pt

Um die Verbrennung in einem Motorenzylinder zu simulieren, wird ein stabiles Gefäss (500 mL) mit 10% Kraftstoff und 90% atmosphärischer Luft (80% Stickstoff, 20% Sauerstoff) gefüllt. Das Gefäss wird anschliessend dicht verschlossen und auf 1900°C erhitzt. Während der Verbrennung wird der gesamte Kraftstoff und die Hälfte des Sauerstoffs verbraucht. Du kannst annehmen, dass die



Verbrennungsprodukte das gleiche Volumen einnehmen wie die verbrauchten Edukte. Nimm weiterhin an, dass die Stickoxidbildung erst beginnt, wenn die Verbrennung vollständig abgeschlossen ist.

3.6 **Berechne** die neue Enthalpieänderung $\Delta_r H$ und das neue K_p unter diesen Bedingungen. 3.0pt

3.7 **Berechne** die Partialdrücke $p_c()$ von Stickstoff und Sauerstoff im Zylinder nach der Verbrennung, bevor irgendwelche Stickoxide gebildet wurden. 2.0pt

3.8 **Berechne** die Masse an Stickstoffoxid, die pro Verbrennung erzeugt wird. 5.0pt
Hinweis: Falls du in Aufgabe **3.6** K_p nicht bestimmen konntest, verwende die Näherung $K_p' = 1.0 \times 10^{-3}$.



Elektrochemie von Chrom (14.0 Punkte)

Latimer-Diagramme sind besonders nützlich, wenn es darum geht, die Elektrochemie von Elementen zusammenzufassen. Unten siehst du das Latimer-Diagramm von Chrom in saurer Lösung.

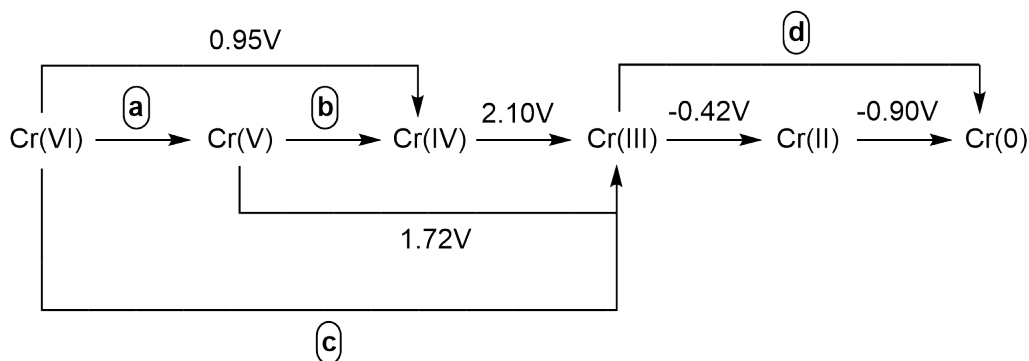


Abbildung 4.1: Latimer-Diagramm für Cr in saurer Lösung.

4.1 Berechne die fehlenden Potentiale a-d.

2.0pt

4.2 Bestimme für die berechneten Potentiale, ob die entsprechenden Reduktionen exergon oder endergon sind.

1.0pt

Die Informationen, die einem Latimer-Diagramm entnommen werden können, lassen sich auch in einem Frost-Diagramm darstellen, wobei $\frac{\Delta G}{F}$ gegen die Oxidationszustände aufgetragen wird. Frost-Diagramme zeigen die Berge und Täler der "Energiewelt".

Ein Frost-Diagramm für Cr in saurer und basischer Lösung findest du unten.

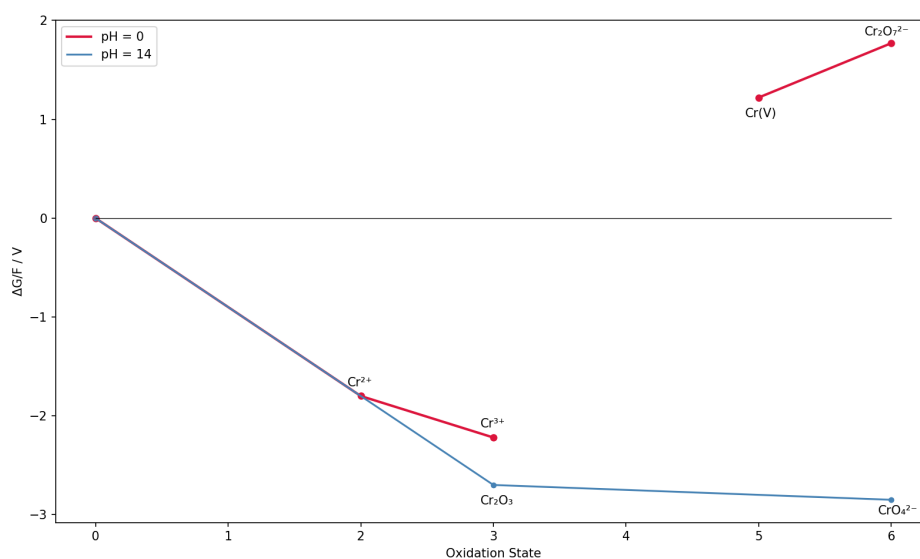
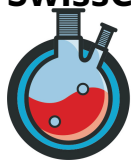


Abbildung 4.2: Unvollständiges duales Frost-Diagramm für Cr in basischer und saurer wässriger Lösung.



