AUT-3 C-0 C
Paul Dorfer

IChO
General instructions
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

G0-1

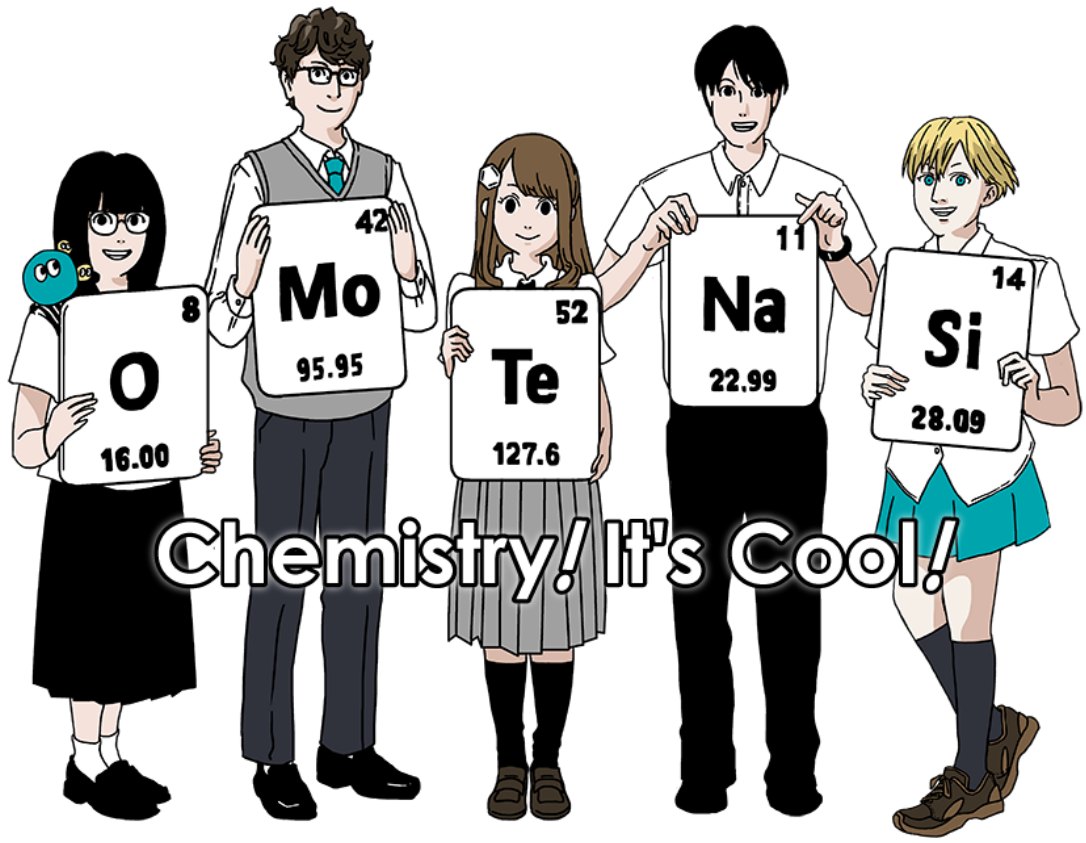
AUT German (Austria)

Internationale Chemieolympiade 2021 Japan

53. IChO 2021 Japan

25. Juli – 2. August 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

AUT German (Austria)

Allgemeine Hinweise

- Antworten sind mit Kugelschreiber oder Füllfeder zu schreiben.
- Es sind ausschließlich nicht-programmierbare Taschenrechner zugelassen.
- Diese Klausur besteht aus **9 Aufgaben**.
- Sie können die Aufgaben in beliebiger Reihenfolge bearbeiten.
- Sie haben **5 Stunden** Zeit, um alle Aufgaben zu bearbeiten.
- Sie dürfen erst beim Startsignal mit der Arbeit beginnen.
- Alle Ergebnisse müssen in die entsprechenden Felder auf den **Antwortblättern** eingetragen werden. Verwenden Sie die Rückseiten dieser Angabezettel als Konzeptpapier. Bedenken Sie, dass Antworten außerhalb der Antwortfelder nicht gewertet werden.
- Schreiben Sie relevante Rechenschritte in die entsprechenden Kästchen auf den Antwortblättern. Auch für korrekte Antworten kann die volle Punktzahl nur bei nachvollziehbarem Rechenweg erreicht werden.
- Die Aufsicht wird **30 Minuten** vor Ende einen Hinweis geben.
- Beim Stoppsignal müssen Sie sämtliche Arbeiten sofort einstellen. Wenn Sie nicht aufhören zu schreiben, wird Ihre Klausur für ungültig erklärt werden.
- Die offizielle englische Version der Angabe kann ausschließlich zu Klarstellungszwecken auf Anfrage eingesehen werden.
- Es ist Ihnen nicht gestattet, Ihren Arbeitsplatz ohne Erlaubnis zu verlassen. Wenn Sie Hilfe benötigen (defekter Taschenrechner, der Gang auf's Örtchen o.Ä.), heben Sie die Hand und warten Sie auf die Aufsicht.

Viel Erfolg!

Aufgaben und Bewertung

	Titel	Gesamtpunktzahl	Prozentsatz
1	Wasserstoff an einer Metalloberfläche	**24**	**11**
2	Eine Isotopen-Zeitkapsel	**35**	**11**
3	Lambert–Beersches Gesetz?	**22**	**8**
4	Die Redoxchemie von Zink	**32**	**11**
5	Mysteriöses Silicium	**60**	**12**
6	Festkörperchemie von Übergangsmetallen	**45**	**13**
7	Aromatizität jenseits von Benzen	**36**	**13**
8	Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität	**26**	**11**
9	Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen	**23**	**10**
		Gesamt	**100**

Formeln und Konstanten

Konstanten

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementarladung	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Masse eines Elektrons	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Elektrische Feldkonstante (Dielektrizitätskonstante des Vakuums)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Avogadro-Konstante	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmann-Konstante	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Faraday-Konstante	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Universelle Gaskonstante	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Atomare Masseneinheit	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Standarddruck	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Atmosphärendruck	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Celsius-Temperatur	$0\ ^\circ\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Ångström	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Picometer	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elektronenvolt	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Parts per Million	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Parts per Billion	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Parts per Trillion	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
Pi	$\pi = 3.141592653589793$
Eulersche Zahl (Basis des natürlichen Logarithmus)	$e = 2.718281828459045$

G0-4

AUT German (Austria)

Formelsammlung

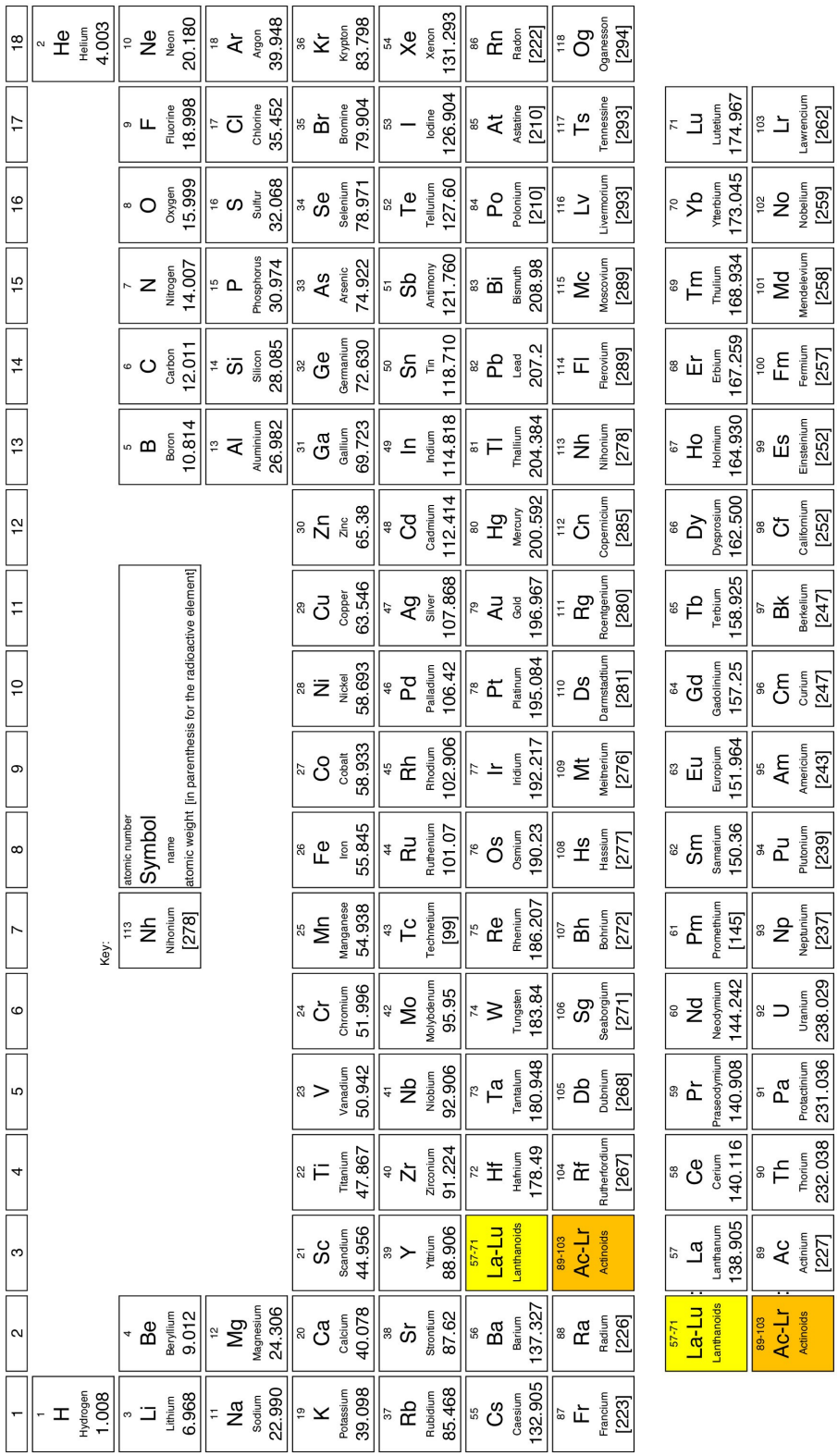
Ideales Gasgesetz	$PV = nRT$, wobei P den Druck, V das Volumen, n die Stoffmenge und T die absolute Temperatur des idealen Gases beschreiben.
Coulombsches Gesetz	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, wobei F die elektrostatische Kraft, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ die Coulomb-Konstante, q_1 und q_2 die Beträge der jeweiligen Ladungen und r den Abstand zwischen den Ladungen beschreiben.
Erster Hauptsatz der Thermodynamik	$\Delta U = q + w$, wobei ΔU die Änderung der Inneren Energie, q die übertragene Wärme und w die verrichtete Arbeit beschreiben.
Enthalpie H	$H = U + PV$
Entropie nach Boltzmann	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, wobei W die Zahl der Mikrozustände beschreibt.
Entropieänderung ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, wobei q_rev die reversibel übertragene Wärme bezeichnet.
Gibbs-Energie G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, wobei K die Gleichgewichtskonstante, z die Zahl übertragener Elektronen und E° das Standardelektrodenpotential beschreiben.
Reaktionsquotient Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Für eine Reaktion $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, wobei [A] die Konzentration von Spezies A beschreibt.

