



SwissChO

Theoretische Prüfung SwissChO 2018

ANWEISUNGEN

- Schreiben Sie Ihren Namen auf jedes Blatt und nummerieren Sie dieses.
- Sie haben drei 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	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Gibbs-Energie	$G = H - TS$
Faraday-Konstante	$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln(K) = -nFE_{\text{Zelle}}^0$	
Planck-Konstante	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Nernst-Gleichung	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}\right)$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energie eines Photons	$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
Temperatur	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$	Lambert-Beer Gesetz	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot c \cdot L$

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

Periodensystem der Elemente

1 H 1.008	2 He 4.003																										
3 Li 6.94	4 Be 9.01	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18																				
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	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	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	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 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29										
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 89-103	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -										
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -																
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97													
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -													

PROBLEM 1 - GLEICHGEWICHTE

15 PUNKTE

1.1 Schwefelsäure (H_2SO_4) ist eine zweiprotonige Säure mit $\text{p}K_{a1} < 0$ für die erste und $\text{p}K_{a2} = 1.99$ für die zweite Deprotonierung.

- Notieren Sie die korrekten Gleichungen für die zwei Deprotonierungen in Wasser.
- Gehen Sie von einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure mit 0.1 mol L^{-1} . Berechnen Sie den pH-Wert dieser Lösung und nehmen Sie dabei eine vollständige erste Deprotonierung an. Für die zweite Deprotonierung lösen Sie die entsprechende quadratische Gleichung.

1.2 Um das Löslichkeitsprodukt eines unbekanntes Silberhalogenids AgX zu bestimmen, verwenden Sie die folgende Galvanische Zelle:

Die erste Halbzelle enthält eine Silberionen-Lösung mit $c(\text{Ag}^+) = 1 \text{ mol/L}$ und eine Silber-Elektrode. Die zweite Halbzelle enthält eine gesättigte Silberhalogenid(AgX)-Lösung und ebenfalls eine Silber-Elektrode. Zwischen den beiden Halbzellen ist ein Potential von 0.286 V zu messen. Gehen Sie von einem $E^0(\text{Ag}^+) = 0.8 \text{ V}$ aus und nehmen Sie Standardbedingungen an.

- Formulieren Sie die beiden Halbzell-Reaktionen und geben Sie präzise diejenige für die Donor- und jene für die Akzeptor-Halbzelle an.
- Wie lautet die Bezeichnung für einen galvanische Zelle mit gleichen Reaktanden und Lösungen, jedoch unterschiedlichen Elektrolyt-Konzentrationen?
- Bestimmen Sie das Löslichkeitsprodukt von AgX ausgehend von den gegebenen Daten bestimmen Sie X^- indem Sie Ihren Wert mit den Literaturwerten der nachfolgenden Tabelle vergleichen. (Hinweis: Es empfiehlt sich, die Konzentration von Ag^+ in der gesättigten Lösung zu bestimmen.)

AgX	Löslichkeitsprodukt / $\text{mol}^2 \text{ L}^{-2}$
AgCl	$10^{-9.8}$
AgBr	$10^{-12.1}$
AgI	$10^{-15.8}$

Tabelle 2: Löslichkeitsprodukte verschiedener Silberhalogenide.

1.3 Bei der Entwicklung alter Schwarz/Weiss-Photographien musste das Bild fixiert werden. Während dieses Schritts wurde das verbleibende Silberbromid AgBr unter Zugabe von Thiosulfat($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)-Lösung in Lösung gebracht. Das funktioniert, weil Silber-Ionen stabile Komplexe mit zwei Äquivalenten von Thiosulfat bilden.

- Formulieren Sie die Reaktions-Gleichung (1) für die Lösung von Silberbromid AgBr in Wasser und den Ausdruck für das entsprechende Löslichkeitsprodukt K_L .
- Formulieren Sie die Reaktions-Gleichung (2) für die Komplexbildung von Ag^+ -Ionen mit Thiosulfat und den Ausdruck für die entsprechende Gleichgewichtskonstante K_B .
- Finden Sie die Gleichgewichtskonstante (K) der Gesamtreaktion durch Kombination der Gleichungen (1) und (2). Drücken Sie dabei K durch K_L und K_B aus.
- Unter Berücksichtigung der Gesamtreaktion, bestimmen Sie die molare Löslichkeit von AgBr in einem Liter Thiosulfat-Lösung mit $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c_0$ indem Sie eine Gleichung aufstellen, die c_0 , K_B und K_L kombiniert.
- Nehmen Sie für $c_0 = 0.5 \text{ mol/L}$ und $K_B = 10^{13.5} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ an und nutzen Sie für K_L die Tabelle 2, um die tatsächliche Löslichkeit zu bestimmen.

- f) Wie hängt die Löslichkeit von AgBr gemäss der von Ihnen bestimmten Gleichung von c_0 ab?
- g) Wie hängt die Löslichkeit von AgBr gemäss dem LeChâtelier-Prinzip von c_0 ab?
- h) Gehen Sie von AgI aus, das noch schlechter löslich ist als AgBr. Bestimmen Sie die molare Löslichkeit von AgI in einem Liter Thiosulfat-Lösung mit $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.5 \text{ mol/L}$. Gehen Sie dabei von der Annahme aus, dass die verbrauchte Menge an Thiosulfat zu vernachlässigen ist.

(Hinweis: Sie können die Aufgabenteile g) und h) auch lösen, wenn Sie d) bis f) nicht gelöst haben.)

PROBLEM 2 - ELEKTROCHEMIE VON MANGAN

5.5 PUNKTE

2.1 Latimer-Diagramme sind speziell nützlich, wenn es darum geht, die Elektrochemie von verschiedenen Elementen zusammenzufassen. Nachfolgend finden Sie das Latimer-Diagramm von Mangan in saurer Lösung. Einige der Werte der Standardreduktionspotentiale sind darauf unleserlich geworden, da Sie *unbeabsichtigt* konzentrierte Schwefelsäure auf Ihre Tabelle gespritzt haben.