- 4.3** **Zeichne** ein vollständiges Frost-Diagramm von Cr in saurer Lösung, und **füge** den fehlenden Datenpunkt Cr(IV) **hinzu**. 1.5pt

Frost-Diagramme sind nützlich, um die thermodynamische Stabilität eines Oxidationszustandes zu verdeutlichen.

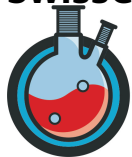
- 4.4** **Erläutere** die thermodynamische Stabilität von Cr(II) und Cr(VI) und **gib an**, ob diese Oxidationszustände als Ergebnis einer Disproportionierung zustande kommen können. 3.0pt

- 4.5** **Berechne** das Standardzellenpotential der Komproportionierung von Cr^{3+} und einer anderen Cr-Spezies zu Cr(II). 1.5pt

Cr(VI) ist ein starkes Oxidationsmittel in saurer Lösung. Jedoch ist es erstaunlich stabil in basischer Lösung. Das bedeutet, dass das Reduktionspotential E_{red} pH-abhängig ist.

- 4.6** **Schreibe** die ausgeglichene Halbreaktion für die Reduktion von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zu Cr^{3+} in saurer wässriger Lösung. 1.0pt

- 4.7** **Gib** die Gleichung für das Nichtstandard-Reduktionspotential von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zu Cr^{3+} bei 25 °C **an**, welches linear vom pH abhängig ist. 4.0pt



Enzymkinetik (14.5 Punkte)

Enzyme stellen eine wichtige Klasse von Biomolekülen dar. Sie katalysieren biologische Reaktionen, die sonst niemals schnell genug laufen würden um uns am Leben zu halten. Nachdem eine Reaktion abgeschlossen ist, liegt das Enzym wieder in der gleichen Form vor wie vor der Reaktion. Somit kann ein Enzymmolekül mehrere Durchläufe einer Reaktion katalysieren.

- 5.1 Benenne** den Reaktionsparameter, der durch ein Enzym verändert wird. 1.0pt
Erkläre in Stichpunkten, wie diese Veränderung aussieht.

Nachfolgend siehst du die Reaktionsgleichung für eine allgemeine enzymkatalysierte Reaktion:



wobei E das Enzym bezeichnet, S das Substrat, ES den Enzym-Substrat-Komplex, und P das Produkt. k_i sind die Geschwindigkeitskonstanten.

- 5.2 Schreibe** die Geschwindigkeitsgesetze in Differentialform für die folgenden 3.0pt
drei Konzentrationen: [S], [ES], und [P].

Die steady-state-Näherung nimmt an, dass die Konzentration eines bestimmten Reaktionsintermediats zeitlich konstant ist, wodurch eine Vereinfachung der Geschwindigkeitsgesetze möglich ist. Diese Bedingung, dass die Konzentration eines Intermediats zeitlich (mehr oder weniger) konstant ist, deckt sich mit experimentellen Beobachtungen enzymatischer Reaktionen. Beachte für die folgenden Teilaufgaben, dass das Enzym in zwei verschiedenen Formen, E und ES, auftreten kann, und dass die Gesamtzymkonzentration $[E]_0$ konstant bleiben muss.

- 5.3 Erkläre** welche Veränderung du für [ES] erwartest, wenn die 1.0pt
Substratkonzentration erhöht wird.

- 5.4 Schreibe** den Ausdruck für [ES] basierend auf dem korrekten 3.0pt
Geschwindigkeitsgesetz, welches du in Aufgabe 5.2 gefunden hast, unter Anwendung der steady-state-Näherung für den Enzym-Substrat-Komplex. E_0 und ES sollten die einzigen enzymhaltigen Spezies in deiner fertigen Gleichung sein.

Beachte für den nächsten Schritt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes ist, gemäss

$$\frac{v}{v_{\max}} = \frac{[ES]}{[E]_0} \quad (2)$$

- 5.5 Stelle** die in Aufgabe 5.4 erhaltene Gleichung **um**, so dass du einen Ausdruck 1.0pt
für v erhältst, der nicht mehr von [ES] abhängig ist.

Der Parameter K_M (Michaelis-Menten-Konstante) entspricht der Substratkonzentration, die zu einer halbmaximalen Reaktionsgeschwindigkeit führt.



5.6 **Entwickle** einen vereinfachten Ausdruck für K_M , der nur 2.0pt Geschwindigkeitskonstanten enthält. Zeige deinen Lösungsweg.

5.7 **Vereinfache** den Ausdruck für v für die folgenden drei Fälle: 2.0pt
 (i) $[S] \gg K_M$
 (ii) $[S] = K_M$
 (iii) $[S] \ll K_M$

5.8 Für Fälle (i) und (ii) aus Aufgabe 5.7: **Schreibe** den Ausdruck für 1.5pt die Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes als Funktion der Gesamtenzymkonzentration.