Wärmeübertragung Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, wobei c_{m} die temperaturunabhängige molare Wärmekapazität beschreibt.
Nernst-Gleichung für Redoxreaktionen	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, wobei C_{ox} die Konzentration(en) der oxidierten und C_{red} die Konzentration(en) der reduzierten Spezies beschreiben.
Arrhenius-Gleichung	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, wobei k die Geschwindigkeitskonstante, A einen prä-exponentiellen Faktor sowie E_a die Aktivierungsenergie bezeichnen. $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beersches Gesetz	$A = \varepsilon l c$, wobei A die Absorbanz, ε den molaren Extinktionskoeffizienten, l die Schichtdicke und c die Konzentration des Analyten in Lösung beschreiben.
Henderson–Hasselbalch-Gleichung	Für ein Protolysegleichgewicht $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+ + \mathrm{A}^-$, bei dem die Gleichgewichtskonstante als K_{a} gegeben ist, berechnet sich der *pH*-Wert als: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energie eines Photons	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, wobei ν die Frequenz und λ die Wellenlänge des Lichts beschreibt.
Geometrische Reihe	Wenn $x \neq 1$, dann gilt für die Summe der Potenzen einer Zahl x $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Näherungsgleichung	Für kleine Werte von x (also für $x \ll 1$) gilt näherungsweise: $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

G0-6

AUT German (Austria)

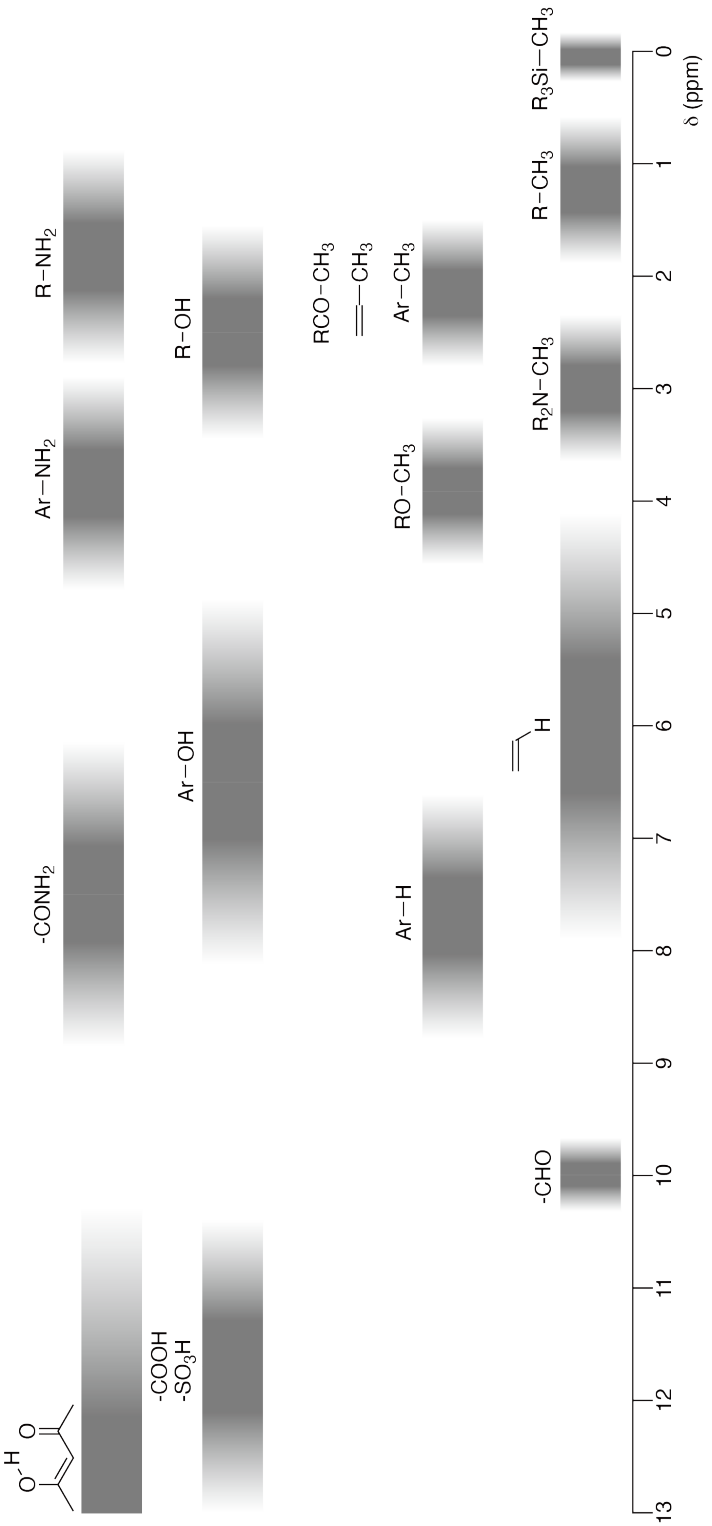
Periodensystem der Elemente



G0-7

AUT German (Austria)

Chemische Verschiebungen im ^{1}H-NMR



G0-8

AUT German (Austria)

Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ bei Substitution mit einer Alkylgruppe: *ca.* +0.4 ppm

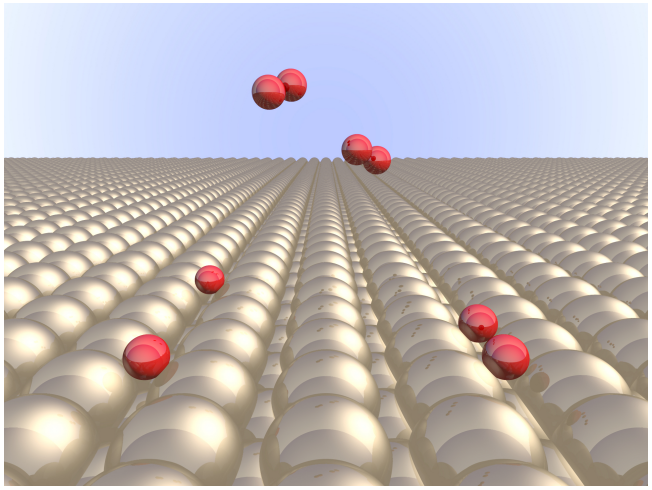
AUT-3 C-1 C
Paul Dorfer

IChO
Problem 1
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Wasserstoff an einer Metalloberfläche

11 % des Wettbewerbs							
Frage	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Gesamt**
Punkte	6	4	5	3	3	3	**24**
erreicht							



Von fossilen Brennstoffen unabhängiger Wasserstoff kann ein Energieträger der Zukunft sein. Hier wird der Vorgang der Wasserstoffspeicherung in einem Metall betrachtet, der zur Technologie des Wasserstofftransports und der Wasserstoffspeicherung gehört.

Teil A

Da Wasserstoff bei der Absorption in das Innere eines Metalls durch dessen Oberfläche treten muss, betrachten wir zuerst den Prozess der Adsorption an eben dieser Oberfläche $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, wobei wir den Zustand des Wasserstoffs als gasförmig (g) oder adsorbiert (ad) bezeichnen. Wasserstoffmoleküle (H_2) dissoziieren beim Erreichen der Metalloberfläche (M) und werden als H-Atome adsorbiert (Abb. 1).

Die potentielle Energie von H_2 wird hier durch zwei Variablen ausgedrückt: Den Bindungsabstand *d* und die Höhe *z* gemessen von den Oberflächenatomen. Es wird angenommen, dass die Bindungsachse der beiden H-Atome parallel zur Oberfläche verläuft und dass der Massenschwerpunkt stets auf der vertikalen gestrichelten Linie in Abb. 1 liegt.

Abb. 2 zeigt in einer Konturliniendarstellung die potentielle Energie des Dissoziationsvorgangs an der Oberfläche. Die Zahlen geben die potentielle Energie in kJ/mol H_2 an. Durchgezogene Linien haben einen Abstand von 20 kJ mol^{-1}, gestrichelte einen von 100 kJ mol^{-1}, der Abstand zwischen durchgezogen und gestrichelt ist 80 kJ mol^{-1}. Die Nullpunkts-Schwingungsenergie wird vernachlässigt.

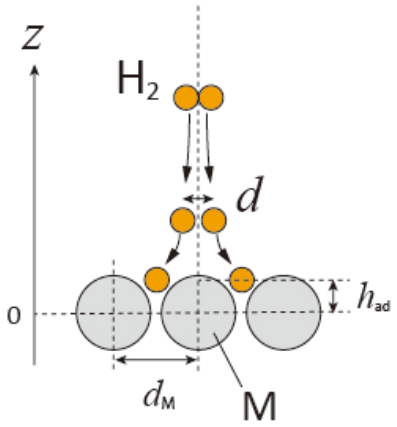


Abb. 1: Definition der Variablen - nicht maßstäblich.

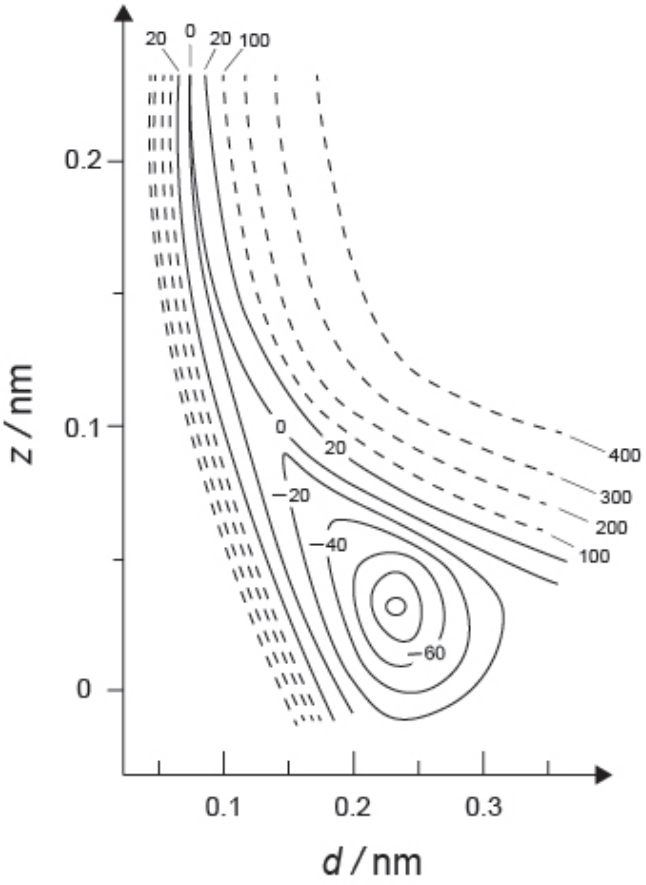


Abb. 2

A.1 **<u>Wählen</u>** Sie für jeden der folgenden Abstände (i) - (iii) den nächstgelegenen Wert aus der Liste A-G. 6pt