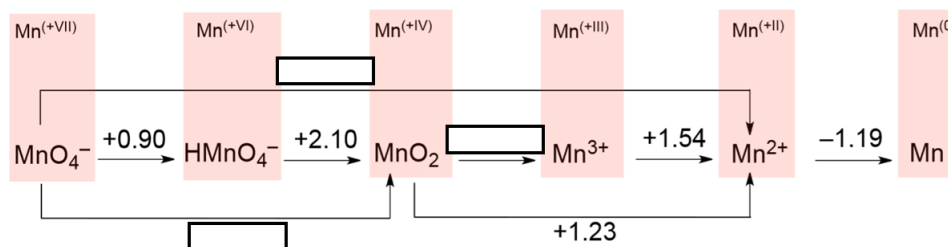


Abbildung 1: Latimer-Diagramm von Mangan in saurer Lösung.

- Berechnen Sie die fehlenden Potentiale. (Hinweis: Denken Sie daran, dass die summarischen Mengen nicht die Gibbschen Potentiale (E) sind. Dies bedeutet, dass Sie nicht einfach die Potentiale addieren können, sondern sich nach den Gibbs-Energien richten müssen.)
- Bestimmen Sie für die berechneten Potentiale, ob die entsprechenden Reduktionen exergonisch oder endergonisch sind.

2.2 Die gleichen Informationen, die aus dem Latimer-Diagramm ersichtlich sind, können auch aus dem so genannten Frost-Diagramm herausgelesen werden, in welchem $-\Delta G/F = z \cdot E$ aufgezeichnet ist gegen die jeweilige Oxidationszahl. Das Frost-Diagramm, das dem vorher genannten Latimer-Diagramm entspricht, ist nachfolgend aufgezeichnet. Vereinfachend können Sie den Graphen des Frost-Diagramms wie eine Höhenlinie mit den Potentialen als Hügel und Täler betrachten. Wie die Oxidationszahl von links nach rechts zunimmt, entspricht die "Wanderung" von links nach rechts einer Oxidation, der Weg zurück einer Reduktion. Betrachten Sie nun Mangan in den Oxidationszuständen Mn(II) und Mn(VI). Beantworten Sie die folgenden Fragen bezüglich dieser beiden Oxidationszahlen.

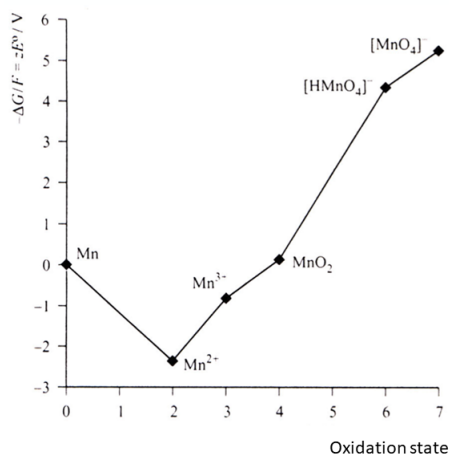


Abbildung 2: Frost-Diagramm für Mangan in saurer Lösung.

- a) Schätzen Sie nach dem Frost-Diagramm ein, ob die Oxidationszustände Mn(II) und Mn(VI) thermodynamisch stabil oder eher nicht stabil sind, im Vergleich zu den anderen Oxidationszuständen!
- b) Werden die genannten zwei Oxidationszustände eher als Ergebnis einer Komproportionierungsreaktion entstehen oder möglicherweise Reaktanden einer Disproportionierungsreaktion in benachbarte Oxidationszustände sein?
- c) Bestimmen Sie die stöchiometrisch korrekten Reaktionsgleichungen für die unter b) genannten Möglichkeiten.
- d) Belegen Sie Ihre unter c) getroffenen Annahmen, indem Sie die (Halb-)Zellpotentiale unter Verwendung der Werte aus dem Latimer-Diagramm berechnen.
- e) Was könnte der Grund sein, dass die berechnete thermodynamisch exergonische Redoxreaktion im praktischen Experiment nicht abläuft?

PROBLEM 3 - ANALYTISCHE CHEMIE

10.5 PUNKTE

3.1 Gehen Sie von einem unbekanntem Stoff mit einer Summenformel von der Art $C_aH_bO_cX_d$ (A) aus, wobei X einem Halogen entspricht. Die Elementaranalyse hat ergeben, dass (A) 40.2 Massenprozent X enthält. Wenn 1 g von (A) vollständig verbrannt wird, werden 1.77 g CO_2 und 0.32 g H_2O produziert.

- Bestimmen Sie die molare Menge sowie die Masse sowohl von C als auch von H in 1 g von (A).
- Bestimmen Sie die Masse an Sauerstoff und die entsprechende molare Menge in 1 g von (A).
- Bestimmen Sie das Atomzahlenverhältnis zwischen C, H und O in (A). (Achtung: Die Identität von X und der Koeffizient d sind immer noch unbekannt.)

3.2 Nachfolgend finden Sie ein Massenspektrum (MS) von (A) sowie einige Informationen über die verschiedenen typischen Verteilungen der Isotopensignale, die in Abhängigkeit der natürlichen Verhältnisse der verschiedenen Halogenisotope beobachtet werden können.

- Bestimmen Sie die Identität von X sowie die Summenformel von (A).
- Bestimmen Sie die Anzahl Doppelbindungsäquivalente (DBÄ) von (A).
- Bei der Mehrheit der Peaks können sehr kleine Peaks mit einem um eins grösseren m/e -Wert beobachtet werden. Geben Sie einen möglichen Grund dafür an.

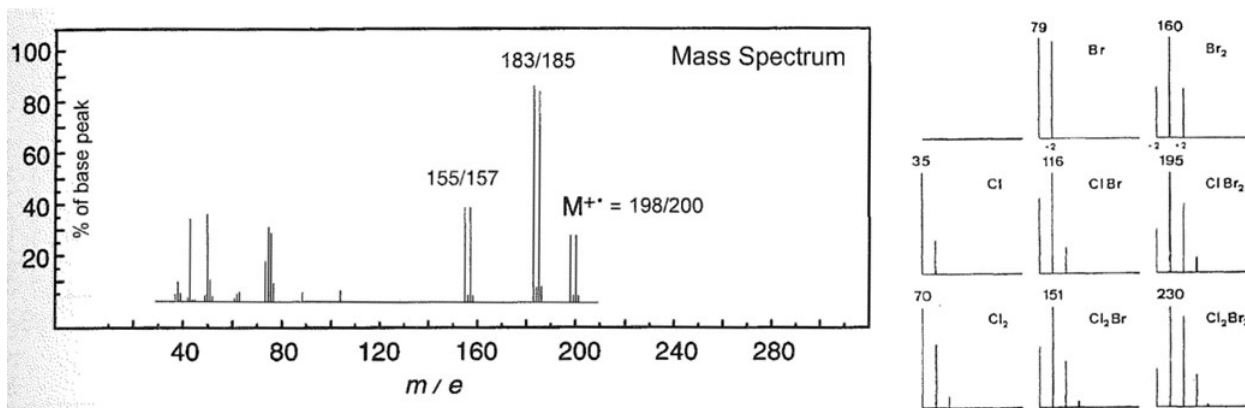


Abbildung 3: Massenspektrum der unbekanntem Substanz mit einer Sammlung von Isotopensignalverteilungen.