Die Vielfalt von Nickel (14.0 Punkte)

Nickel bildet eine Vielzahl an Komplexverbindungen mit verschiedenen Eigenschaften. Nickel war eines der ersten Metalle, welche zu sehr hoher Reinheit (>99.99%) aufgereinigt werden konnten, dank des 1890 von Ludwig Mond erfundenen Mond-Verfahrens. In diesem Verfahren reagiert metallisches Nickel mit 4 Äquivalenten Kohlenmonoxid und bildet einen flüchtigen flüssigen Komplex **C** (MW: $170.73 \text{ g mol}^{-1}$), welcher wieder destilliert werden kann. Wenn der Komplex erhitzt wird, entsteht wieder metallisches Nickel.

6.1 Schreibe die Gleichung für die oben beschriebene Vorwärtsreaktion. **Beschrifte** alle Atome des Produktes mit ihren Oxidationszahlen. 2.5pt

6.2 Erläutere die thermodynamische Triebkraft der Zersetzung des Komplexes **C** bei höheren Temperaturen. 1.0pt

In Abhängigkeit der Eigenschaften und Geometrie der Liganden um das Metallzentrum werden die fünf verschiedenen d-Orbitale in verschiedene Energieniveaus gespalten, gemäss der Kristallfeldtheorie. Die verschiedenen Aufspaltungen siehst du unten.

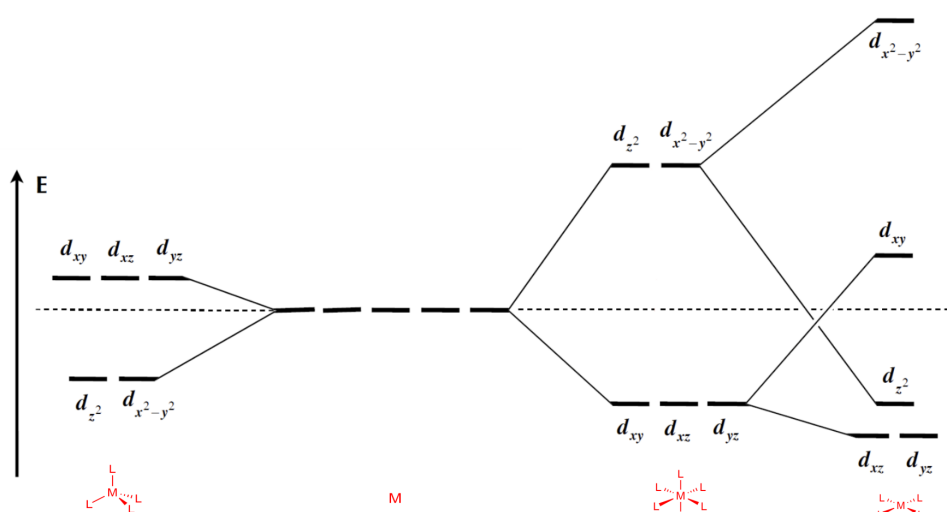
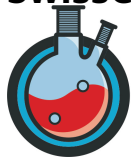


Abbildung 6.1: Verschiedene Energieniveaus der d-Orbitale, in Abhängigkeit der Komplexgeometrie.

Bestimmte Arten von Nickelkomplexen, wie $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Bn})_2\text{Cl}_2]$, existieren in zwei Formen **A** und **B**. **A** ist diamagnetisch und hat eine tiefrote Farbe, während **B** paramagnetisch ist.

6.3 Bestimme die Anzahl d-Elektronen in diesen Komplexen. 1.0pt

6.4 Zeichne die Orbitaldiagramme mit allen d-Elektronen des Metallzentrums der Verbindungen **A** und **B** auf dein Antwortblatt. **Beschrifte** alle Orbitale und **verwende** für beide die gleiche Energieachse. 3.0pt



- 6.5** **Zeichne** alle möglichen Strukturen von **A** und **B**. **Zeige** die Beziehungen zwischen den Isomeren (Konstitutionsisomer, Enantiomer, Diastereomer, ...). 3.0pt

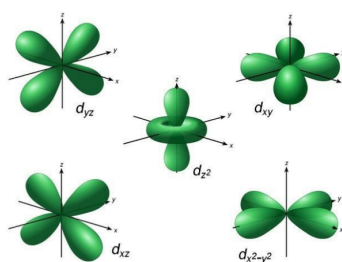
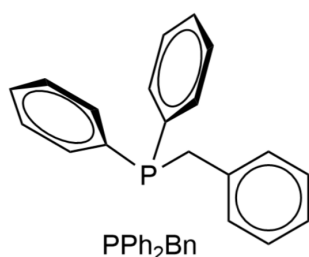
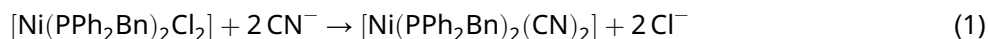


Abbildung 6.2: links: Struktur des PPh₂Bn-Liganden. rechts: Formen der d-Orbitale.

