

Klausur zur 2. Runde des Auswahlverfahrens zur 52. IChO 2020 in Istanbul (Türkei)

Name, Vorname: _____

Bundesland: _____

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	3 Zeitstunden
Name	schreiben Sie ihn auf dieses Deckblatt und auf jede Seite der Klausur
Bundesland	schreiben Sie Ihr Bundesland auf dieses Deckblatt und auf jede Seite der Klausur
Atommassen	benutzen Sie nur das vorgegebene Periodensystem
Konstanten	benutzen Sie nur die Werte aus der Formelsammlung
Berechnungen	schreiben Sie diese in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte
Ergebnisse	schreiben Sie nur in die zugehörigen Kästen in der Klausur, nichts anderes wird korrigiert
Ersatzantwortbögen	nutzen Sie ein leeres Blatt und schreiben Sie Namen, Vornamen, Bundesland und Aufgabennummer darauf
Schmierpapier	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird nicht bewertet

Viel Erfolg!

FORMELN und DATEN

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \Delta G^\circ = - \Delta E \cdot z \cdot F \quad \Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V)$ wenn nur Volumenarbeit geleistet wird

$$\ln (K_{p1}/K_{p2}) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{für ideale Gase und osmotischen Druck}$$

$$\text{Lambert-Beer'sches Gesetz: } A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

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

Lichtgeschwindigkeit $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$

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

Absoluter Nullpunkt $T_0 = 0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$

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

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

$p^\circ = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

pico, p: 10^{-12} nano, n: 10^{-9} mikro, μ : 10^{-6} milli, m: 10^{-3} $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Alle Gleichgewichtskonstanten (K_c , K_p , K_s , K_L , ...) sind dimensionslos angegeben. In den entsprechenden Rechtermen werden auch nur Zahlenwerte verwendet. Diese erhalten Sie durch Division der jeweiligen Konzentrationen c durch c^0 (= 1 mol/L) bzw. der Drücke p durch p^0 (= $1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$).

1	H	1.0079	2	He	4.0026
3	Li	6.941	9	F	18.998
11	Na	22.990	17	Cl	35.453
19	K	39.098	35	Br	79.904
37	Rb	85.468	53	I	126.90
55	Cs	132.91	85	At*	209.99
87	Fr*	223.02	86	Rn*	222.02
4	Be	9.0122	8	O	15.999
12	Mg	24.305	16	S	32.066
20	Ca	40.078	32	Ge	72.61
38	Sr	87.62	50	Sn	118.71
56	Ba	137.33	82	Pb	207.2
88	Ra*	226.03	84	Po*	209
21	Sc	44.956	29	Cu	63.546
39	Y	88.906	47	Ag	107.87
72	Hf	178.49	79	Au	196.97
104	Rf*	261.11	111	Rg*	268
22	Ti	47.867	28	Ni	58.693
40	Zr	91.224	46	Pd	106.42
72	Hf	178.49	78	Pt	195.08
104	Rf*	261.11	110	Ds*	271
23	V	50.942	27	Co	58.933
41	Nb	92.906	45	Rh	102.91
73	Ta	180.95	77	Ir	192.22
105	Db*	262.11	109	Mt*	268
24	Cr	51.996	26	Fe	55.845
42	Mo	95.94	44	Ru	101.07
74	W	183.84	76	Os	190.23
106	Sg*	263.12	108	Hs*	265
25	Mn	54.938	25	Mn	54.938
43	Tc*	98.906	43	Tc*	98.906
75	Re	186.21	75	Re	186.21
107	Bh*	262.12	107	Bh*	262.12
26	Fe	55.845	26	Fe	55.845
44	Ru	101.07	44	Ru	101.07
76	Os	190.23	76	Os	190.23
108	Hs*	265	108	Hs*	265
27	Co	58.933	27	Co	58.933
45	Rh	102.91	45	Rh	102.91
77	Ir	192.22	77	Ir	192.22
109	Mt*	268	109	Mt*	268
28	Ni	58.693	28	Ni	58.693
46	Pd	106.42	46	Pd	106.42
78	Pt	195.08	78	Pt	195.08
110	Ds*	271	110	Ds*	271
29	Cu	63.546	29	Cu	63.546
47	Ag	107.87	47	Ag	107.87
79	Au	196.97	79	Au	196.97
111	Rg*	268	111	Rg*	268
30	Zn	65.39	30	Zn	65.39
48	Cd	112.41	48	Cd	112.41
80	Hg	200.59	80	Hg	200.59
112	Uub*	277	112	Uub*	277
57	La	138.91	67	Ho	164.93
89	Ac*	227.03	89	Es*	252.08
58	Ce	140.12	68	Er	167.26
90	Th*	232.04	90	Fm*	257.10
59	Pr	140.91	69	Tm	168.93
91	Pa*	231.04	91	Md*	258.10
60	Nd	144.24	70	Yb	173.04
92	U*	238.03	71	Lu	174.97
61	Pm*	146.92	70	Yb	173.04
93	Np*	237.05	71	Lu	174.97
62	Sm	150.36	66	Dy	162.50
94	Pu*	244.06	65	Tb	158.93
63	Eu	151.97	64	Gd	157.25
95	Am*	243.06	63	Eu	151.97
64	Gd	157.25	62	Sm	150.36
96	Cm*	247.07	61	Pm*	146.92
65	Tb	158.93	60	Nd	144.24
97	Bk*	247.07	59	Pr	140.91
66	Dy	162.50	58	Ce	140.12
98	Cf*	251.08	57	La	138.91
67	Ho	164.93	58	Ce	140.12
99	Es*	252.08	59	Pr	140.91
100	Fm*	257.10	60	Nd	144.24
101	Md*	258.10	61	Pm*	146.92
102	No*	259.10	62	Sm	150.36
103	Lr*	260.11	63	Eu	151.97
104	Lr*	260.11	64	Gd	157.25
105	Lr*	260.11	65	Tb	158.93
106	Lr*	260.11	66	Dy	162.50
107	Lr*	260.11	67	Ho	164.93
108	Lr*	260.11	68	Er	167.26
109	Lr*	260.11	69	Tm	168.93
110	Lr*	260.11	70	Yb	173.04
111	Lr*	260.11	71	Lu	174.97