3.3 Anschliessend finden Sie das ^1H -NMR Spektrum von (A). Aus dem IR-Spektrum wissen Sie, dass ein sehr deutlicher Peak um 1693 cm^{-1} auftaucht sowie mehrere Signale, die auf eine aromatische Struktur im gesuchten Molekül hindeuten.

- Welche Art Bindung ist die Ursache für den deutlichen Peak bei 1693 cm^{-1} im IR-Spektrum?
- Skizzieren Sie die Integrale und Mehrfachheiten der NMR-Peaks mit einer Nummerierung von links nach rechts.
- Bestimmen Sie die Struktur von (A) unter Einbezug der MS- und NMR-Spektren. Erklären Sie Ihre Antwort in Stichworten.

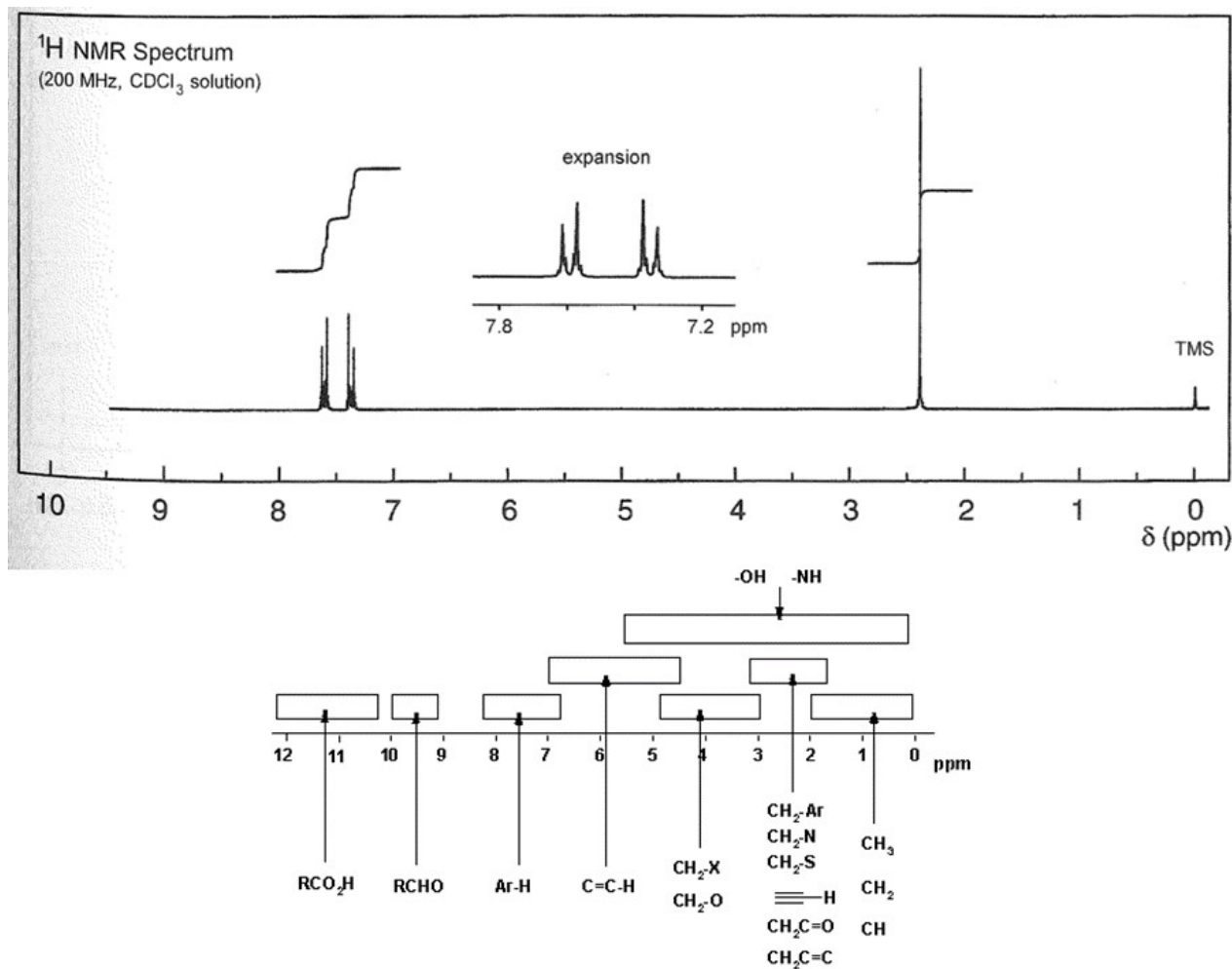
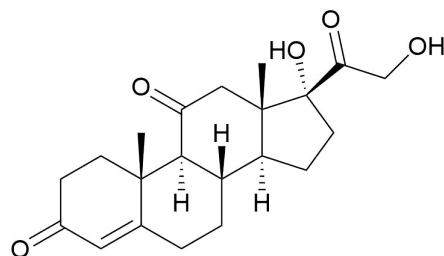


Abbildung 4: ^1H -NMR Spektrum der unbekannt Substanz zusammen mit einer Darstellung der chemischen Verschiebungen charakteristischer funktioneller Gruppen.