- 6.6** **Erläutere** ob die Farbe von **B** eher rötlicher oder bläulicher als die von **A** ist. 1.5pt

In einer Ligandenaustauschreaktion werden die Chloro-Liganden durch Cyano-Liganden wie folgt substituiert:



Dieser neue Komplex liegt ausschliesslich in quadratisch-planarer Form vor. Die Spaltung im Kristallfeld wächst gemäss der spektrochemischen Ligandenreihe wie folgt:



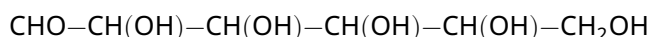
- 6.7** **Begründe** warum $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Bn})_2(\text{CN})_2]$ nur als einzelnes Isomer vorliegt. 1.0pt

- 6.8** **Schätze** die Farbe von $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Bn})_2(\text{CN})_2]$ ab, basierend auf der Farbe von **A**. 1.0pt



Biomoleküle - Kohlenhydrate und Peptide (14.0 Punkte)

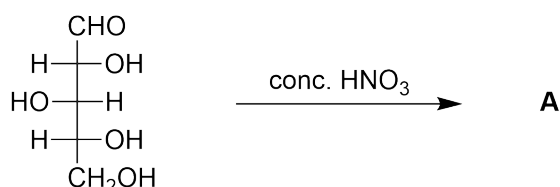
Zucker enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Atomverhältnis 1 : 2 : 1 (C : H : O). Als Emil Fischer 1884 seine Forschungsarbeiten zu Zuckern begann, waren nur drei Zucker mit der Summenformel $C_6H_{12}O_6$ bekannt. Zwei davon, Glukose und Galaktose, sind Aldohexosen mit der gleichen Zusammensetzung:



7.1 **Berechne** die Anzahl Stereoisomere von Aldohexosen, die es geben kann. 1.0pt

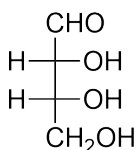
Die Aldehyd- und Hydroxygruppen einer Aldose können durch konzentrierte Salpetersäure zur Carbonsäure oxidiert werden. Die Oxidation von Xylose bildet Xylarsäure.

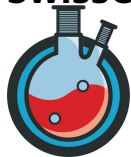
7.2 **Zeichne** das Produkt **A** der untenstehenden Reaktion. 1.0pt



7.3 **Erkläre** die optische Aktivität von Xylarsäure. **Nenne** die Bezeichnung einer solchen Verbindung. 1.5pt

7.4 Unten siehst du die Struktur von D-Erythrose. **Übernimm** die Struktur auf dein Antwortblatt und **zeichne** sämtliche Stereoisomere. **Nenne** die Beziehung (Enantiomer, Diastereomer) zwischen allen möglichen Paaren von Verbindungen. 3.5pt

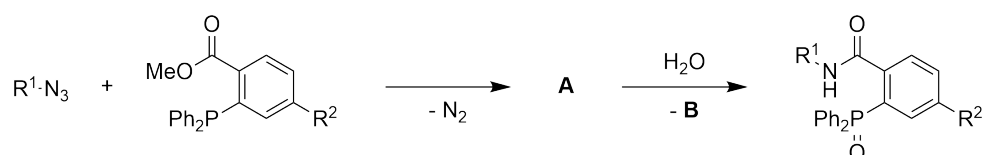




Peptide sind aus Aminosäuren aufgebaute Polymere. Formell entsteht ein Peptid aus der Kondensation zweier Aminosäuren unter Wasserverlust. Es gibt viele verschiedene Ligationsmethoden, um zwei Peptidfragmente zu verbinden. Wir werden nachfolgend einige dieser Methoden betrachten.

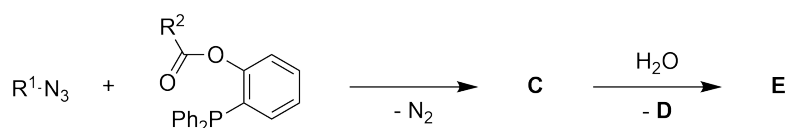
Die Staudinger-Ligation verbindet ein Azid und ein Phosphinreagenz.

7.5 **Zeichne** das Intermediat **A** und Verbindung **B** für die Staudinger-Ligation. 1.5pt



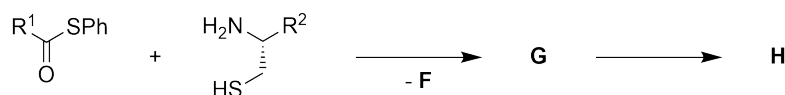
Mit einem ähnlichen Mechanismus wie oben verbindet die spurlose Staudinger-Ligation (traceless Staudinger ligation) zwei Peptide mit einer nativen Amidbindung.

7.6 **Zeichne** Intermediat **C**, Verbindung **D**, und Produkt **E** der spurlosen Staudinger-Ligation. 3.0pt



Eine weitere Ligationsmethode welche zu einer nativen Amidbindung führt ist die Native Chemical Ligation (NCL), welche notwendigerweise ein N-terminales Cystein in einem Fragment benötigt. Diese Methode wurde 1994 vorgestellt und stellt den Startschuss zur Entwicklung einer Vielzahl von Reaktionen wie die zwei oben gezeigten dar.

7.7 **Zeichne** Verbindung **F**, Intermediat **G** und Produkt **H** der NCL. 2.5pt





Analyse einer unbekannten Verbindung (15.5 Punkte)

Du findest eine Probe einer unbekannten Substanz im Labor und entscheidest dich: du willst sie identifizieren. Behalte bitte für die gesamte Aufgabe im Kopf, dass du **EINE Verbindung** hast, und **KEINE Ladungen** im Molekül vorhanden sind.