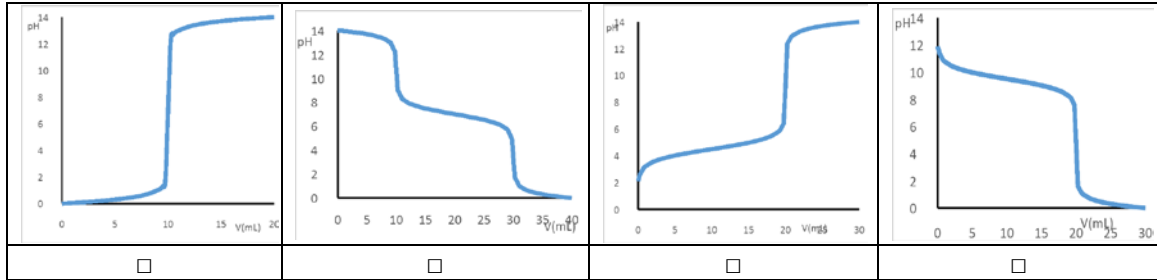
Aufgabe 2-01

Multiple Choice

10 Punkte

Jeweils eine Antwort ist richtig. Kreuzen Sie diese an!

a) Welcher Kurvenverlauf zeigt die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base?



b) Welche Oxidationsstufe hat Vanadium in $Pb_5[(VO_4)_3Cl]$?

- I	I	III	0	V
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

c) Welcher Prozess liegt dem Rosten von Stahl zugrunde?

Abrieb	Passivierung	Redoxreaktion	Säure-Base-Reaktion	Schmutzablagerung
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

d) Welche Elektronenkonfiguration weist $Mn(0)$ auf?

$[Ar]3d^54s^2$	$[Ar]4s^13d^6$	$[Ar]3d^5$	$[Ne]3d^54s^2$	$[Ar]4s^24d^5$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

e) Welche der folgenden Verbindungen hat in wässriger Lösung die höchste Leitfähigkeit?

$Ba(CO_3)_2$	KBr	AgCl	H_2SO_4	LiOH
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

f) Welches der folgenden Salze zeigt eine grüne Flammenfärbung?

$BaCl_2$	Na_2HPO_4	SrI_2	$MgSO_4$	KCl
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

g) Wenn die Lösungsenthalpie von Stoff A negativ ist und A in ein Lösungsmittel gegeben wird, ...

kühlt sich die Lösung ab.	löst sich der Stoff sehr gut.	erwärmt sich die Lösung.	löst sich A nicht.	ist das Löslichkeitsprodukt überschritten.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

h) Welchem Mechanismus folgt die Dehydratisierung von 2-Hydroxybernsteinsäure im Sauren?

Elektrophile aromatische Substitution	Radikalische Substitution	Nucleophile Substitution	Elektrophile Addition	Eliminierung
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

i) Proteine sind immer...

Saccharide.	Ester.	Alkohole.	Amide.	Ether.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

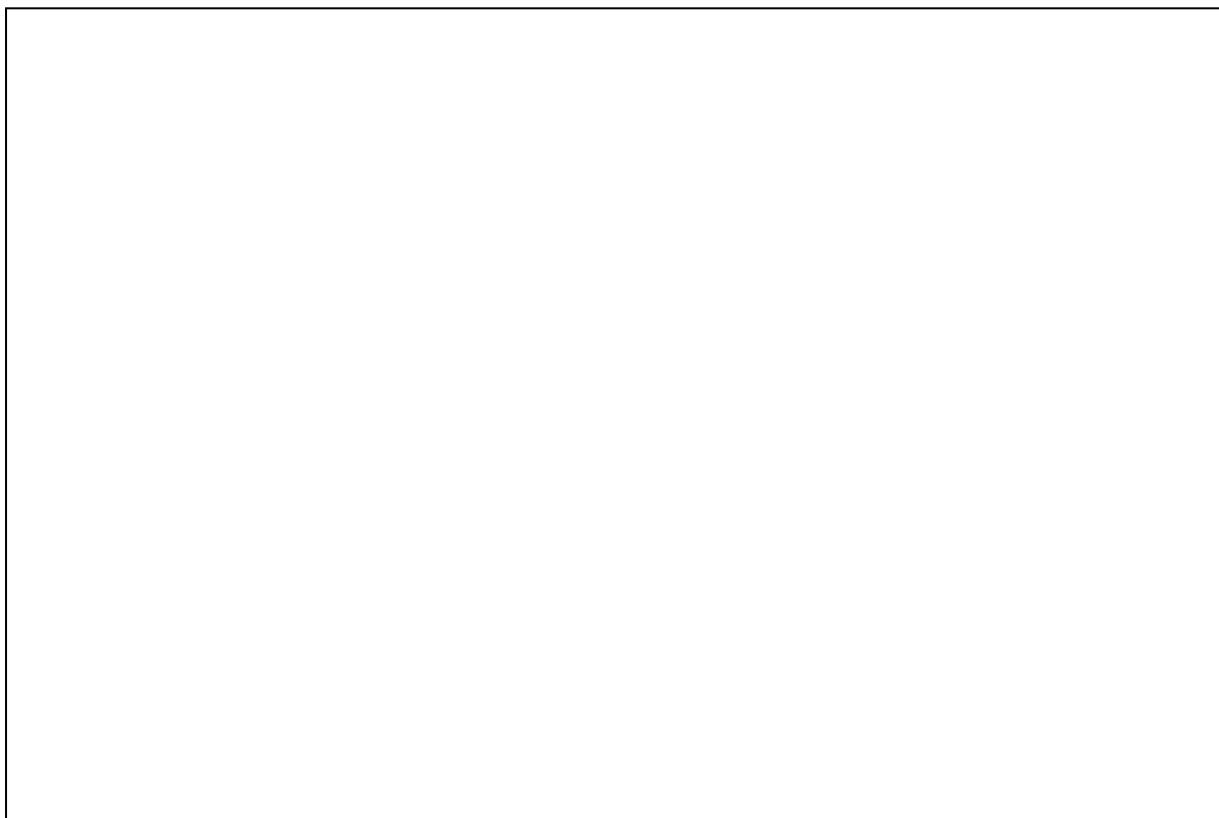
j) Wie viele Verbindungen mit der Summenformel C_6H_{14} gibt es?