PROBLEM 4 - STEREOCHEMIE VON ORGANISCHEN STOFFEN

9.5 PUNKTE

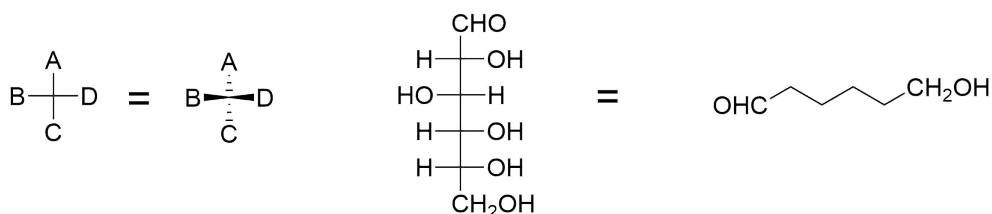
4.1 Cortison (oder Kortison, engl: "Cortisone") ist ein Steroidhormon, das 1935 als erster aktiver Stoff in menschlichen Nebennierenrindenzellen identifiziert wurde. Die Struktur ist unten dargestellt. Zeichnen Sie die Struktur noch einmal, markieren Sie dabei jedes chirale Zentrum mit einem Sternchen (*) und bestimmen Sie die jeweiligen Konfigurationen nach der CIP-Konvention.



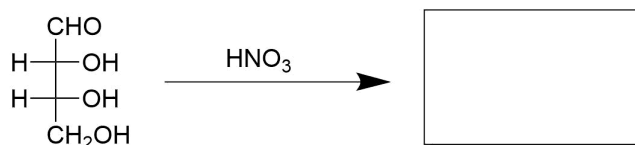
Cortisone

4.2 Fischerprojektionen sind speziell nützlich, wenn es um die Darstellung der Reaktivitäten und Chiralitäten von Kohlenhydratmolekülen geht.

- a) Unten sehen Sie die Fischer-Projektion von D-Glukose. Zeichnen Sie die vervollständigte Struktur rechts davon mit den fehlenden Gruppen in der korrekten Stereochemie auf Ihrem Antwortblatt!

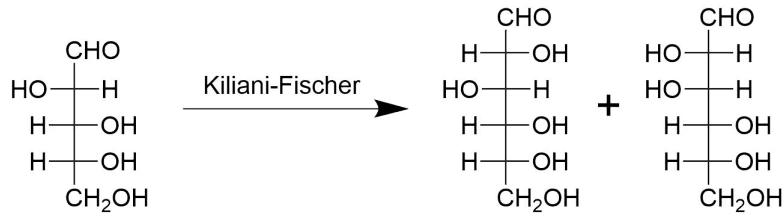


- b) Bestimmen Sie die jeweiligen Konfigurationen nach der CIP-Konvention für jedes chirales Zentrum in D-Glukose.
- c) Eine bedeutende Methode, die Fischer genutzt hat, um die Struktur von Glucose zu bestimmen, ist die Oxidation von Kohlenhydraten mit Salpetersäure. Durch diese Reaktion werden beide Enden, wie zum Beispiel der Aldehyd und die endständige Hydroxylgruppe, oxidativ in Carbonsäuren überführt. Unten sehen Sie die Struktur von D-Erythrose, einem Tetrose-Zucker. Zeichnen Sie die Strukturformel des Produktes einer entsprechenden Reaktion mit Salpetersäure!

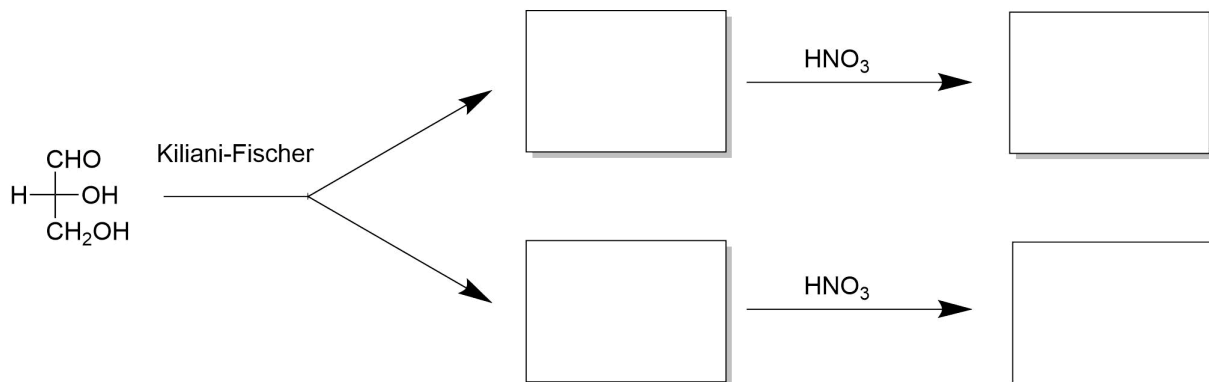


- d) Ist die resultierende Disäure immer noch chiral? Falls nicht, begründen Sie, weshalb. (Hinweis: Ein möglicher Lösungsweg ist, die Strukturformel des Produktes und des entsprechenden Enantiomers (Stereoisomer) zu zeichnen und zu bestimmen, ob die beiden Strukturen in Übereinstimmung gebracht werden können oder nicht.)

- e) Eine weitere bedeutende Reaktion in der Kohlenhydratchemie ist die Kiliani-Fischer-Synthese, durch welche die Kohlenstoffkette eines Zuckermoleküls um ein Kohlenstoffatom mit der entsprechenden funktionellen Gruppe verlängert wird. Ein Beispiel dafür ist unten gegeben. Beachten Sie, dass dabei durch die Kiliani-Fischer Synthese ein Gemisch von Stereoisomeren produziert wird.



Unten finden Sie ein Reaktionsschema ausgehend von D-Glyceraldehyd als Edukt. Zeichnen Sie die Strukturformeln der fehlenden Produkte jeweils in Fischer-Projektion!