Als erstes bestimmst du den Gehalt einzelner Elemente in deiner Probe. Im ersten Schritt bestimmst du den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mithilfe der unten dargestellten Apparatur. Eine Probe bekannter Masse wird in einem Glasrohr verbrannt, welches mit reinem Sauerstoff versorgt wird, wodurch nach der Verbrennung folgende Verbindungen frei werden: Kohlendioxid, Wasser, verschiedene Stickoxide, und überschüssiger Sauerstoff. Die Gase werden anschliessend durch zwei aufeinander folgende U-Rohre geleitet.

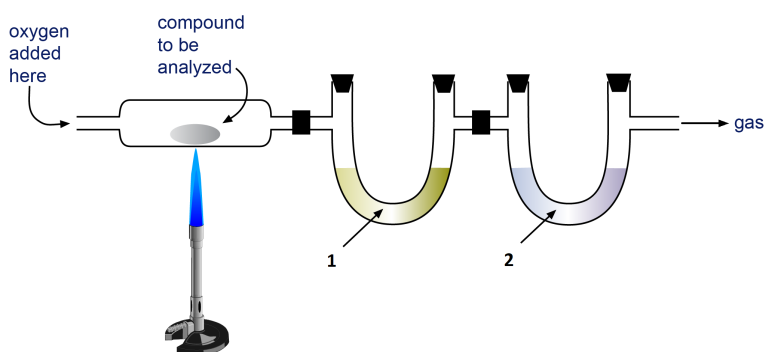


Abbildung 8.1: Versuchsaufbau für die Verbrennungsanalyse.

- 8.1** Eines der beiden U-Rohre enthält eine Natriumhydroxidlösung, und das andere trockenes Calciumchlorid. **Erkläre** den Nutzen der beiden Rohre und **nenne** (falls nötig) die richtige Anordnung der Rohre. 1.5pt

Im nächsten Schritt bestimmst du den Stickstoffgehalt. Du beginnst mit einer neuen eingewägten Probe und fügst konzentrierte Schwefelsäure hinzu, anschliessend erhitzt du die Probe. Sämtlicher organischer Stickstoff in der Probe wird zu Ammoniumionen umgesetzt. Du fügst Natriumhydroxid hinzu um den pH-Wert zu senken, wodurch die Ammoniumionen zu Ammoniak werden.

- 8.2** Nun hast du Ammoniak in einer wässrigen basischen Lösung, jedoch weisst du nicht genau, wie viel Schwefelsäure oder Natriumhydroxid du für dein Experiment verbraucht hast. **Beschreibe** eine Vorgehensweise, mit der du den Ammoniak quantifizieren kannst. 1.5pt

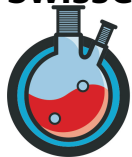
Mithilfe deiner gewählten Methode und einigen zusätzlichen Informationen hast du schlussfolgern können, dass die Summenformel deiner Verbindung $C_9H_{11}NO_2$ ist.

- 8.3** **Berechne** die Anzahl Doppelbindungsäquivalente. 1.5pt

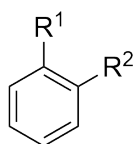
Deine Verbindung zeigt eine starke Bande im IR-Spektrum (nicht dargestellt) bei etwa 1700 cm^{-1} .

- 8.4** **Erkläre**, was diese Schwingung verursacht. 0.5pt

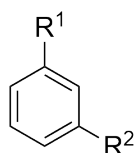
Am Ende dieser Aufgabe (Seite **Q8-3**) findest du ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deiner Verbindung.



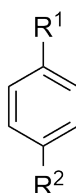
- 8.5 Wie sieht das Substitutionsmuster des aromatischen Rings aus? **Wähle** eines der untenstehenden Muster. **Erkläre** deine Auswahl. 1.5pt



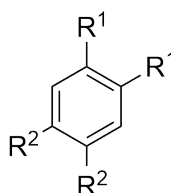
A



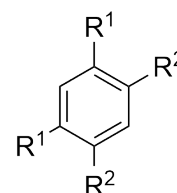
B



C



D



E

- 8.6 Betreffend Signal D: Dieses Signal kommt von einem oder mehreren Protonen, die an einem einzelnen Atom hängen. **Nenne** das Element dieses Atoms. **Begründe** die Signalbreite. 1.0pt

- 8.7 Betreffend Signal E: **Gib** den Buchstaben des anderen Signals **an**, mit dem diese/s Proton/en koppelt/koppeln. **Erkläre** deine Antwort. 1.0pt

- 8.8 In welcher der folgenden Formen liegt das Stickstoff vor? **Wähle** eine: Amid, Amin, Nitrogruppe. **Erkläre** deine Auswahl. 1.5pt

- 8.9 Anhand der chemischen Verschiebung des Signals C siehst du, dass das Kohlenstoffatom mit diesem/n Proton/en an ein Heteroatom gebunden ist. **Erkläre**, welchen Einfluss auf die chemische Verschiebung von Protonen du aufgrund eines Heteroatoms in dieser Position erwartest. **Entscheide**, zu welchem Element dieses Heteroatom gehört. 1.5pt