(i) Den Bindungsabstand im gasförmigen H_2 Molekül.
(ii) Den Abstand zwischen benachbarten Metallatomem (d_M in Abb. 1)
(iii) Den Abstand adsorbierter H-Atome von der Oberfläche (h_{ad} in Abb. 1)

A. 0.03 nm	B. 0.07 nm	C. 0.11 nm	D. 0.15 nm
E. 0.19 nm	F. 0.23 nm	G. 0.27 nm	

A.2 **<u>Wählen</u>** Sie für jede der folgenden Energien (i), (ii) den nächstgelegenen Wert aus der Liste A-H. 4pt

(i) Die Energie zum Spalten von gasförmigem H_2 in gasförmiges H
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) Die Energie, die bei der Adsorption von gasförmigem H_2 frei wird [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

A. 20 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 kJ mol^{-1}

Teil B

Die adsorbierten H-Atome werden entweder in das Innere absorbiert oder rekombinieren und desorbieren wieder in die Gasphase, wie in Reaktionen (1a) und (1b) gezeigt. H(ab) bezeichnet ein in das Innere absorbiertes H-Atom

$$\mathrm{H_2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{2H(ad)} \tag{1a}$$

$$\mathrm{H(ad)} \xrightarrow{k_3} \mathrm{H(ab)} \tag{1b}$$

Für eine Adsorptionsstelle an der Oberfläche sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für Adsorption $r_1[\mathrm{s}^{-1}]$, Desorption $r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ und Absorption $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$. Sie werden foldendermaßen ausgedrückt:

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

darin sind $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ und $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und $P_{\mathrm{H_2}}$ der Druck von H_2. Für die Oberflächenplätze (Adsorptionsstellen) gibt θ ($0 \leq \theta \leq 1$) den Bruchteil der von H besetzten Plätzen an. Es wird angenommen, dass Adsorption und Desorption schnell sind gegenüber der Absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$) und dass θ konstant bleibt.

B.1 r_3 kann ausgedrückt werden als: 5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\dfrac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

Drücken Sie C durch k_1 und k_2 aus.

Q1-5

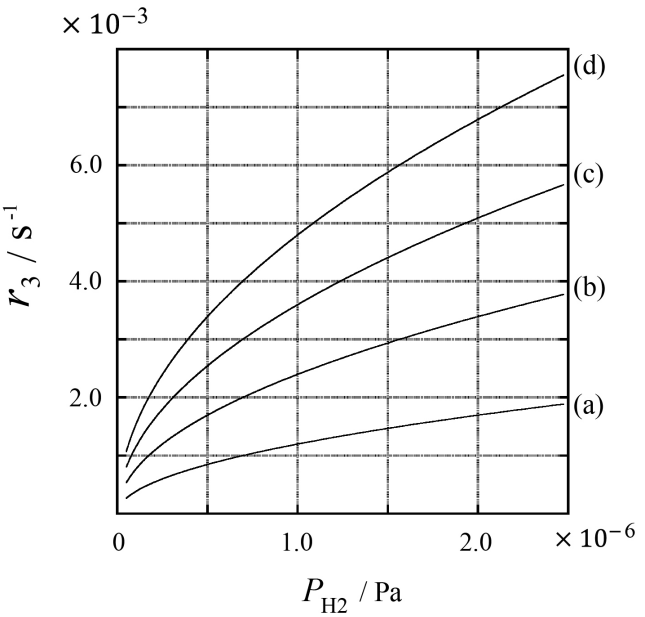
AUT German (Austria)

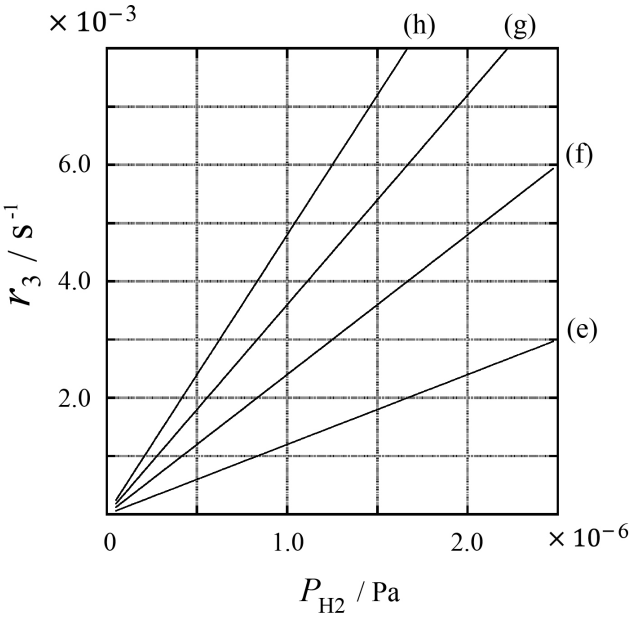
Eine Metallprobe mit einer Oberfläche $S = 1.0 \times 10^{-3}\,\text{m}^2$ wurde in einen Behälter (1L = $1.0 \times 10^{-3}\,\text{m}^3$) mit H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2\,\text{Pa}$) gegeben. Die Dichte der Oberflächenplätze für die H-Adsorption betrug $N = 1.3 \times 10^{18}\,\text{m}^{-2}$. Die Oberflächentemperatur wurde bei $T = 400\,\text{K}$ gehalten. Mit fortschreitender Reaktion (1) nahm P_{H_2} mit der konstanten Rate $v = 4.0 \times 10^{-4}\,\text{Pa s}^{-1}$ ab. Betrachten Sie H_2 als ideales Gas und das Volumen der Metallprobe als vernachlässigbar.

B.2 **Berechnen** Sie die Menge $A\,[\text{mol s}^{-1}\,\text{m}^{-2}]$ der pro Flächen- und Zeiteinheit absorbierten H-Atome. 3pt

B.3 Bei $T = 400\,\text{K}$ beträgt $C\ 1.0 \times 10^2\,\text{Pa}^{-1}$. **Berechnen** Sie k_3 bei 400 K. Wenn Sie bei **B.2** keine Antwort erhalten haben, rechnen Sie mit $A = 3.6 \times 10^{-7}\,\text{mol s}^{-1}\,\text{m}^{-2}$. 3pt

B.4 Bei einer anderen Temperatur T seien $C = 2.5 \times 10^3\,\text{Pa}^{-1}$ und $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}\,\text{s}^{-1}$ gegeben. **Wählen** Sie aus (a) bis (h) die Kurve **aus**, die r_3 als Funktion von P_{H_2} bei dieser Temperatur korrekt darstellt. 3pt





Wasserstoff an einer Metalloberfläche

Teil A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Teil B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ $\mathrm{mol\ s^{-1}\ m^{-2}}$

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

AUT-3 C-2 C
Paul Dorfer

IChO
Problem 2
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Eine Isotopen-Zeitkapsel

11 % des Wettbewerbs					
Frage	A.1	A.2	A.3	A.4	**Total**
Punkte	8	8	10	9	**35**
erreicht					



Moleküle, die sich nur in der Isotopenzusammensetzung unterscheiden, wie z. B. CH_4 und CH_3D, werden als Isotopologe bezeichnet. Es wird davon ausgegangen, dass Isotopologe dieselben chemischen Eigenschaften haben. In der Natur gibt es jedoch einen feinen Unterschied.

Gehen Sie davon aus, dass sich alle in dieser Aufgabe behandelten Stoffe in der Gasphase befinden.

Betrachten wir folgendes Gleichgewicht:

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[{}^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[{}^{12}C^{16}O_2][{}^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

Die Entropie S nimmt mit der Anzahl W der möglichen Mikrozustände eines Systems zu:

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

Für $^{12}C^{16}O_2$ und $^{12}C^{18}O_2$ ist $W = 1$. Hingegen ist $W = 2$ für ein Molekül $^{12}C^{16}O^{18}O$, denn hier sind die O-Atome unterscheidbar. Da auf der rechten Seite des Gleichgewichts (1) zwei Moleküle $^{12}C^{16}O^{18}O$ stehen, ist $W = 2^2 = 4$.

A.1 Die Enthalpieänderung ΔH für Gleichung (3) ist bei jeder Temperatur positiv. 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \quad (3)$$

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten K, für Gl. (3) bei sehr niedrigen (denken Sie $T \to 0$) und sehr hohen (denken Sie $T \to +\infty$) Temperaturen. Nehmen Sie an, dass die Reaktion bei diesen Temperaturen unverändert bleibt und dass ΔH bei hohen Temperaturen zu einem konstanten Wert strebt.

Δ*H* der folgenden Reaktion kann durch Molekülschwingungen erklärt werden.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \quad (4)$$

Bei T = 0 K ist die Schwingungsenergie eines zweiatomigen Moleküls mit der Schwingungsfrequenz ν [s^{-1}] gegeben durch:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Dabei ist *k* die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse. Mit den Atommassen m_1 und m_2 der beteiligten Atome ist diese gegeben als:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

A.2 Die H_2-Schwingung tritt bei der Wellenzahl 4161.0 cm^{-1}auf. . **Berechnen** Sie für folgende Reaktion ΔH bei T = 0 K in J mol^{-1}. 8pt

$$2HD \to H_2 + D_2 \quad (8)$$

Nehmen Sie an, dass...

- nur die Schwingungsenergien zu ΔH beitragen.
- der Wert von k für H_2, HD, und D_2 derselbe ist.
- die Masse von H 1 Da und die von D 2 Da beträgt.

Die Stoffmengenverhältnisse von H_2, HD, und D_2 im Gleichgewicht hängen von der Temperatur ab. Wir definieren Δ_{D_2} als relative Stoffmengenänderung von D_2.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

Dabei ist R_{D_2} das Verhältnis $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ in der Probe und $R^*_{D_2}$ das Verhältnis $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ bei $T \to +\infty$. Beachten Sie, dass bei $T \to +\infty$ die Verteilung der Isotope völlig zufällig wird.

A.3 **Berechnen** Sie Δ_{D_2} mit der natürlichen Häufigkeit von D, wenn sich der Isotopenaustausch bei einer Temperatur im Gleichgewicht befindet, bei der K in Gleichung (4) den Wert 0.300 annimmt. Gehen Sie vom natürlichen Häufigkeitsverhältnis aus - D: 1.5576×10^{-4} und H: $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$. 10pt

Im Allgemeinen steigt das Stoffmengenverhältnis eines doppelt substituierten Isotopologen mit zwei schweren Isotopen in einem Molekül mit abnehmender Temperatur.

Betrachten wir das Stoffmengenverhältnis von zwei CO_2-Molekülen mit Molmassen 44 und 47, die wir im Folgenden als $CO_2[44]$ und $CO_2[47]$ bezeichnen. Δ_{47} wird definiert als:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R^*_{47}} - 1 \tag{10}$$

R_{47} steht für $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ in der Probe und R^*_{47} für $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ bei $T \to +\infty$.

Die natürlichen Häufigkeiten von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen sind unten angegeben. Ignorieren Sie alle Isotope, die nicht hier aufscheinen.