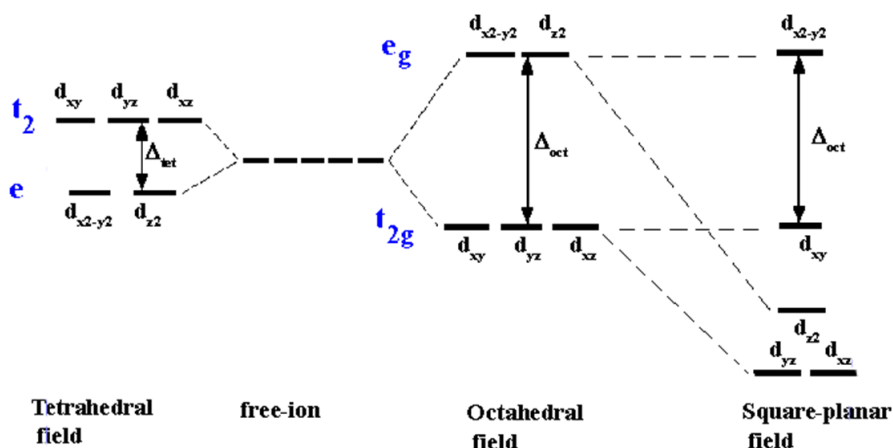
- f) Welche der nach der Reaktion mit Salpetersäure resultierenden Disäuren ist immer noch chiral? Begründen Sie Ihre Antwort!
- g) Wie nennt man Stoffe, deren Moleküle nicht mehr chiral sind, obwohl sie in ihrer Struktur chirale Zentren aufweisen?
- h) Stellen Sie sich ein 50:50-Gemisch von Enantiomeren vor. Wie nennt man ein entsprechendes Gemisch? Was für ein Rotationswinkel erfährt polarisiertes Licht, wenn es durch die Lösung eines entsprechenden Gemisches strahlt?

PROBLEM 5 - KRISTALLFELDTHEORIE VON ANORGANISCHEN KOMPLEXEN

11 PUNKTE

Die so genannte Kristallfeldtheorie war und ist ein einfacher Ansatz, die energetische Ordnung der d-Orbitale in anorganischen Komplexen zu erklären. Je nach Geometrie führt die Wechselwirkung zwischen den Liganden und den Orbitalen des zentralen Metallions zu einer unterschiedlichen Aufspaltung des sonst entarteten d-Orbital-Energieniveaus. Nachfolgend finden Sie eine Übersicht über die verschiedenen Kristallfeldaufteilungen für verschiedene Geometrien.

Energy levels of the d-orbitals in common stereochemistries



5.1 In dieser Unteraufgabe betrachten wir die beiden folgenden Komplexe: $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (1) und $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ (2).

- Bestimmen Sie die Oxidationszahlen der Metallzentralionen.
- Bestimmen Sie die Namen der beiden Komplexe nach IUPAC-Nomenklatur.
- Bestimmen Sie die d^n -Konfiguration der Komplexe. Dazu muss man wissen, dass in den Übergangsmetallionen alle Valenzelektronen den d-Orbitalen zugeordnet sind. Sie können also einfach die d^n -Konfiguration erhalten, indem Sie die Oxidationszahl von der Spaltennummer subtrahieren, in der sich das Metall in der PSE befindet.
- Da beide Komplexe vier Liganden enthalten, würden wir in der Regel zwei verschiedene mögliche Geometrien erwarten, nämlich tetraedrisch oder quadratisch-planar. Zeichnen Sie für jede dieser beiden Geometrien ein Energiediagramm der beiden Komplexe unter Berücksichtigung der entsprechenden Kristallfeldaufteilung und Auffüllung der d-Elektronen nach dem Pauli-Prinzip und der Hundschen Regel.
- Berechnen Sie die Anzahl der ungepaarten Elektronen für jede Konfiguration, die Sie gezeichnet haben und geben Sie auch an, ob der Komplex dia- oder paramagnetisch ist.

5.2 Die Kristallfeldtheorie ist auch sehr nützlich, wenn es darum geht, die Farben von Komplexen mit verschiedenen Liganden vorherzusagen. Und da verschiedene Liganden unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Metall zeigen, teilen sie auch das Feld mehr oder weniger auf. Durch diese Teilung erzeugen wir unterschiedliche Energieniveaus und durch die Absorption der Energie eines Photons können Elektronen von einem niedrigeren auf ein höheres Energieniveau springen. Die Folge dieser Lichtabsorption ist, dass wir beim Komplex eine Farbe sehen: Tatsächlich nehmen wir genau die Komplementärfarbe der Farbe wahr, die der absorbierten Wellenlänge entspricht. Es gibt lange empirische Listen, die so genannten spektrochemischen Reihen, die zeigen, welche Liganden und Metallionen eine stärkere oder schwächere Aufspaltung erzeugen. Ein Teil davon ist unten abgebildet:

Schwächere Aufspaltung $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+}$ Stärkere Aufspaltung
 Schwächere Aufspaltung $Cl^{-} < SCN^{-} < OH^{-} < H_2O < NH_3 < CO, CN^{-}$ Stärkere Aufspaltung

λ [nm] of absorbed light	Color of absorbed light	color of the compound
400-440	violet	yellow-green
440-480	blue	yellow
480-490	green-blue	orange
490-500	blue-green	red
500-560	green	purple
560-580	yellow-green	violet
580-595	yellow	blue
595-605	orange	green-blue
605-750	red	blue-green
750-800	purple	green

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (3) ist in wässriger Lösung ein rot-oranger Komplex. Nach Zusatz von SCN^{-} -Ionen wird der tiefblaue tetraedrische Komplex (4) produziert. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (5) ist deutlich gelb in Lösung. Auch dieser Komplex (5) reagiert mit SCN^{-} -Ionen und reagiert zum oktaedrischen Komplex (6). Gehen Sie davon aus, dass die Komplexe (3) - (6) jeweils nur mit einem Typ Ligand aufgebaut sind.

- Notieren Sie die Summenformel von (4) und (6) sowie die Reaktionsgleichungen für ihre Herstellung.
- Erklären Sie die Farbänderung bei der Herstellung von (4) aus (3) mit Hilfe der Kristallfeldtheorie.
- Nutzen Sie die gegebenen Formeln und Informationen, um die Farbe von (6) vorherzusagen.

5.3 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ist ein oktaedrischer Komplex und paramagnetisch. Allerdings ist der Komplex $[Fe(CN)_6]^{4-}$, der ebenfalls oktaedrisch ist, diamagnetisch und enthält keine ungepaarten Elektronen. Versuchen Sie, dieses Verhalten mit der Kristallfeldtheorie zu erklären. Dazu müssen Sie berücksichtigen, dass es auch eine gewisse Energie kostet, ein zweites Elektron in ein Orbital zu bringen, das bereits von einem Elektron besetzt ist (Spinpaarungsenergie).