- 8.10 **Zeichne** alle Fragmente, die du bisher identifizieren konntest. Falls du übrig gebliebene Atome hast, liste diese ebenfalls auf. 2.0pt

- 8.11 **Zeichne** die vollständige Verbindung, basierend auf den Fragmenten, die du in Aufgabe 8.10 aufgelistet, und den Informationen, die du durch das Lösen von Aufgaben 8.3 bis und mit 8.9 erhalten hast. 1.0pt

- 8.12 **Erkläre**, was das Signal bei 7.26 ppm verursacht. 0.5pt

- 8.13 **Erkläre**, was das Signal bei 0.00 ppm verursacht. 0.5pt

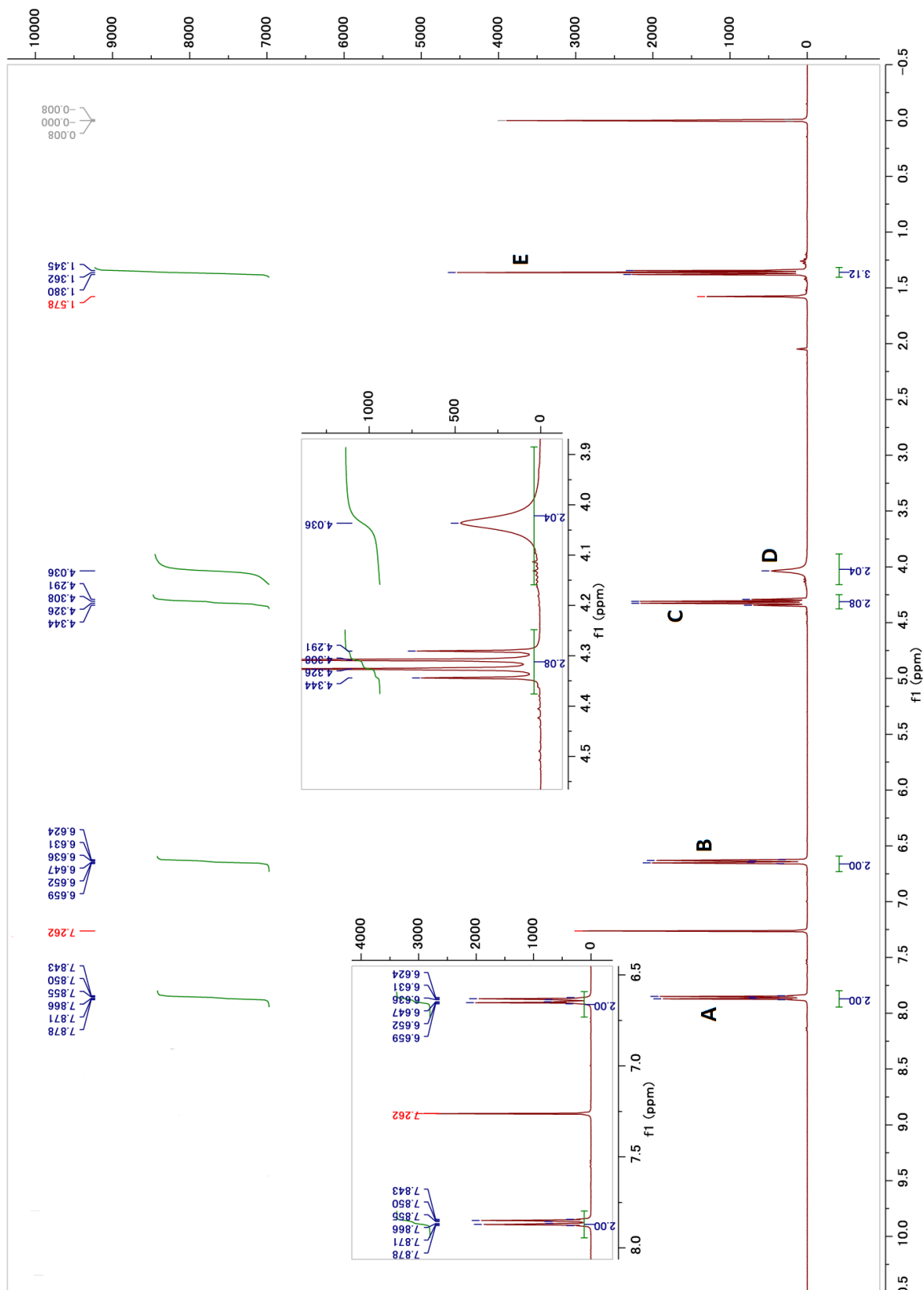
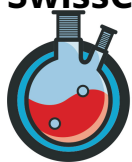
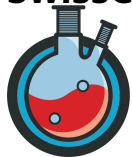


Abbildung 8.2: 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 , die x-Achse zeigt die chemische Verschiebung δ .



Spielereien mit Cyclohexenon (14.0 Punkte)

In der organischen Chemie können gewünschte Produkte durch eine Vielzahl verschiedener Herangehensweisen erreicht werden. Ausgehend von Cyclohex-2-en-1-on können viele Produkte in sehr wenigen Schritten erreicht werden.