	^{12}C	^{13}C
natürliche Häufigkeit	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
natürliche Häufigkeit	0.997621	0.0003790	0.0020000

Die Temperaturabhängigkeit von Δ_{47} ist durch folgenden Ausdruck gegeben, in den die absolute Temperatur *T* in K eingeht.

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \tag{11}$$

A.4 In fossilem Plankton auf antarktischem Meeresboden wurde R_{47}= 4.50865×10^{-5} gefunden. **Ermitteln** Sie unter Verwendung dieses R_{47} die Temperatur. Sie wird interpretiert als Lufttemperatur, die zu Lebzeiten des Planktons geherrscht hat. Berücksichtigen Sie für Ihre Berechnungen nur das häufigste Isotopologe von $CO_2[47]$. 9pt

Eine Isotopen-Zeitkapsel

A.1 (8 pt)

$T \to 0 : K =$ _____ , $T \to +\infty : K =$ _____

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J mol^{-1}

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

AUT-3 C-3 C
Paul Dorfer

IChO
Problem 3
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Lambert-Beersches Gesetz?

8 % des Wettbewerbs				
Frage	A.1	B.1	B.2	**Gesamt**
Punkte	10	6	6	**22**
erreicht				

In dieser Aufgabe sollen die Absorption der Küvette und des Lösungsmittels vernachlässigt werden. Die Temperaturen aller Lösungen und Gase werden bei 25 °C konstant gehalten.

Teil A

Aus HA und NaA wurde eine wässrige Lösung **X** bereitet. Die Konzentrationen von $[A^-]$, [HA], und $[H^+]$ in der Lösung **X** sind 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, bzw. 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, die durch das folgende Säure-Base-Gleichgewicht gegeben sind:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

In Teil A ist die optische Weglänge l. Die Änderung der Dichte durch Verdünnung wird hier vernachlässigt. Nehmen Sie an, dass keine Reaktionen außer (1) stattfinden.

A.1 Die Absorbanz von **X** bei der Wellenlänge λ_1 betrug A_1. Die Lösung **X** wurde dann mit Salzsäure (*pH* = 2.500) auf das Doppelte ihres ursprünglichen Volumens verdünnt. Nach Verdünnung betrug die Absorbanz bei λ_1 immer noch A_1. **Bestimmen** Sie das Verhältnis $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, wobei ε_{HA} und ε_{A^-} die Absorptionskoeffizienten von HA bzw. A^- bei λ_1 sind. 10pt

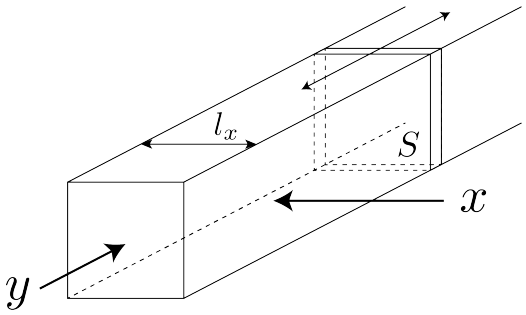
Teil B

Wir betrachten folgendes Gasgleichgewicht:

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

Reines Gas D mit dem Druck P wird in einen transparenten quaderförmigen Behälter mit einer beweglichen Wand mit der Querschnittsfläche S (vgl. Abbildung unten) gefüllt. Der Druck wird bei P gehalten und das Gleichgewicht stellt sich ein.

Die Absorbanz des Gases ist $A = \varepsilon(n/V)l$, wobei ε der Absorptionskoeffizient, n die Stoffmenge des Gases in Mol, V das Gasvolumen und l die Schichtdicke sind. Die Gasmischung kann als ideales Gas behandelt werden.



Benutzen Sie die folgenden Definitionen:

	Anfangszustand		Gleichgewichtszustand	
	D	M	D	M
Partialdruck	P	0	p_D	p_M
Stoffmenge in mol	n_0	0	n_D	n_M
Volumen	V_0		V	

B.1 Die Absorbanz des Gases bei λ_{B1}, gemessen in x-Richtung ($l = l_x$), betrug sowohl im Anfangs- als auch im Gleichgewichtszustand A_{B1}. **Bestimmen** Sie das Verhältnis $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ bei λ_{B1}, wobei ε_D und ε_M die Absorptionskoeffizienten von D bzw. M sind. 6pt

B.2 Die Absorbanz des Gases bei der Wellenlänge λ_{B2}, gemessen in y-Richtung, betrug sowohl im Anfangs- ($l = l_{y0}$) als auch im Gleichgewichtszustand ($l = l_y$) A_{B2}. **Bestimmen** Sie das Verhältnis $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ bei λ_{B2} . 6pt

Lambert-Beersches Gesetz?

Teil A

A.1 (10 pt)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

A.1 (cont.)

$\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-} =$ _____

Teil B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

AUT-3 C-4 C
Paul Dorfer

IChO
Problem 4
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Die Redoxchemie von Zink

11 % des Wettbewerbs							
Frage	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Gesamt**
Punkte	6	5	4	3	5	9	**32**
erreicht							



Zink wird schon lange in verschiedenen Legierungen für Messing und Stähle eingesetzt. Aus Industrieabwässern wird Zink durch Fällung abgetrennt, um diese zu entgiften. Der dabei erhaltene Niederschlag wird reduziert, um das metallische Zink wiederzuverwerten.

Teil A

Die für das Lösen von Zinkhydroxid $Zn(OH)_2(s)$ bei 25 °C relevanten Gleichgewichtskonstanten sind in den Gleichungen (1) bis (4) gegeben.

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

Die Löslichkeit S von Zink (die Konzentration von Zink in gesättigter wässriger Lösung) wird durch Gleichung (5) beschrieben.

$$S = [\mathrm{Zn^{2+}(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}] \tag{5}$$

A.1	**Berechnen** Sie den pH-Bereich, in dem - nach Einstellung der Gleichgewichte (1) bis (4) - $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ den größten Wert von $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ und $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$ hat.	6pt

A.2	Eine gesättigte Lösung von $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ mit pH = 7.00 wurde hergestellt und filtriert. Durch Zugabe von NaOH zum Filtrat wurde der pH auf 12.00 erhöht. **Berechnen** Sie den molaren Prozentsatz des Zinks, das bei der Erhöhung des pH-Werts von 7.00 auf 12.00 ausfällt. Vernachlässigen Sie dabei Volums- und Temperaturänderungen.	5pt

Teil B

Als nächstes wird das wiedergewonnene Zinkhydroxid nach Gl. (6) erhitzt, um Zinkoxid zu erhalten.

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s)} \rightarrow \mathrm{ZnO(s)} + \mathrm{H_2O(l)} \tag{6}$$

Das Zinkoxid wird dann mit Wasserstoff zu metallischem Zink reduziert (7):

$$\mathrm{ZnO(s)} + \mathrm{H_2(g)} \rightarrow \mathrm{Zn(s)} + \mathrm{H_2O(g)} \tag{7}$$

B.1	Damit Reaktion (7) bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bar stattfinden kann, muss der Partialdruck des entstehenden Wasserdampfs verringert werden. **Berechnen** Sie den maximalen Wasserdampfpartialdruck, bei dem Reaktion (7) bei 300 °C noch stattfinden kann. Die Bildungs-Gibbs-Energien von Zinkoxid und Wasserdampf bei 300 °C und 1 bar (für alle gasförmigen Spezies) sind $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.	4pt

Metallisches Zink wird als Anodenmaterial für Metall-Luft-Batterien verwendet. Die Elektrode besteht aus Zn und ZnO. Zur Erzeugung von Elektrizität wird folgende Redoxreaktion mit der elektromotorischen Kraft (EMK) E° bei 25 °C und einem Druck von 1 bar verwendet.

$$\mathrm{Zn(s)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{ZnO(s)} \qquad E^\circ = 1.65\,\mathrm{V} \tag{8}$$

B.2	Eine Zink-Luft-Batterie wurde mit 20 mA für 24 Stunden entladen. **Berechnen** Sie den Massenverlust der Anode dieser Batterie.	3pt



Auch in Japan gibt es Berge: Der Vulkan Fuji

B.3 Betrachten wir nun die Veränderung der EMK einer Zink-Luft-Batterie abhängig von äußeren Bedingungen. 5pt

Berechnen Sie die EMK am Gipfel des Fuji bei einer Temperatur von $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ (Februar) und einer Seehöhe von 3776 m. Der Luftdruck bei der Höhe $h\,[\mathrm{m}]$ und der Temperatur $T\,[^{\circ}\mathrm{C}]$ wird mit Formel (9) berechnet.

$$P\,[\mathrm{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \qquad (9)$$

Der Stoffmengenanteil von Sauerstoff in der Atmosphäre beträgt 21%. Die Gibbs-Energie von Reaktion (8) bei $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ und 1 bar beträgt $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(-38^{\circ}\mathrm{C}) = -3.26 \times 10^{2}\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

B.4 **Berechnen** Sie die Reaktions-Gibbs-Energie von Reaktion (6) bei $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Die Standardreduktionspotentiale $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ und $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ bei $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ und 1 bar sind in Gl. (10) und (11) gegeben. 9pt

$$\mathrm{Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn} \qquad E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0.77\,\mathrm{V} \qquad (10)$$

$$\mathrm{O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O} \qquad E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O}) = 1.23\,\mathrm{V} \qquad (11)$$

Die Redoxchemie von Zink

Teil A

A.1 (6 pt)

$<$ pH $<$ _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Teil B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

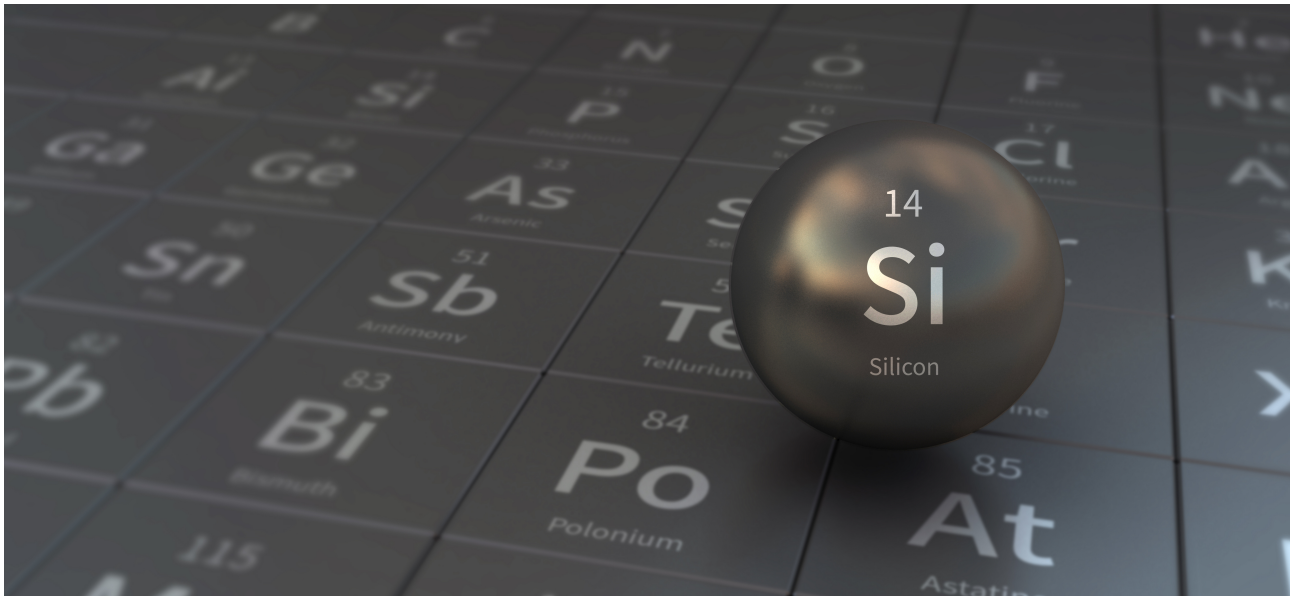
AUT-3 C-5 C
Paul Dorfer

IChO
Problem 5
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Mysteriöses Silizium

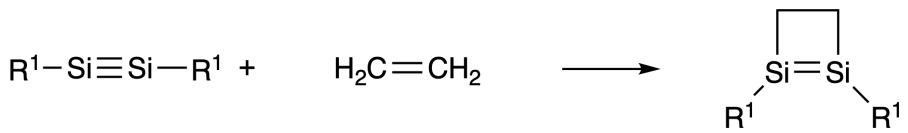
12 % des Wettbewerbs								
Frage	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Gesamt**
Punkte	9	7	6	10	5	15	8	**60**
erreicht								



Obwohl Silizium wie Kohlenstoff ebenfalls ein Element der Gruppe 14 ist, verhalten sie sich signifikant unterschiedlich.