2	3	4	5	6
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Aufgabe 2-02**Zahnschmerzen und
Leuchterscheinungen****26 Punkte**

Die Entdeckung von Phosphor ist auf Experimente des Hamburgers Hennig Brand zurückzuführen. Brand war auf der Suche nach Gold und sammelte dafür in den Latrinen von Hamburgs Kasernen etwa 6000 L Urin und „arbeitete“ diesen auf, indem er ihn eindampfte und den Rückstand glühte. Er erhielt zwar kein Gold, aber dafür einen Stoff mit einem unerklärlichen Leuchten, das ihn und seine Zeitgenossen faszinierte. Aus diesem Grund wurde der neuartigen Substanz der mythische Name „Phosphorus Mirabilis“ gegeben und das von Brand zufällig entdeckte Element Phosphor genannt.

- a) Zeichnen Sie die Struktur von weißem Phosphor (P_4) unter Berücksichtigung aller freien Elektronenpaare. Geben Sie die Molekülgestalt an. Berechnen Sie die absolute Molekülmasse von weißem Phosphor und geben Sie diese in Gramm (g) sowie atomaren Masseneinheiten (u) an.

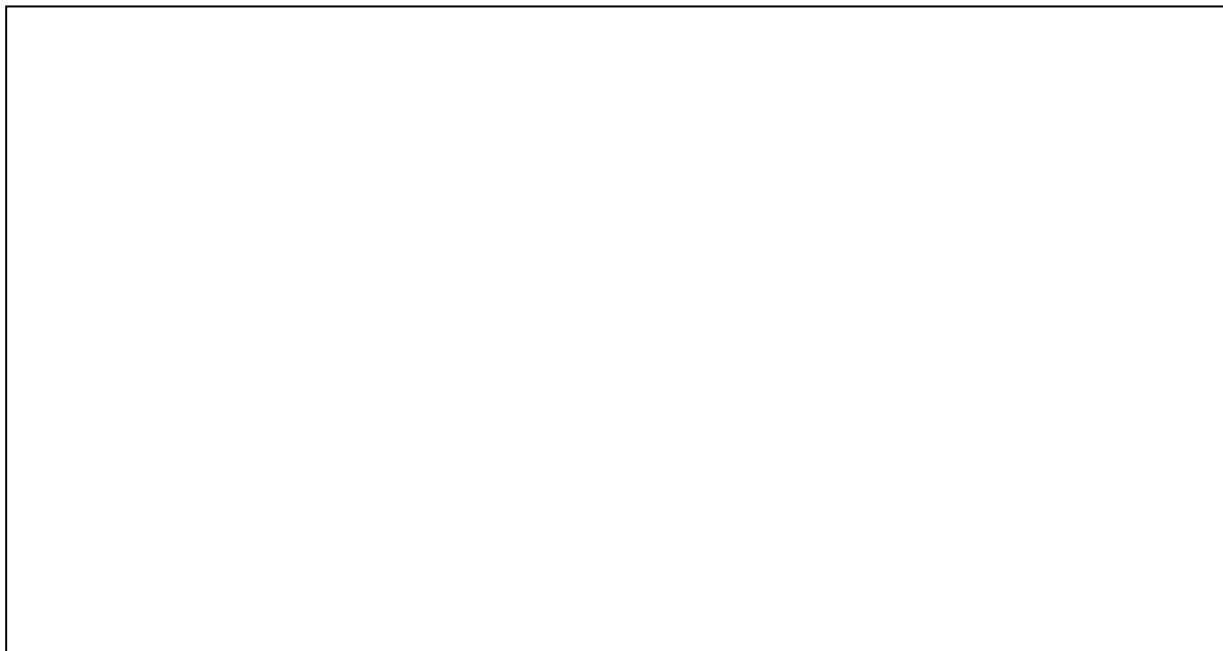


Die Mitscherlich-Probe ist ein schon früh bekannter qualitativer Nachweis für Phosphor. Dieser beruht auf der Chemilumineszenz, die bei der Reaktion von Phosphor und Sauerstoff als bläuliches Leuchten beobachtet werden kann.


Es gibt im Wesentlichen zwei Arten von Lumineszenz, wobei beide auf der Anregung von Elektronen in höhere Energiezustände und eine nachfolgende Emission von Licht beruhen. Bei der ersten Art wird nur so lange Licht emittiert, wie auch die Anregung

von Elektronen erfolgt. Bei der zweiten Art kann die lumineszierende Substanz auch noch Minuten bis Stunden nach Beendigung der Anregung nachleuchten.

b) Benennen Sie die beiden Arten der Lumineszenz und skizzieren Sie die hieran beteiligten elektronischen Übergänge in einem Energiediagramm.



c) Erläutern Sie, warum bei der einen Art ein derart langes Nachleuchten möglich ist.



Phosphor kommt in mehreren Modifikationen vor, die sehr unterschiedliche Reaktivitäten zeigen. Fein verteilter weißer Phosphor entzündet sich spontan an Luft, roter Phosphor wird hingegen für die Reibflächen von Sicherheitszündhölzern verwendet.

d) Erläutern Sie, warum weißer Phosphor eine derartig hohe Reaktivität zeigt.



Name, Vorname: _____

Bundesland: _____

Phosphor findet sich in der Natur ausschließlich in gebundener Form. Minerale der sogenannten Apatitgruppe stellen eine wesentliche Ressource des bergbaulich gewonnenen Phosphors dar. Jährlich werden etwa 200 Millionen Tonnen phosphorhaltiger Mineralien abgebaut und aufbereitet.

- e) *Nennen Sie diejenige Anwendung, für die der Hauptteil der abgebauten Phosphorminerale verwendet wird.*

Apatite kommen nicht nur in Lagerstätten, sondern auch in unserem Körper vor. Ein bestimmter Apatit, der **X**-Apatit, ist der Hauptbestandteil von Zähnen und Knochen. **X**-Apatit besteht zu 39,90 % aus Calcium, zu 56,72 % aus Phosphat und zu 3,39 % aus dem zweiatomigen Ion **X**, wobei das Verhältnis von Phosphat zu **X** 3:1 entspricht.