PROBLEM 6 - KINETIK

5 PUNKTE

6.1 Enzyme spielen bei fast jeder chemischen Umwandlung im menschlichen Körper eine Rolle. Die Kinetik von Enzymen wurde daher umfassend untersucht. Folgende Gleichungen beschreiben einen allgemeinen chemischen Prozess, der durch ein Enzym katalysiert wird (E: Enzym, S: Substrat, ES: Enzym-Substrat-Komplex, P: Produkt).



- Leiten Sie die Zeitgesetze für die drei Reaktionen (1), (2), (3) her.
- Leiten Sie einen Ausdruck für die Veränderung von $[ES]$ in Bezug auf die Zeit her. (Hinweis: Alle drei Reaktionen (1), (2), (3) müssen berücksichtigt werden.)

Die steady-state-Annahme ist eine weit verbreitete Methode zur Vereinfachung komplexer Gleichungen in der Kinetik. In dieser Approximation geht man davon aus, dass die Konzentration eines reaktiven Zwischenprodukts konstant ist. Bei der Enzymkinetik kann von einer konstanten Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes ausgegangen werden.

- Vereinfachen Sie den von Ihnen erhaltenen Ausdruck in b) indem Sie annehmen, dass $\frac{d[ES]}{dt} = 0$ ist, und indem sie die daraus folgende Gleichung für $[ES]$ lösen.
- Die Gesamtkonzentration des Enzyms E kann durch die Gleichung: $[E]_0 = [E] + [ES]$ ausgedrückt werden. Verwenden Sie diese Gleichung, um den von Ihnen erhaltenen Ausdruck aus c) weiter zu vereinfachen. (Hinweis: Ihre Gleichung sollte schliesslich nur noch Konzentrationen von $[ES]$, $[E]_0$, $[S]$ aufweisen, sowie gewisse Konstanten.)
- Kombinieren Sie das Zeitgesetz der Produktbildung aus Aufgabe a) mit dem in d) abgeleiteten Ausdruck für $[ES]$, um einen endgültigen Ausdruck zu erhalten, der die Reaktionsordnung der Produktbildung unter der steady-state-Annahme beschreibt.

PROBLEM 7 - THERMODYNAMIK: DAS BOUDOUARD-GLEICHGEWICHT

8 PUNKTE

7.1 Die chemische Gleichgewichtsreaktion der Disproportionierung von CO in CO₂ und C (s) wird durch das so genannte Boudouard-Gleichgewicht beschrieben:



- Bestimmen Sie $\Delta_R H^0$, $\Delta_R S^0$ und $\Delta_R G^0$ für die Reaktion bei Standardbedingungen mit Hilfe der thermodynamischen Daten aus der nachfolgenden Tabelle. (Hinweis: Beachten Sie die Einheiten und stöchiometrischen Koeffizienten!)
- Bestimmen Sie den Wert der Gleichgewichtskonstanten K bei Standardbedingungen.
- Wenn Sie den Druck im System erhöhen, wie wird sich die Gleichgewichtskonstante K verändern?
- Und wie wird sich die Gleichgewichtskonstante K verändern, wenn Sie die Temperatur im System erhöhen?
- Die Van't-Hoff-Gleichung ermöglicht es, den Wert von K bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Bestimmen Sie den Wert von K bei 200 °C!

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta_R H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

- Bestimmen Sie die Temperatur, bei der der Wert von K gerade 1 ist!

7.2 In allen vorangehenden Gleichungen haben wir vernachlässigt, dass sowohl Enthalpie als auch Entropie ebenfalls von der Temperatur (T) abhängig sind und zwar gemäss nachfolgenden Gleichungen:

$$\Delta_R H^0(T) = \Delta_R H^0(T_0) + \alpha \cdot (T - T_0)$$

$$\Delta_R S^0(T) = \Delta_R S^0(T_0) + \alpha \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Faktor α ist in diesem Fall mit der Wärmekapazität der Reaktion gleichzusetzen, die wir als konstant annehmen ($\Delta_R C_p(T) = \alpha = \text{const.}$) und T_0 entspricht der Temperatur bei Standardbedingungen (25 °C).

- Bestimmen Sie die Wärmekapazität der Reaktion ($\Delta_R C_p$) bei Standardbedingungen mit Hilfe der unten stehenden Daten. (Hinweis: Dies funktioniert praktisch gleich wie zum Beispiel die Berechnung von $\Delta_R H^0$)
- Leiten Sie eine Formel für $\Delta_R G^0(T)$ in Abhängigkeit von T her.
- Bestimmen Sie erneut den Wert von K bei 200 °C.

Verbindung	$\Delta_f H^0$ [kJ mol ⁻¹]	S^0 [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	$C_{p,m}$ [JK ⁻¹ mol ⁻¹]
CO ₂ (g)	-393.5	213.8	37.1
C (s)	0	5.7	8.5
CO (g)	-110.5	197.7	29.1

Tabelle 3: Thermodynamische Daten der Stoffe des Boudouard-Gleichgewichts.

PROBLEM 8 - QUANTENCHEMIE: DAS TEILCHEN IM KASTEN**8 PUNKTE**

In der Quantenmechanik wird die Bewegung von π -Elektronen entlang einer Kette von neutralen konjugierten C-Atomen modelliert durch die "Teilchen im Kasten" Methode. Die Energie des π -Elektrons wird dabei bestimmt mit:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$$

wobei n die Hauptquantenzahl ($n = 1, 2, 3, \dots$), m_e die Masse des Elektrons ($m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) und L die Länge des Kastens in m darstellt. Ein Photon mit der entsprechenden Energie kann dabei ein π -Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das tiefste unbesetzte Molekülorbital anregen (LUMO).

8.1 Für diese Unteraufgabe betrachten Sie Octatetraen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

- Wie viele π -Elektronen sind im π -Elektronensystem von Octatetraen enthalten?
- Zeichnen Sie ein molekulares Orbital-Energie-Diagramm, wobei die Energieachse Vielfache der Konstanten $A = \frac{h^2}{8m_e L^2}$ darstellt, die aus der obigen Formel berechnet werden kann, indem Sie die ersten sechs zulässigen Werte für n nehmen. Die Energieachse Ihres Diagramms muss nicht unbedingt korrekt skaliert sein, aber es soll klar sein, welcher Energie das Niveau entspricht.
- Bestimmen Sie n für das HOMO und das LUMO indem Sie die π -Elektronen in Ihr Diagramm gemäss Auffüllschema einsetzen.
- Bestimmen Sie die Wellenlänge des Lichts (in nm), das benötigt wird um in Octatetraen ein Elektron aus dem HOMO ins LUMO anzuregen. Die Länge des Kastens kann approximiert werden mit $L = (k + 2) \cdot 1.40 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) wobei k die Anzahl konjugierter Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette darstellt.