Teil A

Im Gegensatz zu C-C-Dreifachbindungen sind Si-Si-Dreifachbindungen, geschrieben als $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: organischer Substituent), äußerst reaktiv. Beispielsweise reagiert es mit Ethen zu einem cyclischen Produkt, das einen viergliedrigen Ring enthält.

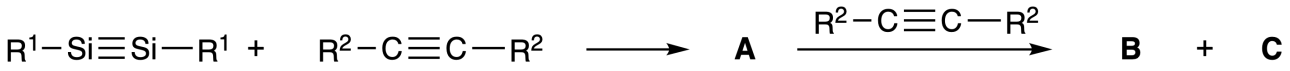


Bei der Reaktion von $R^1–Si \equiv Si–R^1$ mit einem Alkin ($R^2–C \equiv C–R^2$) entsteht die viergliedrige Cycloverbindung **A** als erstes Zwischenprodukt. Die Reaktion eines weiteren Moleküls von $R^2–C \equiv C–R^2$ mit **A** liefert die Isomere **B** und **C**. Sowohl **B** als auch **C** zeigen eine konjugierte cyclische Struktur ähnlich dem Benzen.

Q5-2

AUT German (Austria)

Diese Isomere sind als "Disilabenzene" bekannt, enthalten einen sechsgliedrigen Ring und können als $(R^1{-}Si)_2(R^2{-}C)_4$ geschrieben werden.



Die ^{13}C-NMR-Spektren der sechsgliedrigen Si_2C_4 Ringgerüste zeigen zwei Signale für **B** und ein Signal für **C**.

A.1	**Zeichnen** Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B** und **C** unter Verwendung der Symbole R^1, R^2, Si und C. Sie brauchen lediglich eine Resonanzstruktur zeigen.	9pt

A.2	**Berechnen** Sie die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) von Benzen und von **C** (für die Substituenten $R^1 = R^2 = H$) als positive Werte. Verwenden Sie dazu die Enthalpieänderungen der Hydrierungen verschiedener ungesättigter Verbindungen, welche in Abb. 1 gezeigt sind.	7pt

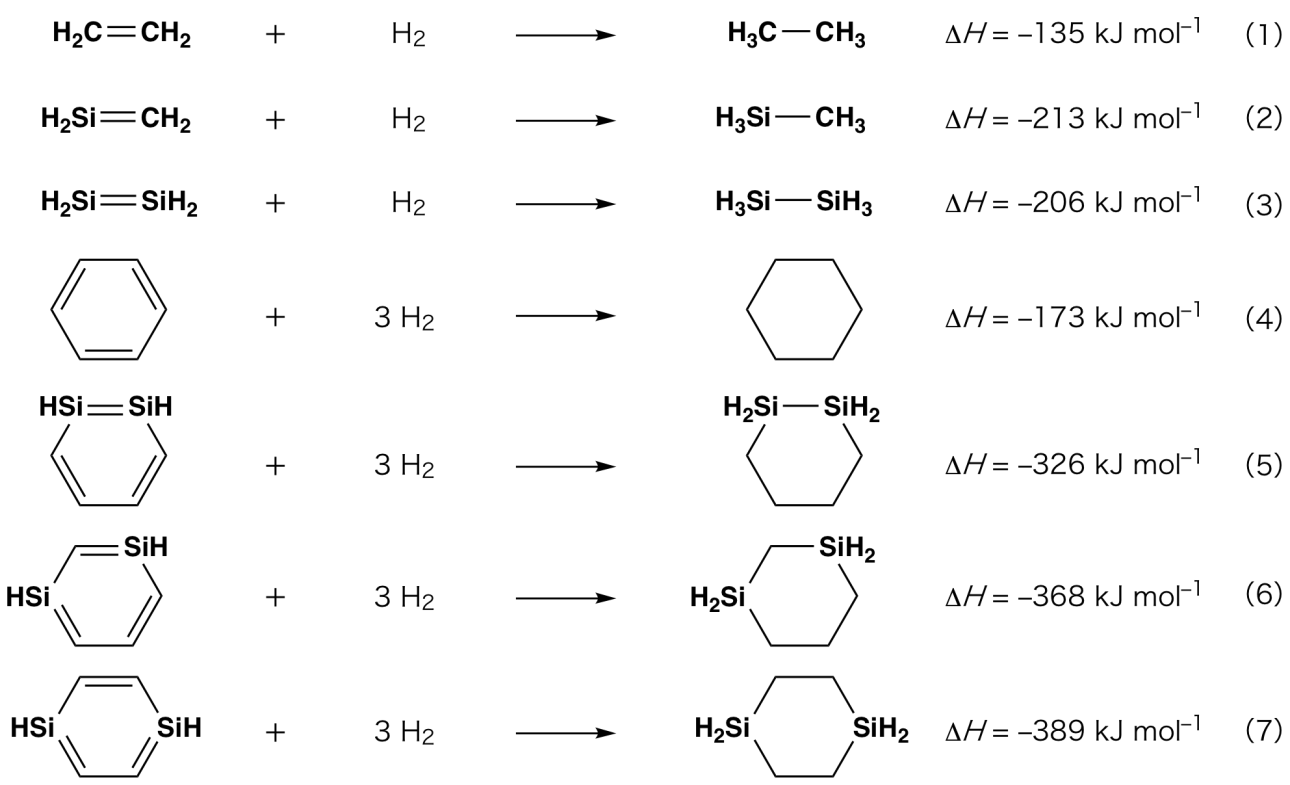


Abb. 1

Beim Erhitzen einer Xylenlösung von **C** isomerisiert diese zu einem Gleichgewichtsgemisch der Verbindungen **D** und **E**. Das molare Verhältnis ist **D** : **E** = 1 : 40.0 bei 50.0 ˚C und **D** : **E** = 1 : 20.0 bei 120.0 ˚C.

A.3 **Berechnen** Sie ΔH für die Reaktion von **D** zu **E**. Nehmen Sie an, dass ΔH nicht von der Temperatur abhängt. 6pt

Bei der Isomerisierung von **C** zu **D** und **E** werden π-Bindungen in σ-Bindungen umgewandelt, wobei keine vorhandenen σ-Bindungen gebrochen werden. Eine ^{13}C-NMR Analyse zeigte ein Signal für das Si_2C_4-Gerüst von **D** und zwei Signale für jenes von **E**. Das Gerüst von **D** enthält keine dreigliedrigen Ringe. Verbindung **E** enthält zwei dreigliedrige Ringe, welche sich eine gemeinsame Kante teilen.

A.4 **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **D** und **E** unter Verwendung der Symbole R^1, R^2, Si und C. 10pt

Teil B

Silizium kann mit elektronegativen Elementen wie Fluor hoch koordinierte Verbindungen (> vier Substituenten) eingehen. Da Metallfluoride häufig als Fluorierungsreagenzien verwendet werden, wirken auch hoch koordinierte Siliziumfluoride als Fluorierungsreagenzien.

Die Fluorierung von CCl_4 mittels Na_2SiF_6 wurde wie folgt durchgeführt.

- **Herstellung der Na_2SiF_6-Standardlösung:**

· Herstellung

Wässrige Lösung **F**: 0.855 g Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) werden in Wasser gelöst (Gesamtvolumen: 200 mL).

Wässrige Lösung **G**: 6.86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) werden in Wasser gelöst (Gesamtvolumen: 200 mL).

· Verfahren

Fällungstitration der Lösung **F** (50.0 mL) durch tropfenweise Zugabe von Lösung **G**. Xylenolorange, das an Ce^{3+} koordiniert, wird als Indikator verwendet. Nach Zugabe von 18.8 mL der Lösung **G** wird ein Farbumschlag von Gelb nach Magenta beobachtet. Der erzeugte Niederschlag ist eine binäre Verbindung, die Ce^{3+} enthält. $Si(OH)_4$ ist das einzige Produkt, welches Silizium enthält.

B.1 **Formulieren** Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von Na_2SiF_6 mit $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

- **Reaktion von CCl_4 mit Na_2SiF_6:**

(Materialverluste, z. B. durch Verdunstung sind im Folgenden vernachlässigbar.)

Na_2SiF_6(x [g]) wurde zusammen mit CCl_4 (500.0 g) in einem verschlossenen Druckreaktor auf 300 ˚C erhitzt. Nicht-umgesetztes Na_2SiF_6 und gebildetes NaCl wurden durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit CCl_4 auf ein Gesamtvolumen von 1.00 L verdünnt (Lösung **H)**. Die ^{29}Si- und ^{19}F-NMR-Spektren von Lösung **H** zeigten SiF_4 als einzige Siliziumverbindung. Im ^{19}F-NMR-Spektrum wurden neben dem Signal von SiF_4 weitere Signale beobachtet, welche den Verbindungen $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, and CF_4 zugeordnet werden konnten (*vgl.* Tabelle 1). Die Integrationsverhältnisse im ^{19}F-NMR-Spektrum sind proportional zur Anzahl der Fluorkerne.

Tabelle 1

^{19}F-NMR Daten	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integrationsverhältnisse	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 wird gemäß Gleichung 8 zu H_2SiF_6 hydrolisiert:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \quad (8)$$

Lösung **H** (10 mL) wurde zu einem Überschuss an Wasser gegeben, was zur vollständigen Hydrolyse von SiF_4 führte. Nach der Abtrennung wurde das bei der Hydrolyse in der wässrigen Lösung erzeugte H_2SiF_6 neutralisiert und vollständig in Na_2SiF_6 umgewandelt (wässrige Lösung **J**).