- f) *Bestimmen Sie die Summenformel, den Namen und die Ladung des Ions **X**. Geben Sie die Summenformel von **X**-Apatit an.*

Die Gefahr von Cola, Limonaden und Fruchtsäften für unsere Zahngesundheit beruht nicht nur auf den enthaltenen Zuckern, sondern auch auf den enthaltenen (Frucht-)Säuren. Diese greifen den Zahnschmelz (**X**-Apatit) an und zersetzen ihn in einer Säure-Base-Reaktion.

- g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Zersetzung von Zahnschmelz durch Säuren.

Eine mögliche Vorbeugung dieser Zersetzung kann durch die Verwendung von Zahnpasta erfolgen, die Fluorid-Ionen (F^-) enthält. Fluorid-Ionen ersetzen in einer Ionenaustauschreaktion eine Komponente des Zahnschmelzes, in dem dieser zu **Y**-Apatit reagiert. **Y**-Apatit ist resistenter gegen die Zersetzung durch Säuren als Zahnschmelz.

- h) Formulieren Sie die Summenformel von **Y**-Apatit.

Apatite lassen sich formal, wie viele andere anorganische Verbindungen, auf die Kombination mehrerer Verbindungen zurückführen. Ein Beispiel ist Eisen(II,III)-oxid Fe_3O_4 , das sich formell korrekt als $FeO \cdot Fe_2O_3$ formulieren lässt.

- i) Formulieren Sie die Summenformeln der entsprechenden Kombinationen für 1. **X**-Apatit und 2. **Y**-Apatit.

Aufgabe 2-03 Die Pnictogene rauf und runter 29 Punkte

Die Elemente der Stickstoffgruppe werden auch als Pnictogene bezeichnet. Das Pnictogen **X** wird im Röstreduktionsverfahren aus dem Sulfid X_2S_3 hergestellt: Zunächst wird das Sulfid geröstet („im Sauerstoff-/Luftstrom verbrannt“). Dabei entsteht Verbindung **A**, die **X** in zwei Oxidationsstufen („gemischter Valenz“) enthält. Wird mit einem Überschuss an Sauerstoff gearbeitet, bildet sich **B**, das **X** in nur einer Oxidationsstufe enthält. Durch Reduktion von **A** oder **B** mit Kohlenstoff wird **X** erhalten. Verbindung **B** reagiert sowohl mit konz. Salzsäure als auch mit konz. Kaliumhydroxidlösung. Durch Reaktion mit Salzsäure bildet sich das Salz **C**, dessen Chlorgehalt 20,5 Massen-% beträgt, und durch Reaktion mit Kaliumhydroxidlösung entsteht die Komplexverbindung **D** (Kaliumgehalt: 17,1 Massen-%). Der Gehalt an **X** in **B** beträgt 83,5 Massen-%.

- a) Um welches Pnictogen **X** handelt es sich? Geben Sie auch die Formeln der Verbindungen **A** bis **D** an.

- b) Benennen Sie die Eigenschaft, die erklärt, dass **B** sowohl mit 1. Salzsäure als auch 2. Kaliumhydroxidlösung reagiert und formulieren Sie diese beiden Reaktionsgleichungen.

Fluoride der Pnictogene, insbesondere von Antimon, finden verbreitet Anwendung als Fluorierungsmittel und zur Herstellung von Supersäuren.

c) Erklären Sie den Begriff Supersäure.

Eine bekannte Supersäure lässt sich aus Antimonpentafluorid und Flusssäure herstellen.

d) Formulieren Sie die Bildungsgleichung dieser Supersäure.

Antimonfluoride besitzen einen hohen kovalenten Bindungsanteil.

e) Entscheiden Sie, welche Geometrien SbF_3 und SbF_5 gemäß VSEPR-Modell aufweisen. Begründen Sie außerdem für beide Substanzen, ob sie Lewis-Basen oder Lewis-Säuren sind.

SbF_3 ist ein weißgrauer Feststoff, der bei etwa 290 °C schmilzt. Die Schmelze zeigt überraschenderweise eine elektrische Leitfähigkeit.

f) Begründen Sie diese Beobachtung mithilfe einer Säure-Base-Reaktion nach Lewis.

Die relative Stabilität der Pnictate(V) gegenüber den Pnictaten(III) nimmt, wie in anderen Hauptgruppen auch, von oben nach unten ab. Daher ist NaBiO_3 ein sehr starkes Oxidationsmittel.

Diese Eigenschaft kann man sich für die quantitative Bestimmung von Mn(II) -Ionen zunutze machen: Die Reinheit Ihres käuflich erworbenen Mangan(II)-sulfats (MnSO_4) soll überprüft werden. Dafür werden 1,0000 g der Probe eingewogen und in 100,0 mL demineralisiertem Wasser gelöst. 10 mL dieser Lösung werden anschließend mit einem Überschuss von NaBiO_3 in heißer Schwefelsäure behandelt. Nicht abreagiertes NaBiO_3 wird abfiltriert. Das Filtrat ist durch MnO_4^- -Ionen tief violett gefärbt und wird unter CO_2 -Freisetzung mit Natriumoxalat-Maßlösung ($c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$) bis zur Farblosigkeit der Lösung titriert. Der Verbrauch beträgt 7,85 mL.

g) Formulieren Sie die beiden der indirekten Bestimmung zugrundeliegenden Reaktionsgleichungen. Nehmen Sie dabei an, dass keine polynuklearen Bismutspezies (Bismutyl-Kationen) gebildet werden.

h) Bestimmen Sie, welche Reinheit Ihr Mangansulfat MnSO_4 aufweist. Nehmen Sie dazu an, dass keine der Verunreinigungen die Analyse verfälscht.

Aufgabe 2-04**Ganz viele Konstanten****24 Punkte**

Das Modell des idealen Gases geht auf verschiedene Untersuchungen zum Verhalten von Gasen bei unterschiedlichen äußeren Einwirkungen im 18. Jahrhundert zurück. Dabei wurden folgende phänomenologische Zusammenhänge für die Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Volumen eines Gases gefunden:

- Der Druck p einer Gasportion ist bei konstantem Volumen proportional zur absoluten Temperatur T . Die absolute Temperatur hat die Einheit Kelvin (K), wobei deren Skala einen *absoluten Nullpunkt* besitzen muss.
- Das Volumen V einer Gasportion ist bei konstantem Druck ebenfalls proportional zur absoluten Temperatur T .
- Druck und Volumen eines Gases sind bei konstanter Temperatur umgekehrt proportional.