8.2 Es gibt auch semi-empirische Näherungen, die die absorbierte Wellenlänge eines linearen Polyens (z.B. Octatetraen aus Aufgabe 8.1) mit der Anzahl der Doppelbindungen k im Molekül und einer Konstanten B verbindet:

$$\lambda(nm) = B \cdot \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)}$$

- Machen Sie einen Vorschlag für lineares Polyen, bei dem die Anregung eines Elektrons von HOMO zu LUMO die Absorption einer Wellenlänge nahe 600 nm erfordert. Verwenden Sie die angegebene Formel mit $B = 64.6 \text{ nm}$, um die Anzahl der Doppelbindungen im gewünschten Molekül zu ermitteln.
- Zeichne die Strukturformel des Moleküls!
- Welche Farbe erwarten Sie bei einem Polyen mit 20 konjugierten Doppelbindungen? (Hinweis: Werfen Sie einen Blick auf die Tabelle bei Aufgabe 5.2!)

8.3 Das Modell eines Teilchens im eindimensionalen Kasten kann erweitert auf einen zweidimensionalen Kasten mit L_x und L_y die zu folgendem Ausdruck für die erlaubten Energieniveaus führen:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

Wiederum entsprechen n_x und n_y den Hauptquantenzahlen ($n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$) des 2D-Systems.

- Bestimmen Sie die Formel für das Teilchen im zweidimensionalen Kasten für den Fall, dass der Kasten quadratisch ist.

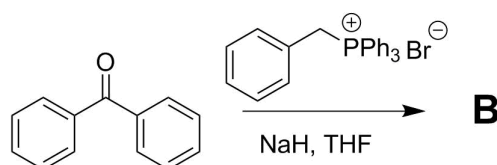
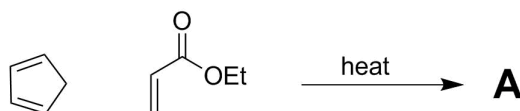
- b) Zeichnen Sie das Molekülorbital-Energiediagramm für Vielfache von A indem Sie die ersten drei erlaubten Werte für n_x einsetzen sowie für n_y alle möglichen Kombinationen für den quadratischen 2D Kasten. Beachten Sie, dass gewisse der Energieniveaus entartet sein werden!
- c) Bestimmen Sie die notwendige Energie, um ein Elektron vom Niveau mit $n_x = 2$ und $n_y = 2$ auf das nächst höhere Niveau anzuregen. Nehmen Sie dafür $L = 10 \text{ \AA}$ als Länge des quadratischen Kastens an.

PROBLEM 9 - ORGANISCHE REAKTIONEN

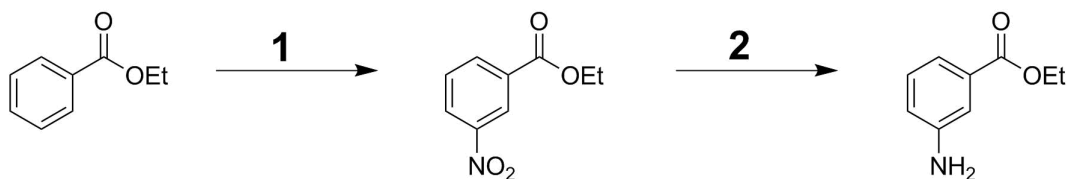
9 PUNKTE

9.1 In dieser Aufgabe geht es um organische Reaktionen und die relative Stereochemie der Produkte dieser Reaktionen. Zeigen Sie die relative Stereochemie mit der Keilstrich-Notation an, falls erforderlich.

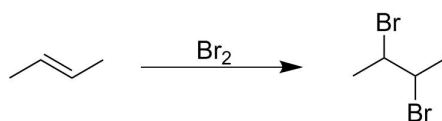
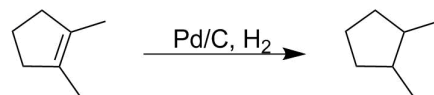
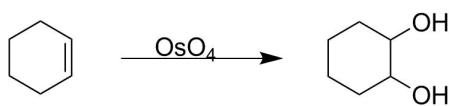
a) Bestimmen Sie die Produkte **A** und **B** der beiden nachfolgenden Reaktionen:



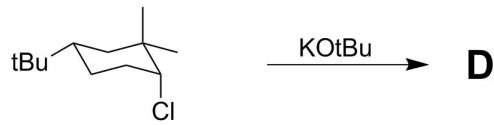
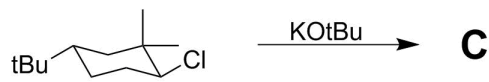
b) Machen Sie einen Vorschlag für die Reaktanden **1** und **2** mit denen die folgende Reaktionssequenz durchgeführt werden kann. Erklären Sie die beobachtete Regioselektivität der ersten Reaktion!



c) Geben Sie die relative Stereochemie an bei den Produkten der folgenden drei Reaktionen. Begründen Sie Ihre Antwort mit einer kurzen Erklärung, einer Strukturformel oder einem Reaktionsmechanismus.



- d) Bestimmen Sie die Produkte **C** und **D** der folgenden Reaktion, wenn KOtBu eine starke, jedoch nicht nukleophile Base ist!

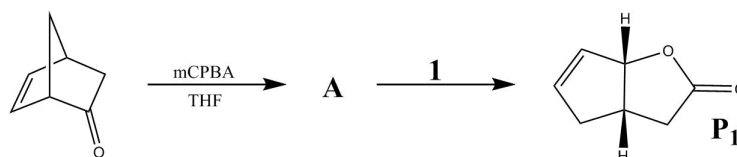


- e) Erklären Sie, welches der beiden diastereomeren Edukte aus d) unter den genannten Bedingungen schneller reagieren wird. Begründen Sie Ihre Antwort mit einer kurzen Erklärung, einer Strukturformel oder einem Reaktionsmechanismus!