Der Niederschlag von nicht umgesetztem Na_2SiF_6 und NaCl, der im ersten Schritt durch Filtration entfernt wurde (unterstrichen), wurde vollständig in Wasser gelöst (wässrige Lösung **K**; 10.0 L).

Anschließend wurden weitere Fällungstitrationen mit Lösung **G** durchgeführt. Die Endpunkte der Titrationen mit **G** wurden wie folgt protokolliert:

·Für Lösung **J** (Gesamtmenge): 61.6 mL.

·Für 100 mL von Lösung **K**: 44.4 mL.

Es ist zu beachten, dass die Koexistenz von NaCl oder SiO_2 die Fällungstitration nicht beeinflusst.

B.2	**Berechnen** Sie die Masse des im Reaktionsgefäß produzierten NaCl (Information unterstrichen) und **berechnen** Sie die Masse (x [g]) des als Ausgangsmaterial verwendeten Na_2SiF_6 .	15pt

B.3	77.8% des als Ausgangsmaterial eingesetzten CCl_4 haben nicht reagiert. **Berechnen** Sie die Menge an gebildetem CF_3Cl.	8pt

Mysteriöses Silizium

Teil A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : _____ $kJ\,mol^{-1}$, **C** : _____ $kJ\,mol^{-1}$

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

Teil B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

AUT-3 C-6 C-1

AUT-3 C-6 C
Paul Dorfer

IChO
Problem 6
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q6-1

AUT German (Austria)

Festkörperchemie von Übergangsmetallen

13 % des Wettbewerbs											
Frage	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Gesamt**
Punkte	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
erreicht											



Vulkan auf der Insel Sakurajima

Teil A

Japan ist eines der Länder mit der größten Anzahl aktiver Vulkane weltweit. Wenn Silikat-Mineralien aus Magma kristallisieren, wird ein Teil der im Magma enthaltenen Übergangsmetall-Ionen (M^{n+}) in die Silikat-Mineralien eingebaut.

Die in dieser Aufgabe betrachteten Übergangsmetall-Ionen M^{n+} werden durch Oxid-Ionen (O^{2-}) koordiniert und liegen im Magma in einer vierfach-koordinierten tetraederischen Geometrie (T_d) vor, in den Silikatmineralien hingegen in einer sechsfach-koordinierten oktaedrischen (O_h). In beiden Fällen besitzten die Ionen high-spin-Elektronenkonfiguration.

Der Verteilungskoeffizient von M^{n+}zwischen Silikatmineralien und Magma, D, wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

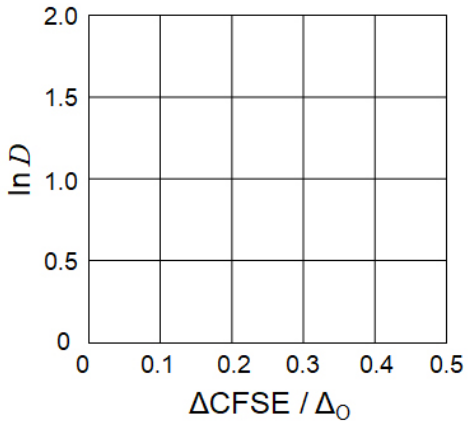
Dabei sind $[M]_s$ und $[M]_l$ die Konzentrationen von M^{n+} in Silikatminerailien (s) und Magma (l). Nachfolgende Tabelle zeigt beispielsweise die Werte von D von $Cr^{2+}$and Mn^{2+}.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Δ_O ist die Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale von M^{n+}, $CFSE^O$ ist die Kristallfeldstabilisierungsenergie in einem O_h-Feld. Δ_T und $CFSE^T$ sind die entsprechenden Größen in einem T_d-Feld.

A.1 **Berechnen** Sie $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ in Einheiten von Δ_O für Cr^{2+}, Mn^{2+} und Co^{2+}; Verwenden Sie dabei $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 Trägt man in einem kartesischen Koordinatensystem $\ln D$ gegen $\Delta CFSE / \Delta_O$ auf, ergibt sich ein linearer Zusammenhang. **Ermitteln** Sie D von Co^{2+}. 3pt



Metalloxide MO (M: Ca, Ti, V, Mn oder Co) kristallisieren in einem Kochsalz-Gitter wobei M^{n+} in einer O_h-Geometrie mit high-spin Elektronenkonfiguration vorliegt. Die Gitterenthalpie dieser Oxide wird großteils von Coulombwechselwirkungen (basierend auf Radius und Ladung der Ionen) sowie in kleinerem Maße von der CFSE der M^{n+} im O_h-Feld beeinflusst.

A.3 **Wählen** Sie einen passenden Satz an Gitterenthalpien [kJ mol^{-1}] aus den Zeilen (a) bis (f) aus. 3pt

	CaO	**TiO**	**VO**	**MnO**	**CoO**
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Q6-4

AUT German (Austria)

Teil B

Ein Mischoxid **A**, das La^{3+} und Cu^{2+} enthält, kristallisiert in einer tetragonalen Elementarzelle (Abb. 1). Bei den $[CuO_6]$-Oktaedern ist der Cu-O-Abstand entlang der *z*-Achse (l_z) länger als der entlang der *x*-Achse (l_x). Diese gegenüber dem regelmäßigen Oktaeder verzerrte Geometrie von $[CuO_6]$ hebt die Entartung der e_g-Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) auf.

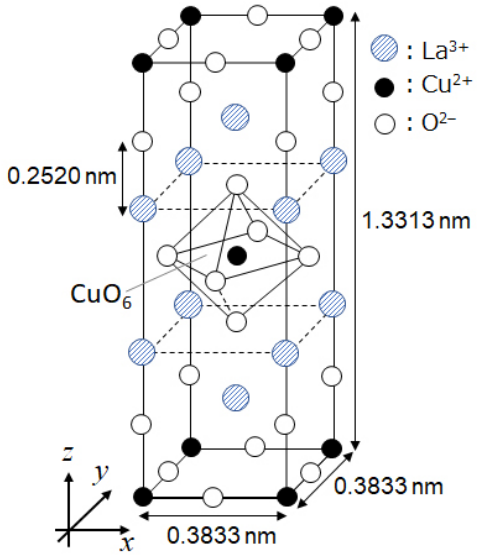


Abb. 1

A kann durch thermische Zersetzung (Pyrolyse) von Komplex **B** synthetisiert werden. Komplex **B** wird durch Mischen von Metallchloriden mit einer verdünnten, wässrigen Ammoniak-Lösung, die Quadratsäure $C_4H_2O_4$ (eine Disäure), enthält, gewonnen.

Bei Pyrolyse von **B** in trockener Luft tritt bis 200 °C ein Masseverlust von 29.1 % durch den Verlust von Kristallwasser auf. Anschließend erfolgt bis 700 °C Masseverlust durch die Freisetzung von CO_2. Der gesamte Masseverlust während der Herstellung von **A** aus **B** beträgt 63.6 %. Nur Wasser und CO_2 werden während der Pyrolyse freigesetzt.

B.1	**Geben** Sie die chemischen Formeln von **A** und **B** an.	6pt
B.2	**Berechnen** Sie l_x und l_z unter Verwendung von Abb. 1.	4pt
B.3	**Schreiben** Sie die Bezeichnungen ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) der in den verzerrten $[CuO_6]$-Oktaedern aufgespaltenen e_g-Orbitale der Cu^{2+}-Ionen in **A** (Abb. 1) zu (i) und (ii). **Tragen** Sie die Elektronenkonfiguration in die gepunktete Box am Antwortblatt ein.	4pt

A ist ein Isolator. Wenn ein La^{3+} durch ein Sr^{2+}substituiert wird, entsteht ein Defektelektron im Kristallgitter, welches Strom leiten kann. Deshalb besitzt Sr^{2+}-dotiertes **A** supraleitende Eigenschaften unterhalb von 38 K. Nach einer Substitutionsreaktion von **A** entstanden 2.05×10^{27} m^{-3} derartiger Defektelektronen.

B.4	**Berechnen** Sie den Prozentsatz der Sr^{2+}-Ionen, die anstelle von La^{3+} eingebaut wurden, basierend auf dem stöchiometrischen Verhältnis der Substitutionsreaktion. Beachten Sie, dass die Valenzen der ionischen Bestandteile und die Kristallstruktur durch die Substitutionsreaktion nicht verändert werden.	4pt

Teil C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ besteht aus vier $CH_3CO_2^-$-Ionen, die zwei Cu^{2+} -Ionen koordinieren (Abb. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ besitzt eine hohe strukturelle Symmetrie. Die zwei Achsen durch die Kohlenstoffatome der vier $CH_3CO_2^-$-Ionen und die Achse durch die beiden Cu^{2+}-Ionen liegen orthogonal aufeinander.

Wenn als Ligand statt $CH_3CO_2^-$ ein Dicarboxylat verwendet wird, wird ein sogenannter “Käfig-Komplex” gebildet. Der Käfig-Komplex $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ besteht aus dem planaren Dicarboxylat **L1** (Abb. 2B) und Cu^{2+} (Abb. 2C).

Der Winkel θ zwischen den Koordinationsrichtungen der beiden Carboxylate, in Abb. 2B durch Pfeile dargestellt, bestimmt die Struktur des Käfig-Komplexes. θ beträgt 0° für **L1**. (In Abb. 2 sind die Wasserstoffatome weggelassen.)

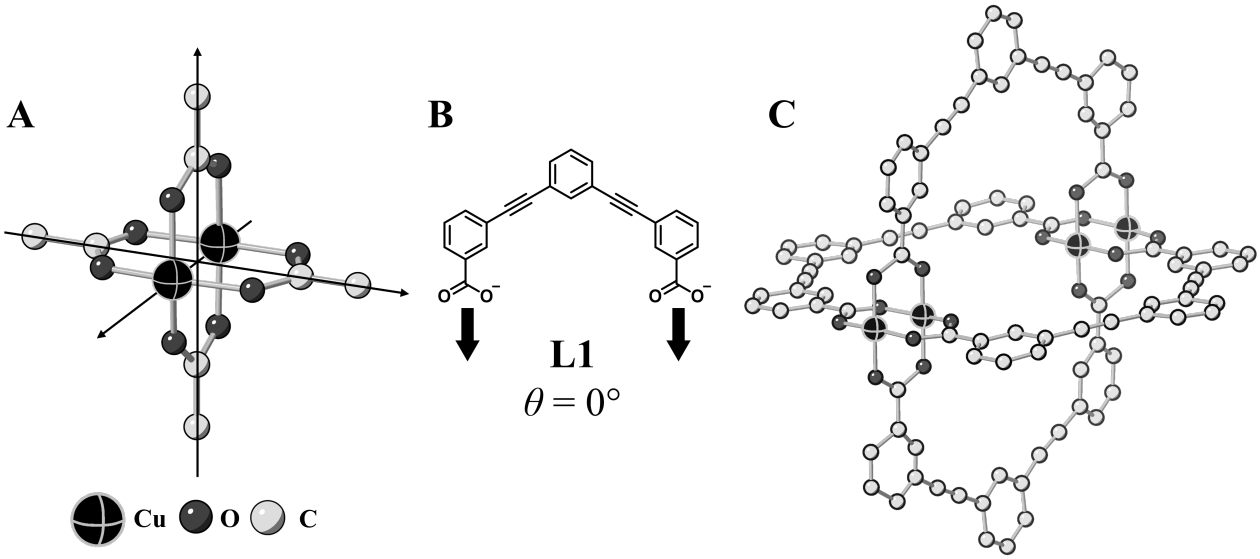
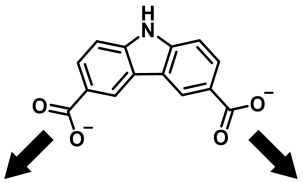


Abb. 2

Q6-6

AUT German (Austria)

C.1 Der Winkel θ des planaren Dicarboxylats **L2** (unten) beträgt 90°. Der aus **L2** und Cu^{2+}gebildete Käfigkomplex hat die Zusammensetzung $Cu_n(\mathbf{L2})_m$. **Geben** Sie die kleinste ganzzahlige Kombination von *n* und *m* an. Nehmen Sie an, dass nur die CO_2^--Gruppen von **L2** mit den Cu^{2+}-Ionen koordinieren. 5pt



L2

$\theta = 90°$

Q6-7

AUT German (Austria)

Der Zinkkomplex $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, enthält vier tetraedrische Zn^{2+}, sechs $CH_3CO_2^-$ und ein O^{2-} . Im $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, sitzt O^{2-} im Ursprung und die drei Achsen, die durch die Kohlenstoffatome der $CH_3CO_2^-$-Ionen verlaufen, liegen rechtwinkelig aufeinander (Abb. 3A).