Das Verhalten eines Gases wird als ideal bezeichnet, wenn diese Zusammenhänge exakt gelten.

- a) Kreuzen Sie diejenige/n der folgenden Zustandsgleichungen an, die im Einklang mit den beobachteten Zusammenhängen im idealen Gas steht/stehen, wenn k eine beliebige Konstante bezeichnet.

- $pVT = k$
 - $pV = kT$
 - $pTk = V$
 - $\frac{p}{V} = Tk$
 - $\frac{pV}{T} = k$

- b) Skizzieren Sie ein pV -Diagramm mit folgenden Prozessen:

1. *isobare* ($p = \text{const.}$) Erwärmung von T_1 auf T_2
2. *isochore* ($V = \text{const.}$) Abkühlung von T_2 auf T_1
3. *isotherme* ($T = \text{const.}$) Kompression von p_2 auf p_1



In der Proportionalitätskonstanten k ist neben der Stoffmenge des Gases die ideale Gaskonstante R enthalten:

$$k = nR$$

Um die ideale Gaskonstante zu bestimmen, wurde ein zuvor evakuierter 1 L-Kolben mit angeschlossenem Manometer (Gerät zur Druckmessung im Kolben) und Thermometer bei 20 °C mit Helium bis zu einem Druck von $p_{\text{He}} = 101,3 \text{ kPa}$ gefüllt. Bei diesen Bedingungen beträgt die Dichte $\rho_{\text{He}} = 0,1663 \text{ kg/m}^3$. Anschließend wurde der Kolben langsam und gleichmäßig erwärmt und in Schritten von jeweils 10 °C der Druck abgelesen. (Tab. 1).

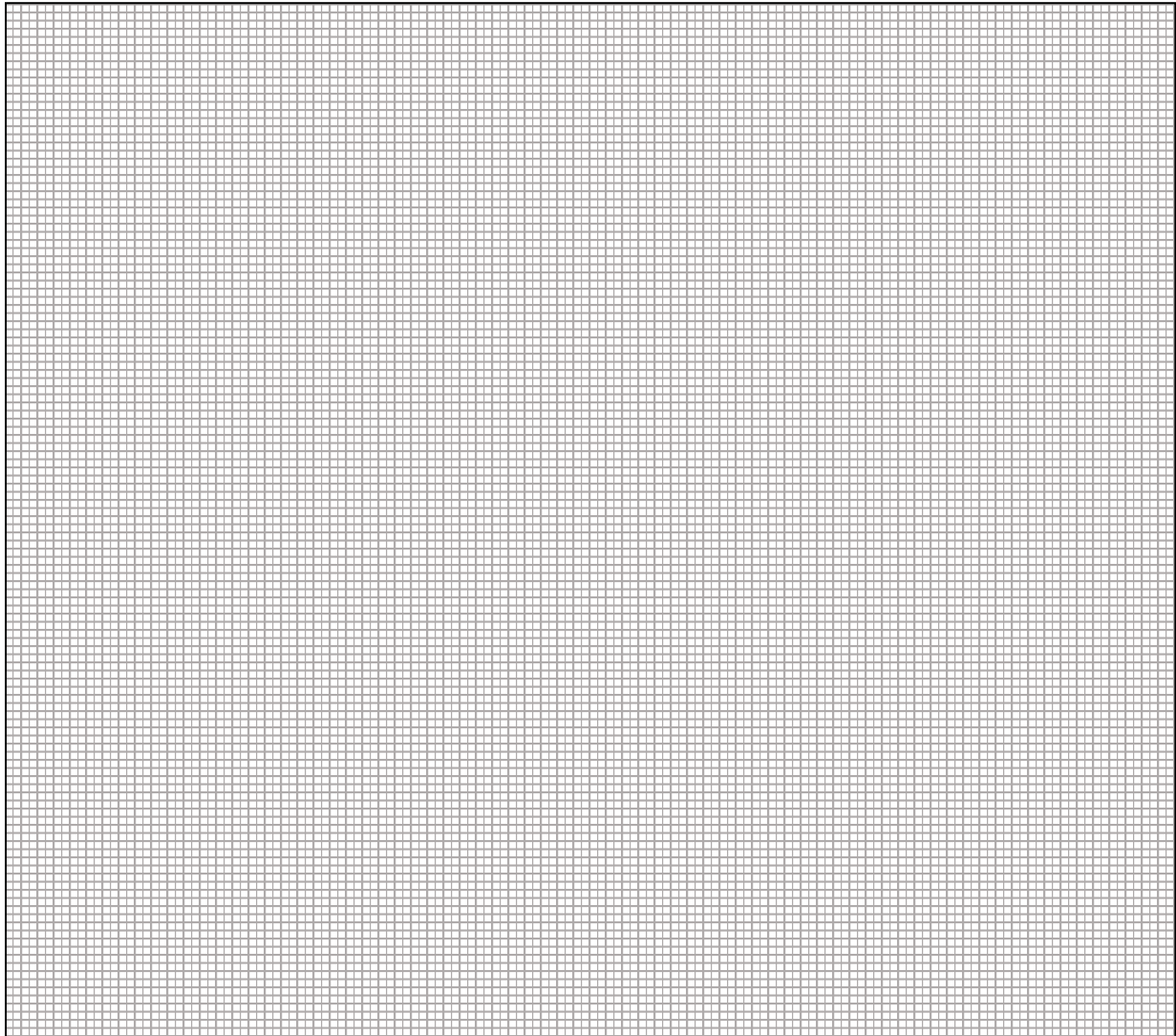
Tabelle 1: Druck des Heliums in Abhängigkeit von der Temperatur

$\theta / \text{°C}$	p / kPa
20,0	101,3
30,0	104,4
40,0	108,4
50,0	111,5
60,0	114,8
80,0	121,8
100,0	128,9

Name, Vorname: _____

Bundesland: _____

- c) Tragen Sie die Messwerte in einem θ - p -Diagramm graphisch auf und bestimmen Sie anhand Ihrer Auftragung den absoluten Nullpunkt in Grad Celsius.