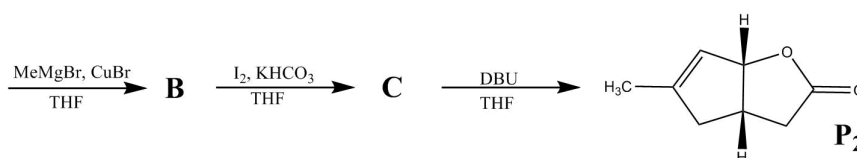
PROBLEM 10 - ORGANISCHE SYNTHESE

10 PUNKTE

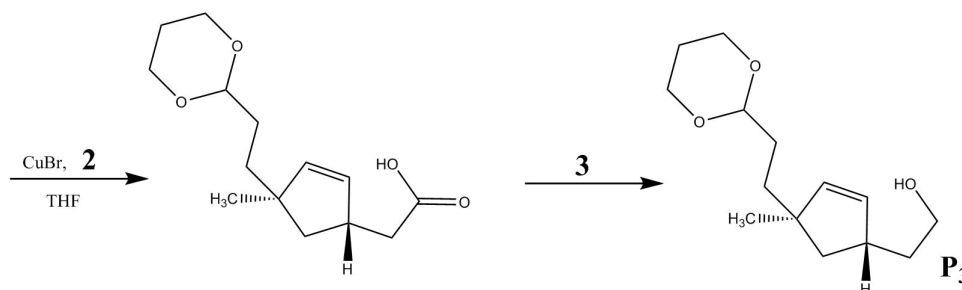
10.1 (-)- $\Delta^{9(12)}$ -Kapnellene ("capnellene") war ein Zielmolekül für Chemiker-/Innen in der Organischen Synthese seit den 70er Jahren, vor allem wegen seines faszinierenden Kohlenstoffskeletts. Die Synthese von Kapnellene durch Dennis P. Curran und Mitarbeiter beginnt mit einer Bayer-Villiger-Oxidation eines Norbornenons.



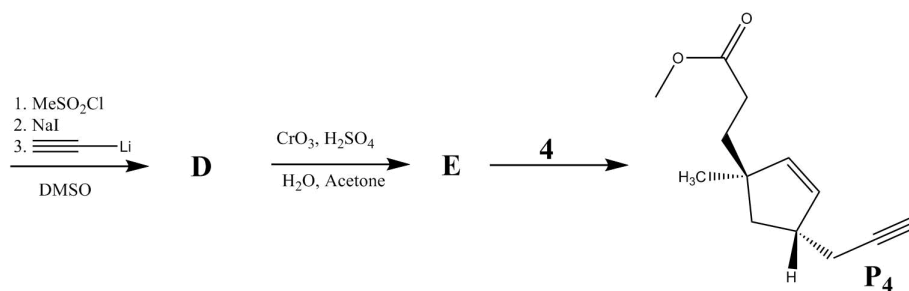
Als Produkt der Bayer-Villiger-Oxidation, wird **A** dann einer säure-katalysierten Umlagerung zu bicyclischem **P₁** unterzogen. Die Zugabe eines Grignard-Reagenz in Gegenwart von katalytischen Mengen CuBr ergibt dann die Struktur **B** (Hinweis: Unter diesen Bedingungen wirkt das Grignard-Reagenz als Nukleophil in einer S_N2'-Reaktion, wobei die Carbonylgruppe intakt bleibt). **B** wird dann einer Iodolactonisierung unterzogen, um die Substanz **C** mit der Molekularformel C₈H₁₁IO₂ zu erhalten. Die Zugabe von DBU, einer nicht-nukleophilen Base, führt dann zu einer Elimination und ergibt das gezeigte bicyclische Molekül **P₂**.



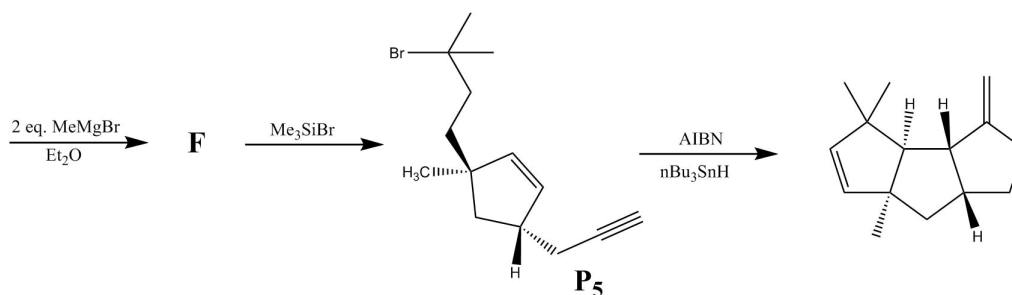
Die Zugabe von Grignard-Reagenz **2** mit katalytischen Mengen CuBr führt zur selektiven Bildung des gezogenen Produktes, welches dann mit Reagenz **3** leicht reduziert werden kann, was zur Bildung des freien Alkohols **P₃** führt.



Der freie Alkohol wird dann drei weiteren Transformationen unterzogen, die zur Bildung von **D** führen. (Hinweis: MeSO₂Cl reagiert leicht mit Alkoholen und macht sie zu einer guten Abgangsgruppe.) **D** wird dann einer Jones-Oxidation unterzogen, die zur Bildung von Produkt **E** mit der Summenformel C₁₂H₁₆O₂ führt. **E** wird dann einer einfachen Veresterung mit den Bedingungen **4** unterzogen, die zur Bildung von **P₄** führt:



Die Zugabe von zwei Äquivalenten Grignard-Reagenz führt zur direkten Bildung des Produktes **F**. Bromierung von **F** mit Me_3SiBr und anschließender Cyclisierung von **P₅** mit einem Radikalstarter vervollständigt die Gesamtsynthese von Kapnellin.



- Geben Sie die Strukturen der Zwischenprodukte **A**, **B**, **C**, **D**, **E** und **F** an! (Hinweis: Sie dürfen dabei die Stereochemie ignorieren.)
- Geben Sie die Reagenzien an, die in den Transformationen **1**, **2**, **3** und **4** verwendet werden! (Hinweis: Lösungsmittel sowie Temperaturen sind nicht erforderlich.)