Wenn *p*-Benzendicarboxylat (Abb. 3B, **L3**, θ = 180°) anstelle von $CH_3CO_2^-$ verwendet wird, sind die Zn^{2+} Cluster miteinander verbunden und bilden so einen kristallinen Feststoff (**X**), der als "poröses Koordinationspolymer" bezeichnet wird (Abb. 3C). **X** hat die Zusammensetzung $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ und eine kubische Kristallstruktur mit Nanoporen.

Eine solche Pore ist als Kugel in Abb. 3D dargestellt. Jeder tetraedrische Zn^{2+}- Cluster wird in Abb. 3C und 3D als dunkelgraues Polyeder dargestellt. In Abb. 3 werden keine Wasserstoffatome abgebildet.

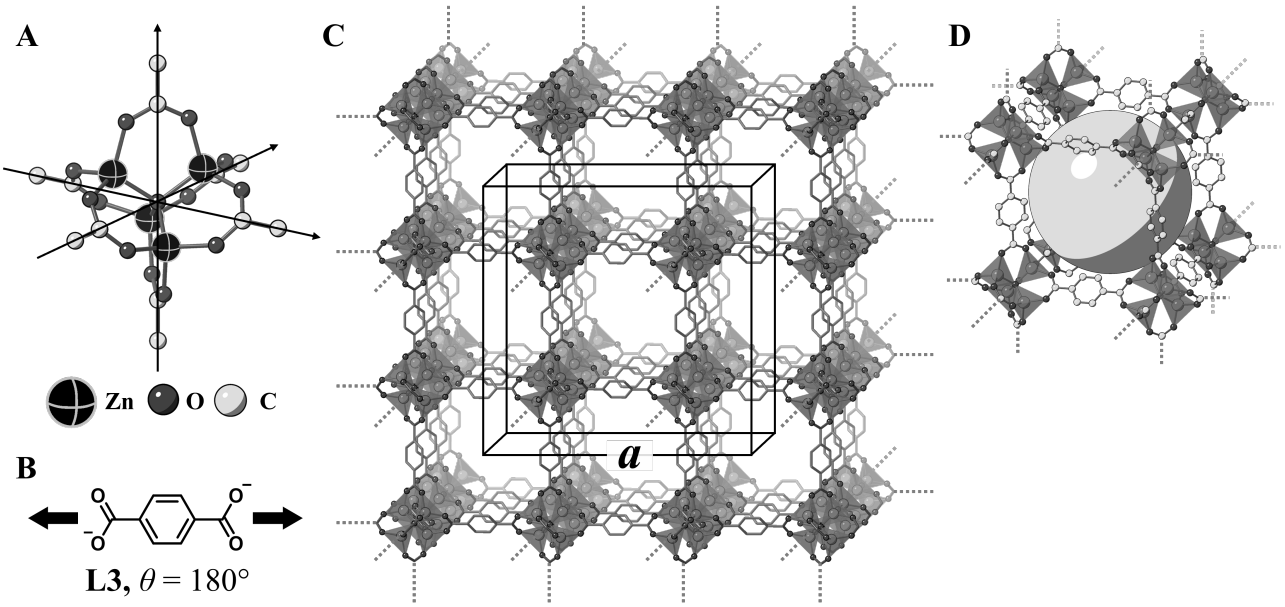


Abb. 3

C.2	**X** hat eine kubische Elementarzelle mit einer Kantenlänge a (Abb. 3C) und einer Dichte von 0.592 g cm^{-3}. **Berechnen** Sie a in [cm].	5pt

C.3	**X** enthält eine signifikante Zahl von Poren. 1 g von **X** kann bei 1 bar und 25 °C in den Poren 3.0×10^2 mL CO_2-Gas aufnehmen. **Berechnen** Sie die durchschnittliche Anzahl von CO_2-Molekülen pro Pore.	5pt

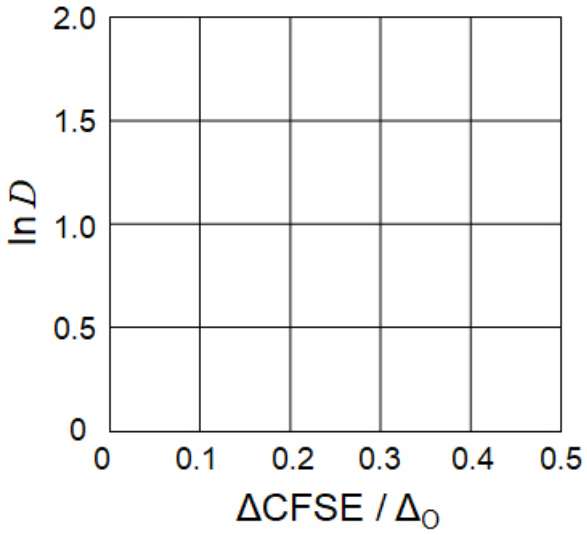
Festkörperchemie von Übergangsmetallen

Teil A

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_O, Mn^{2+} : _____ Δ_O , Co^{2+} : _____ Δ_O

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Teil B

B.1 (6 pt)

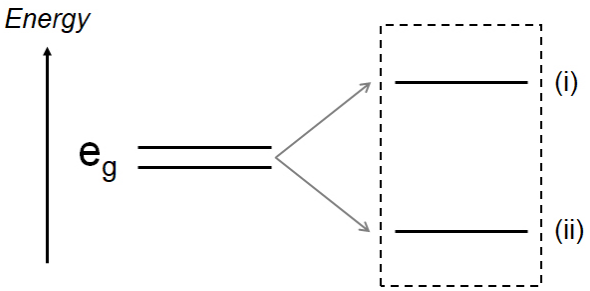
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ nm, $l_z =$ _____ nm

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Teil C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

Paul Dorfer

IChO
Problem 7
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Aromatizität jenseits von Benzen

13 % des Wettbewerbs					
Frage	A.1	A.2	A.3	B.1	**Gesamt**
Punkte	5	2	19	10	**36**
erreicht					

Prof. Nozoe (1902-1996) eröffnete das Gebiet der nicht-benzenoiden aromatischen Verbindungen, welche mittlerweile allgegenwärtig in der organischen Chemie sind.



Prof. Nozoe. Mit freundlicher Genehmigung der Tohoku Univ.

Teil A

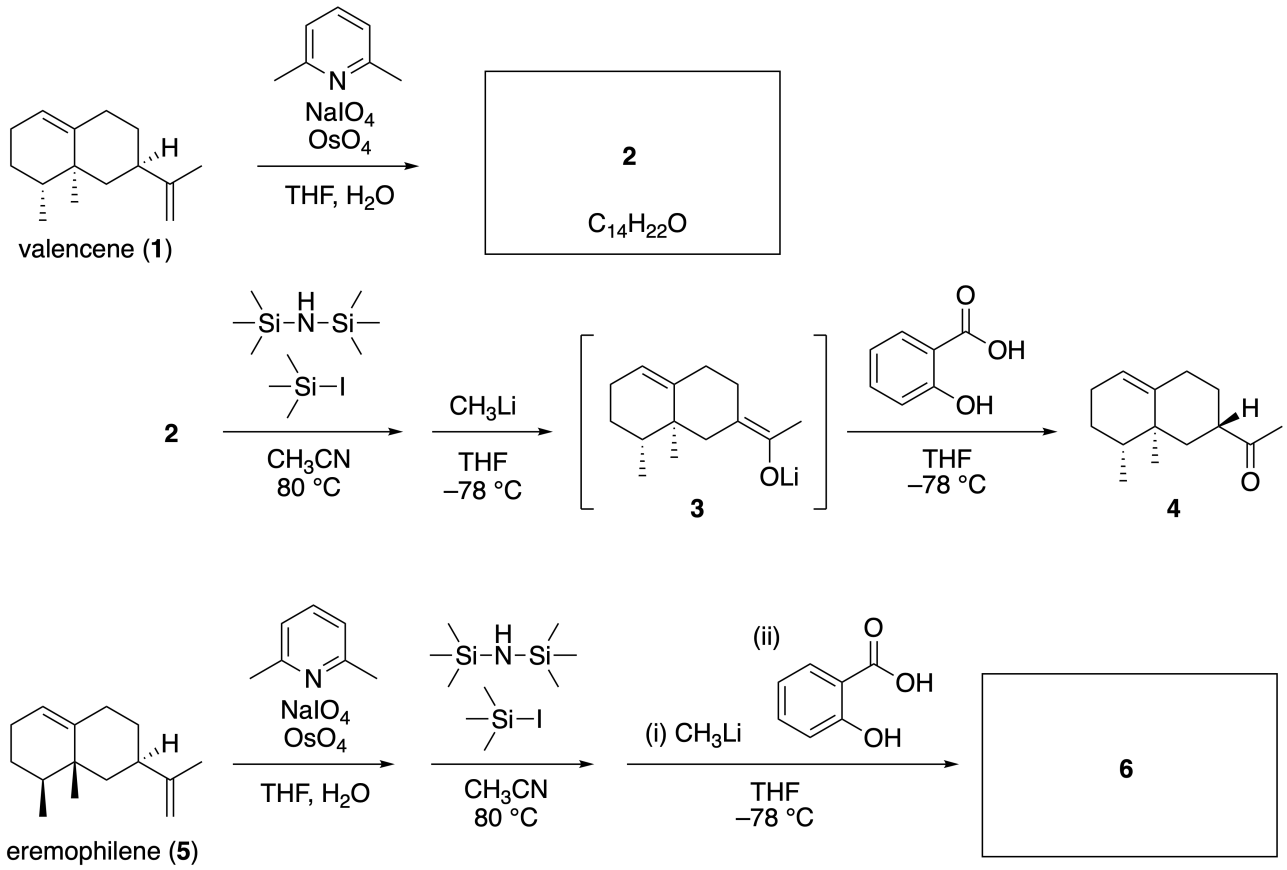
Lineariifolianon ist ein Naturprodukt mit einer einzigartigen Struktur und wurde von *Inula linariifoliaa* isoliert. Ausgehend von Valencen (**1**) ergibt eine einstufige Umsetzung Verbindung **2**. Anschließend liefert eine dreistufige Umsetzung über **3** das Keton **4**. Eremophilen (**5**) wird über dieselbe vierstufige Umwandlung in **6** umgewandelt.