Die Massenzunahme beim Füllen des evakuierten Kolbens mit Helium beträgt 168,8 mg.

d) Berechnen Sie das Volumen des Kolbens und die Stoffmenge des enthaltenen Heliums.

e) Bestimmen Sie den Wert der idealen Gaskonstanten in diesem Experiment. (Sollten Sie in c) und d) kein Ergebnis haben, nehmen Sie $V = 0,996 \text{ L}$, $n(\text{He}) = 42,97 \text{ mmol}$ und eine Geradengleichung von $f(x) = 0,320x + 80,3$ an.)

Im Vergleich zum Volumen eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit ist das Volumen derselben Stoffmenge eines Gases wesentlich größer. Daraus ergibt sich ein großes Potential für Explosionen und einen beliebten „Chemikerstreich“: Patricia gibt an einem Kieler Sommertag 280 mg Trockeneis (festes CO_2 , $\rho = 1560 \text{ kg/m}^3$) in ein Plastikgefäß von 1,60 mL Volumen. Im Labor werden an diesem Tag $19,8 \text{ }^\circ\text{C}$ und ein Druck von 99,8 kPa gemessen. Sie verschließt das Gefäß und versteckt es in einer Ecke des Labors. In wenigen Augenblicken erfolgt dann das lautstarke „Öffnen“ des Gefäßes.

Name, Vorname: _____

Bundesland: _____

- f) Berechnen Sie den maximalen Druck, der vor dem Platzen im Gefäß geherrscht haben kann. Verwenden Sie für den absoluten Nullpunkt und die ideale Gaskonstante die Werte aus der Formelsammlung!

Aufgabe 2-05**Was ist schon ideal?****22 Punkte**

Als ideales Gas wird in der Physik und physikalischen Chemie ein Modell bezeichnet, das aus theoretischen Überlegungen für das Verhalten eines Gases unter bestimmten Näherungen abgeleitet werden kann.

a) Kreuzen Sie an, welche der folgenden Näherungen dem Modell des idealen Gases zugrunde liegen.

- Gasmoleküle haben kein eigenes Volumen.
- Gasmoleküle bestehen aus maximal zwei Atomen.
- Alle Stöße zwischen Gasmolekülen sind elastisch.
- Stöße mit der Gefäßwand sind unelastisch.
- Die Gasmoleküle stoßen sich gegenseitig ab.

Das Verhalten realer Gase stimmt oft in guter Näherung mit dem eines idealen Gases überein. Dennoch zeigen reale Gase unter bestimmten Bedingungen ein abweichendes Verhalten.

b) Entscheiden Sie jeweils, unter welcher Bedingung sich ein reales Gas eher wie ein ideales Gas verhält. Geben Sie jeweils eine kurze Begründung!

- | | | | |
|----|--|------|---|
| 1. | <input type="radio"/> geringe Molekülgröße | oder | <input type="radio"/> hohe Molekülgröße |
| 2. | <input type="radio"/> geringe Temperatur | oder | <input type="radio"/> hohe Temperatur |
| 3. | <input type="radio"/> geringer Druck | oder | <input type="radio"/> hoher Druck |

Jedoch zeigen nicht alle realen Gase in gleichem Maße Abweichungen vom Verhalten eines idealen Gases.

- c) Begründen Sie, welches der zwei Gase jeweils besser die Vorhersagen des idealen Gasgesetzes erfüllt.

- | | | |
|-------------------------------------|------|--|
| 1. <input type="radio"/> Helium | oder | <input type="radio"/> Argon |
| 2. <input type="radio"/> Sauerstoff | oder | <input type="radio"/> gasförmiges Wasser |

- d) Das Deacon-Verfahren ist eine vom gleichnamigen Chemiker entwickelte Methode zur Gewinnung von Chlorgas aus Salzsäure.

Dieses Verfahren lässt sich mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:

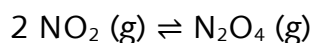


Ergänzen Sie die stöchiometrischen Faktoren in der Reaktionsgleichung!

- e) Berechnen Sie das Volumen an Chlor, das freigesetzt wird, wenn 100 L einer Salzsäurelösung mit $\text{pH} = 1,0$ bei einem Druck von 10,0 bar und einer Temperatur von 353,15 K mit Sauerstoff reagieren.

Nehmen Sie dabei an, dass sich Cl_2 wie ein ideales Gas verhält!

Im Folgenden wird nun das Dimerisierungsgleichgewicht zwischen Stickstoffdioxid und Distickstofftetraoxid betrachtet:



f) Vervollständigen Sie folgende Tabelle mit den Partialdrücken der beteiligten Stoffe bzw. dem Gesamtdruck bei einer Temperatur von 50 °C:

$p(\text{NO}_2)$ in kPa	$p(\text{N}_2\text{O}_4)$ in kPa	p_{ges} in kPa
48,4	4,5	
	0,2	
		506,5

In einem Gefäß mit einem Volumen von 0,100 L befinden sich 3,20 mmol N_2O_4 bei einer Temperatur von 298,15 K. Nachdem sich das Zerfallsgleichgewicht eingestellt hat, beträgt der Gesamtdruck im Gefäß noch 121,5 kPa.

g) Berechnen Sie K_p bei 298,15 K!

Aufgabe 2-06**Chinone****27 Punkte**

Bei Redoxreaktionen im Labor und in der Natur spielen Chinone eine wichtige Rolle, wobei sie als Akzeptoren für Elektronen und Protonen dienen können. Ein bekanntes Beispiel ist 1,4-Benzochinon (**W**), welches von Bombardierkäfern als Waffe gegen Feinde verwendet wird. Das 1,4-Benzochinon wird dabei unmittelbar in einer stark exothermen Reaktion aus **A** (Trivialname: Hydrochinon) und Wasserstoffperoxid erzeugt.

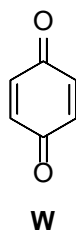


Abbildung 1: Strukturformel von 1,4-Benzochinon.