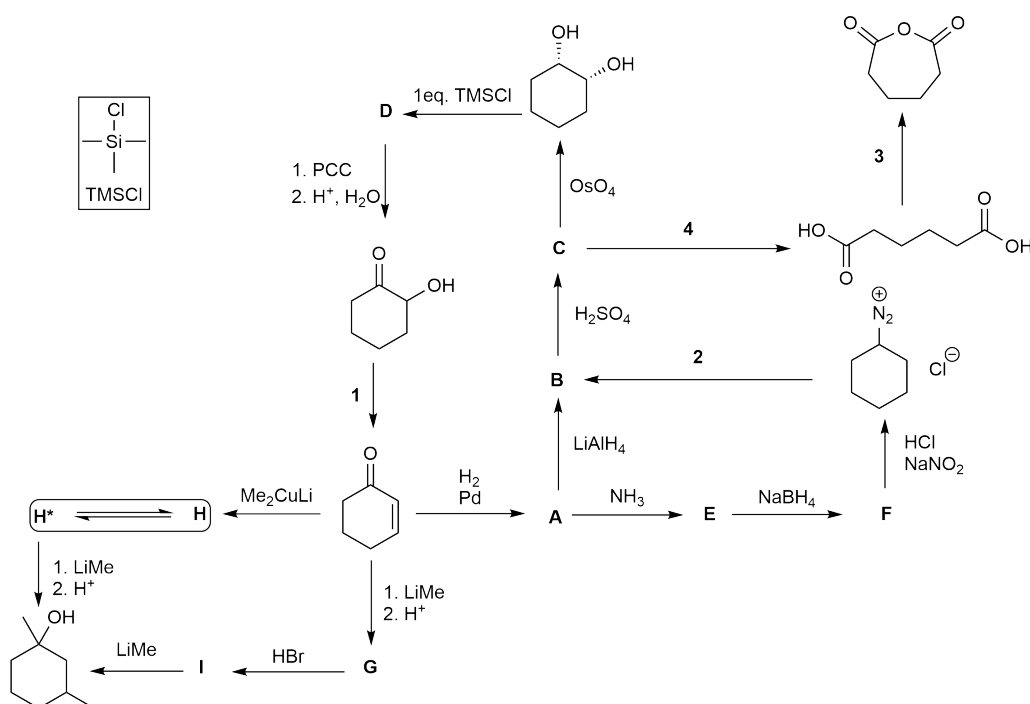


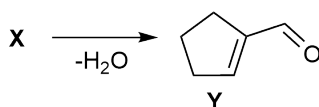
Abbildung 9.1: Schema verschiedener Reaktionen, ausgehend von Cyclohexenon sowie die Struktur von TMSCl.

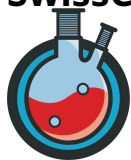
9.1 **Zeichne** die Strukturen aller Produkte **A-I** und **G**. **Zeichne** die Hauptprodukte, falls mehrere möglich sind. Du kannst sämtliche Stereochemie vernachlässigen. 8.0pt

9.2 **Zeichne** die Struktur von **H** und ihrem Tautomer **H***. 1.0pt

9.3 **Schlage** geeignete Reagenzien für die Umwandlungen **vor**, welche die gewünschten Produkte ergeben. 2.0pt

Verbindung **Y**, welche Cyclohexenon funktional sehr ähnlich ist, kann aus einem symmetrischen Molekül **X** unter Wasserverlust hergestellt werden.

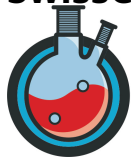




9.4 **Zeichne** die Struktur von **X** und **benenne** die stattfindende Reaktion. 1.5pt

Das Molekül **X** kann aus einigen der Verbindungen im Schema sehr einfach hergestellt werden.

9.5 **Gib** den IUPAC-Namen einer dieser Verbindungen **an**, und **schlage** einen 1.5pt
Synthesepfad **vor**, um sie in **X** umzuwandeln.



Totalsynthese von Cidofovir (16.0 Punkte)

Cidofovir, auch bekannt als Vistide, ist ein synthetischer Wirkstoff mit einer Menge möglicher Anwendungen, und wurde zuerst von Antonín Holý synthetisiert. Es ist nicht nur nützlich, um topisch angewandt Warzen zu behandeln, es zeigt auch Wirkung in der Behandlung viraler Infektionen in Menschen mit HIV.

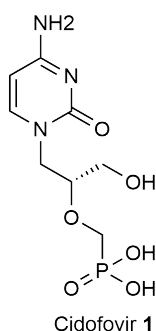


Abbildung 10.1: Struktur von Cidofovir.

Der wichtigste Ausgangsstoff für die Synthese ist das enantiomerenreine Diol **4**. Dieses Produkt wird aus kommerziell erhältlichem L-Mannitol hergestellt. Die Syntheseroute ist unten gezeigt.