- a) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von 1,4-Benzochinon aus **A** und Wasserstoffperoxid sowie die Oxidationszahlen aller an der Redoxreaktion beteiligten Atome an.

- b) Benennen Sie **A** nach der IUPAC-Nomenklatur.

Nimmt 1,4-Benzochinon nur ein Proton und ein Elektron auf, entsteht ein verhältnismäßig stabiles Radikal, das als Semichinon bezeichnet wird.

c) Zeichnen Sie die vier mesomeren Grenzstrukturen von Semichinon.

d) Nennen Sie eine Methode, mit der Radikale nachgewiesen werden können.

Das Ein-Elektronen-Reduktionspotential von Chinonen lässt sich durch Substituenten beeinflussen. Abb. 2 zeigt einige Beispiele von möglichen Derivaten.

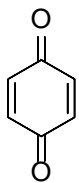
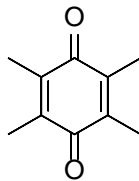
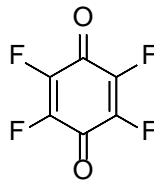
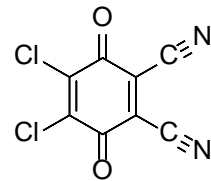
**W****X****Y****Z**

Abbildung 2: Strukturformeln ausgewählter 1,4-Benzochinone.

e) Kreuzen Sie in der folgenden Tabelle für die oben gezeigten Beispiele an, welche Einflüsse durch die Substituenten auf die Elektronenstruktur der 1,4-Chinonsysteme jeweils zu erwarten sind (es können beliebige Anzahlen an Antworten korrekt sein).

	+M-Effekt	-M-Effekt	+I-Effekt	-I-Effekt
W				
X				
Y				
Z				

f) Ordnen Sie die Chinone **W**, **X**, **Y** und **Z** in Richtung aufsteigender Halbstufenpotentiale.

Neben der Ein-Elektronen-Reduktion ist auch ein konzertierter Transfer von zwei Elektronen und zwei Protonen möglich. Die Werte für chloresubstituierte Chinone sind in Tabelle 1 aufgeführt:

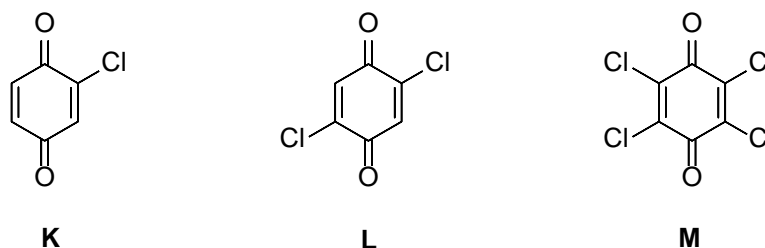


Abbildung 3: Strukturformeln chloresubstituierter 1,4-Benzochinone

Tabelle 1: Abhängigkeit der Reduktionspotentiale vom Chlorierungsgrad von 1,4-Benzochinonen.

	E° in V (vs. NHE) Ein-Elektronen-Reduktion	E° in V (vs. NHE) Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion
W	- 0,252	0,643
K	- 0,093	0,676
L	0,069	0,699
M	0,273	0,699

g) Kreuzen Sie alle richtigen Aussagen über die Einflüsse der Chloresubstituenten auf die Redoxpotentiale der Chinone an.

<input type="checkbox"/>	i) Das Produkt der Ein-Elektronen-Reduktion ist negativ geladen, bei der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion ist das Produkt neutral geladen.
<input type="checkbox"/>	ii) Bei der Ein-Elektronen-Reduktion wird ein Radikalkation gebildet, während bei der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion ein Anion entsteht.
<input type="checkbox"/>	iii) Chloresubstituenten haben einen $-I$ -Effekt und sind sterisch anspruchsvoll, insbesondere, wenn mehrere Substituenten vorhanden sind. Insgesamt verringern sie die Elektronendichte im Ring.
<input type="checkbox"/>	iv) Chloresubstituenten haben einen negativen induktiven Effekt und einen schwachen elektronenschiebenden mesomeren Effekt. Insgesamt verringern sie die Elektronendichte im Ring.
<input type="checkbox"/>	v) Mit zunehmender Anzahl an Chloresubstituenten steigt E° bei der Ein-Elektronen-Reduktion, da das gebildete Radikalanion durch den mesomeren Effekt stabilisiert wird.
<input type="checkbox"/>	vi) Je mehr Chloresubstituenten vorhanden sind, desto elektronenärmer ist der Ring. Daher wird die Aufnahme eines Elektrons erleichtert, und E° steigt.
<input type="checkbox"/>	vii) Im Falle der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion ändert sich E° nur wenig, da zwar die Aufnahme von Elektronen durch die elektronegativen Chloresubstituenten begünstigt wird, aber gleichzeitig die Aufnahme von Protonen erschwert wird.

□	<p>iix) Die Aufnahme von Elektronen wird durch eine erhöhte Anzahl an Chlorsubstituenten aufgrund des $-I$-Effekts begünstigt. Da Elektronen sehr klein sind, spielen sterische Effekte keine Rolle, im Gegensatz zu Protonen, die viel größer sind. Daher ist die Protonierung bei mehrfacher Chlorsubstitution sterisch gehindert. Insgesamt ändert sich dadurch E° bei der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion nicht.</p>
---	---

Die Fähigkeit von Chinonen, schrittweise Elektronen und Protonen aufzunehmen, wird in der organischen Synthese für Radikalreaktionen verwendet. Ein Beispiel ist die Synthese von 2,3-Dihydrobenzofuranen aus Phenolen und Alkenen.

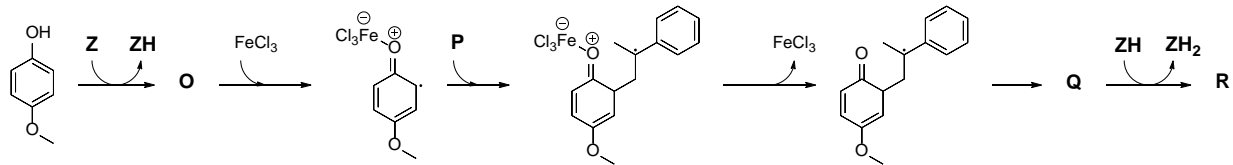


Abbildung 4: Reaktionsschema für die Bildung von 5-Methoxy-2-methyl-2-phenyl-2,3-dihydrobenzofuran (**R**).

Hinweise:

- Bei Verbindung **Z** handelt es sich um 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon.
- Bei dieser Reaktion werden Wasserstoffradikale ($H\cdot$) schrittweise auf **Z** übertragen.
- Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$) führt zum Verschieben der Radikalfunktion vom Sauerstoff in den Ring.
- **O** und **Q** sind Radikale.
- Bei der Bildung von **Q** findet eine intramolekulare Zyklisierung statt.
- **R** hat die Summenformel $C_{16}H_{16}O_2$ und enthält 3 Ringe.

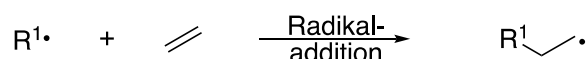
*h) Geben Sie die Strukturformeln von **O**, **P**, **Q** und **R** an.*

O	P
Q	R

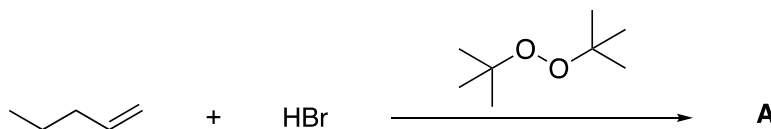
Aufgabe 2-07**Radikale Ansichten****40 Punkte**

Radikalische Spezies sind attraktive Intermediate in organischen Reaktionen, da sie aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine Vielzahl an Reaktionen eingehen können. Diese hohe Reaktivität geht jedoch häufig mit einer verringerten Selektivität einher. Grund hierfür ist, dass Radikale „ungeduldige Spezies“ sind und meist schnell mit dem nächstbesten Molekül reagieren.

Im Allgemeinen gibt es zwei Typen von Reaktionsschritten radikalischer Reaktionen: Atomtransferreaktionen sowie Radikaladditionen.



Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Radikalreaktionen jedoch sehr gut steuern. Wird beispielsweise 1-Penten mit Bromwasserstoff sowie Di-*tert*-butylperoxid umgesetzt, so wird Produkt **A** selektiv und in guten Ausbeuten erhalten.



a) Geben Sie die Struktur von Produkt A an.

b) Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Radikalkettenreaktion inklusive Kettenstart, Kettenfortpflanzung sowie Kettenabbruch. Für letzteren nennen Sie mindestens zwei Beispiele. Ordnen Sie die Kettenfortpflanzungsschritte den Reaktionsklassen Radikaladdition bzw. Atomtransferreaktion zu.

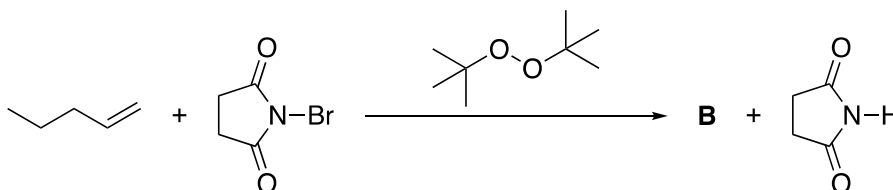
Kettenstart

Kettenfortpflanzung

Kettenabbruch

c) Begründen Sie kurz, warum Produkt A regioselektiv gebildet wird, und geben Sie die Struktur des möglichen Nebenproduktes an.

Wird unter ansonsten identischen Bedingungen *N*-Bromsuccinimid anstelle von HBr als Reaktionspartner verwendet, so wird ein alternatives Produkt **B** (molare Masse: 149,0 g/mol) erhalten.



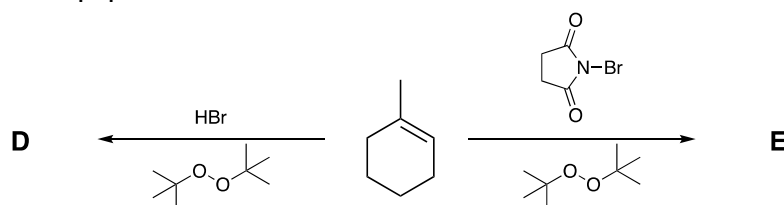
d) Geben Sie die Struktur von B an.

e) Formulieren Sie die Kettenfortpflanzungsschritte der Reaktion, die zur Bildung von Produkt B führen. Beginnen Sie ausgehend von Br^\bullet . Kennzeichnen Sie außerdem, wenn es sich bei dem jeweiligen Reaktionsschritt um eine Radikaladdition bzw. eine Atomtransferreaktion handelt.

Tipp: *N*-Bromsuccinimid reagiert in einem Reaktionsschritt via einer Syn-/Komproportionierungsreaktion.

f) Begründen Sie unter Zuhilfenahme geeigneter Strukturen, welches Nebenprodukt C in kleinen Mengen gebildet wird.

Wird 1-Methylcyclohexen unter den genannten Bromierungsbedingungen umgesetzt, so werden zwei Hauptprodukte **D** und **E** erhalten.

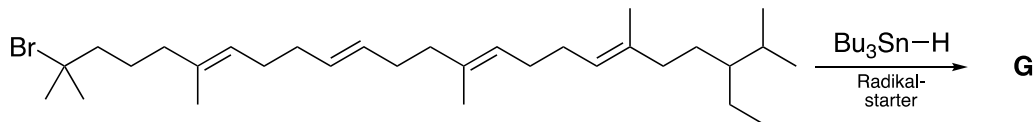
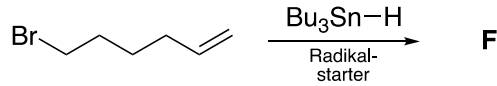


g) Geben Sie die Strukturen von **D** und **E** an.

D	E
----------	----------

Besonders elegant lassen sich radikalische Reaktionen in Form von Atomtransfer-Radikaladditions-Kaskaden verwirklichen.

h) Geben Sie die Produkte der folgenden Radikalkaskaden an:



Tipp: Intramolekulare Reaktionen sind meistens schneller als intermolekulare Reaktionen.

F

G