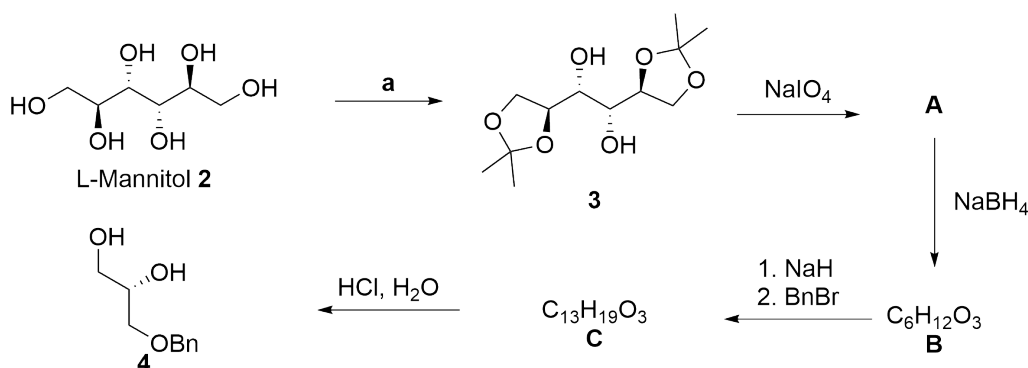


Abbildung 10.2: Erste Schritte in der Cidofovir-Synthese.

10.1 **Zeichne** alle Strukturen **A-C** mit allen notwendigen stereochemischen Informationen. **Hinweis:** Aus einem Äquivalent **3** entstehen zwei Äquivalente **A**. 3.0pt

10.2 **Schlage** Reaktionsbedingungen **vor** für die Umwandlung **a**. 1.5pt

10.3 **Zeichne** alle Stereoisomere von **2**, die ebenfalls verwendet werden könnten, um das Produkt **4** zu erhalten. 2.0pt



- 10.4** Nenne zwei Gründe, weshalb die Schritte von **B** zu **C** und von **C** zu **4** in dieser Reihenfolge durchgeführt werden müssen. 2.0pt

Produkt **4** wird anschliessend in weiteren Schritten für die Synthese von Cidofovir verwendet.

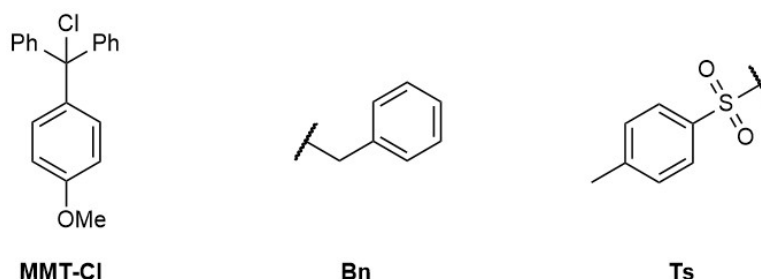


Abbildung 10.3: Vollständige Strukturen gewisser Abkürzungen.

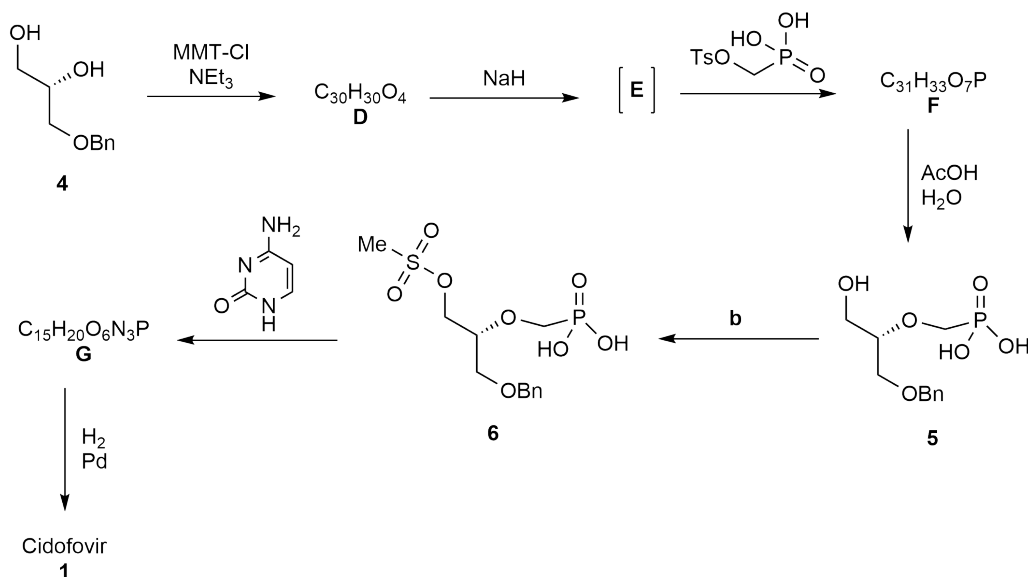


Abbildung 10.4: Finale Schritte in der Cidofovir-Synthese.

- 10.5** Zeichne die Strukturen der Verbindungen **D**, **F**, **G** sowie des Intermediats **E** mit korrekter Stereochemie. 4.0pt

- 10.6** Schlage Reaktionsbedingungen vor für die Umwandlung **b**. 1.5pt

- 10.7** Gib den Namen der Reaktion von **G** zu **1** an. Welchen Zweck erfüllte das Fragment, welches in dieser Reaktion verloren geht? 2.0pt