Q7-2

AUT German (Austria)



Inula linariifolia



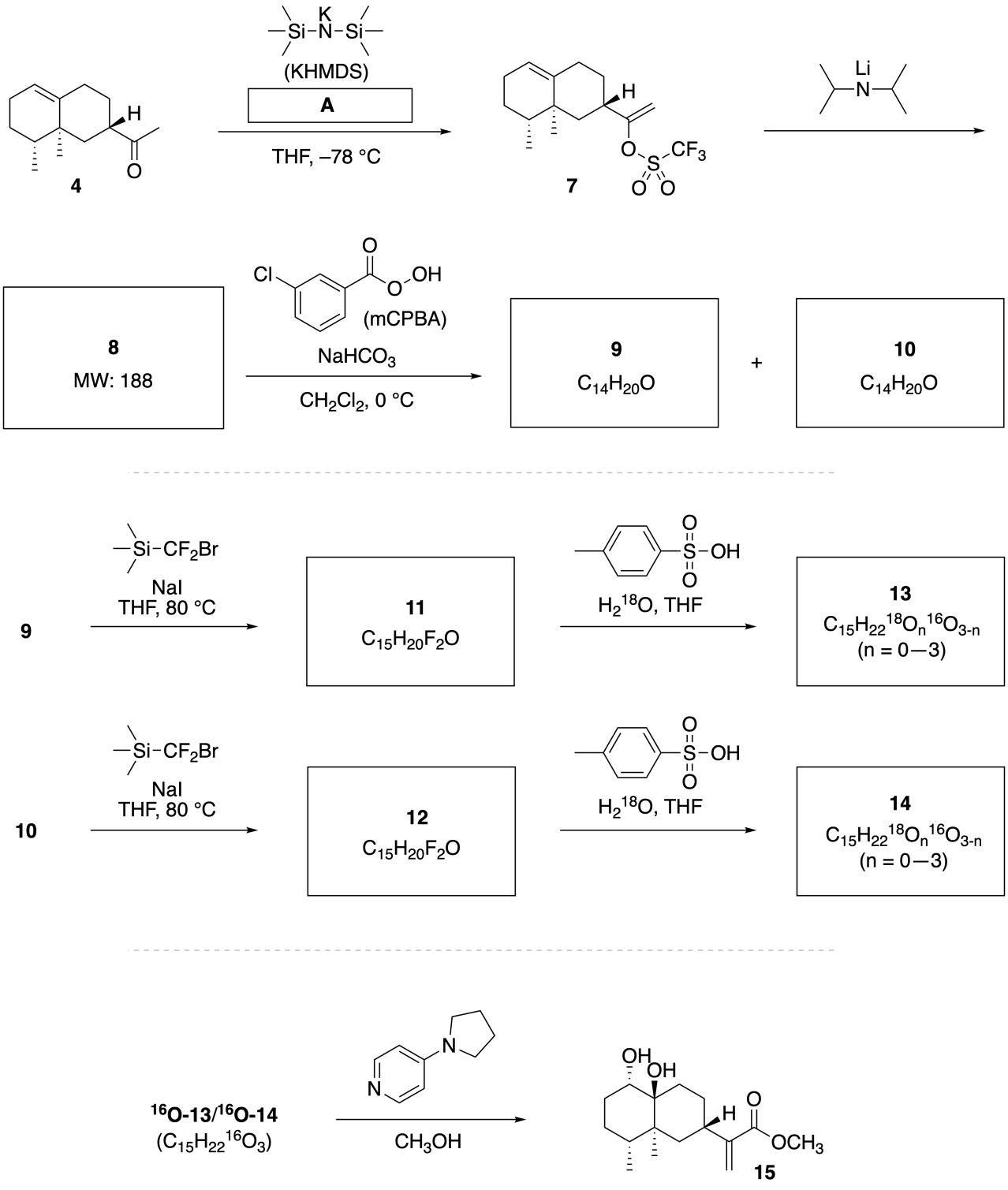
A.1 **<u>Zeichnen</u>** Sie die Strukturen der Verbindungen **2** und **6** und kennzeichnen Sie, wo nötig, die Stereochemie. 5pt

Anschließend wird Keton **4** in den Ester **15** umgewandelt. Verbindung **8** (Molekulargewicht: 188) behält alle Stereozentren der Verbindung **7**. Die Verbindungen **9** und **10** besitzen fünf Stereozentren und keine

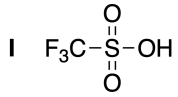
Q7-3

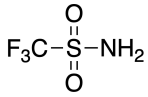
AUT German (Austria)

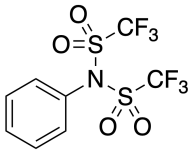
Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen. Nehmen Sie an, dass $H_2{}^{18}O$ anstelle von $H_2{}^{16}O$ für die Synthese der ^{18}O-markierten Linearifolianone **13** und **14,** ausgehend von **11** bzw. **12**,verwendet wird. Die Verbindungen **13** und **14** sind ^{18}O-markierte Isotopomere. Unter Vernachlässigung der Isotopenmarkierung liefern sowohl **13** als auch **14** das selbe Produkt **15** mit identischer Stereochemie.

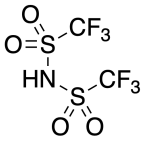


A.2 **<u>Wählen</u>** Sie die passende Struktur für **A**. 2pt

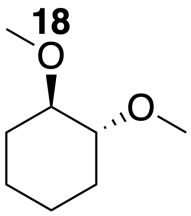
I 

II 

III 

IV 

A.3 **<u>Zeichnen</u>** Sie die Strukturen von **8**-**14** und kennzeichnen Sie, wo nötig, die Stereochemie. Kennzeichnen Sie auch die eingeführten ^{18}O -Atome für **13** und **14**, wie im Beispiel unten gezeigt. 19pt

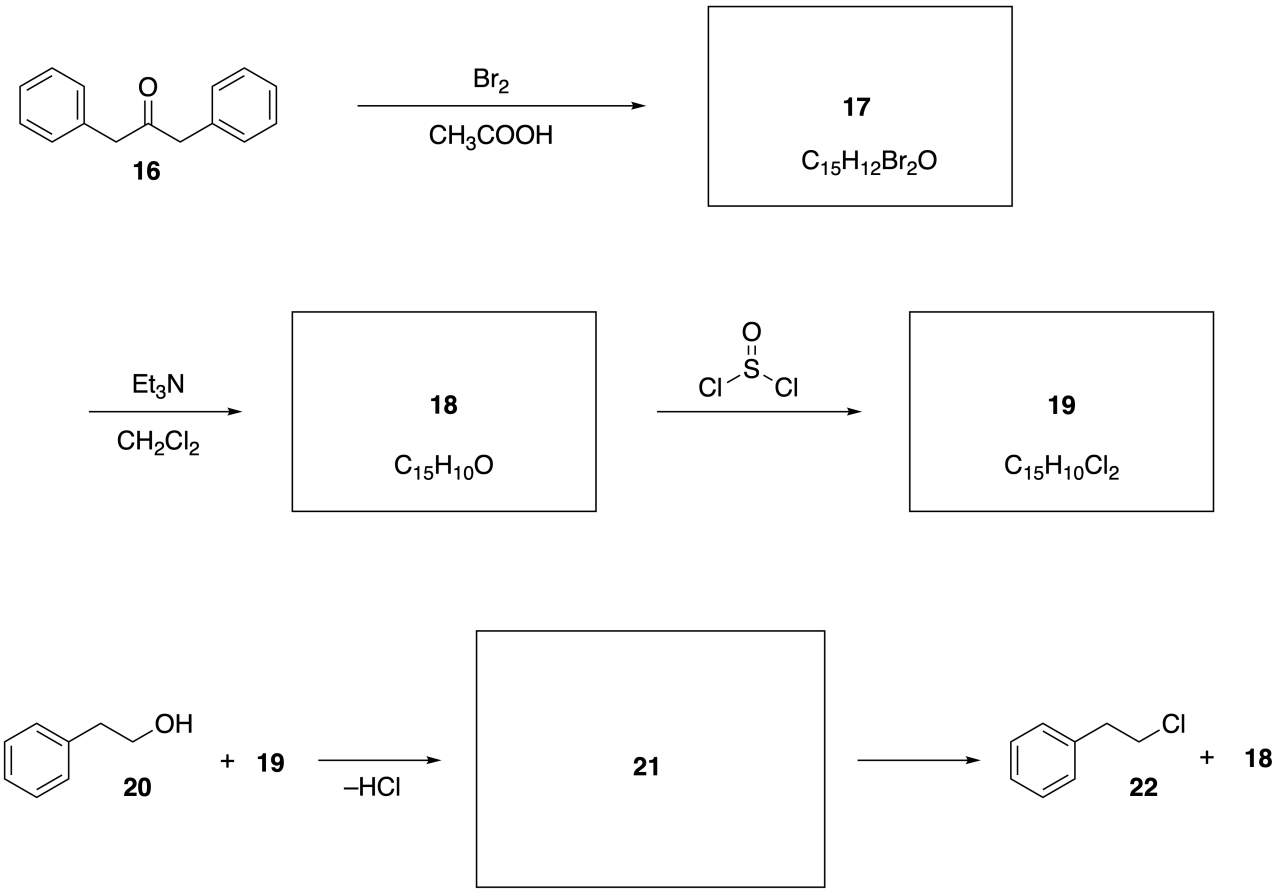


Q7-5

AUT German (Austria)

Teil B

Verbindung **19** wird, wie unten gezeigt, synthetisiert. In Bezug auf die nicht-benzenoide Aromatizität kann **19** als Aktivator für Alkohole verwendet werden. Verbindung **20** wird über das Ionenpaar-Zwischenprodukt **21** in **22** umgewandelt. Obwohl die Bildung von **21** mittels NMR beobachtet wurde, zersetzt sich **21** allmählich zu **18** und **22**.



^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1	**Zeichnen** Sie die Strukturen von **17**–**19** sowie von **21**. Kennzeichnung der Stereochemie ist nicht erforderlich.	10pt

Aromatizität jenseits von Benzen

Teil A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)	**6** (3 pt)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Teil B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)	**18** (2 pt)
19 (3 pt)	**21** (3 pt)

AUT-3 C-8 C
Paul Dorfer

IChO
Problem 8
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q8-1

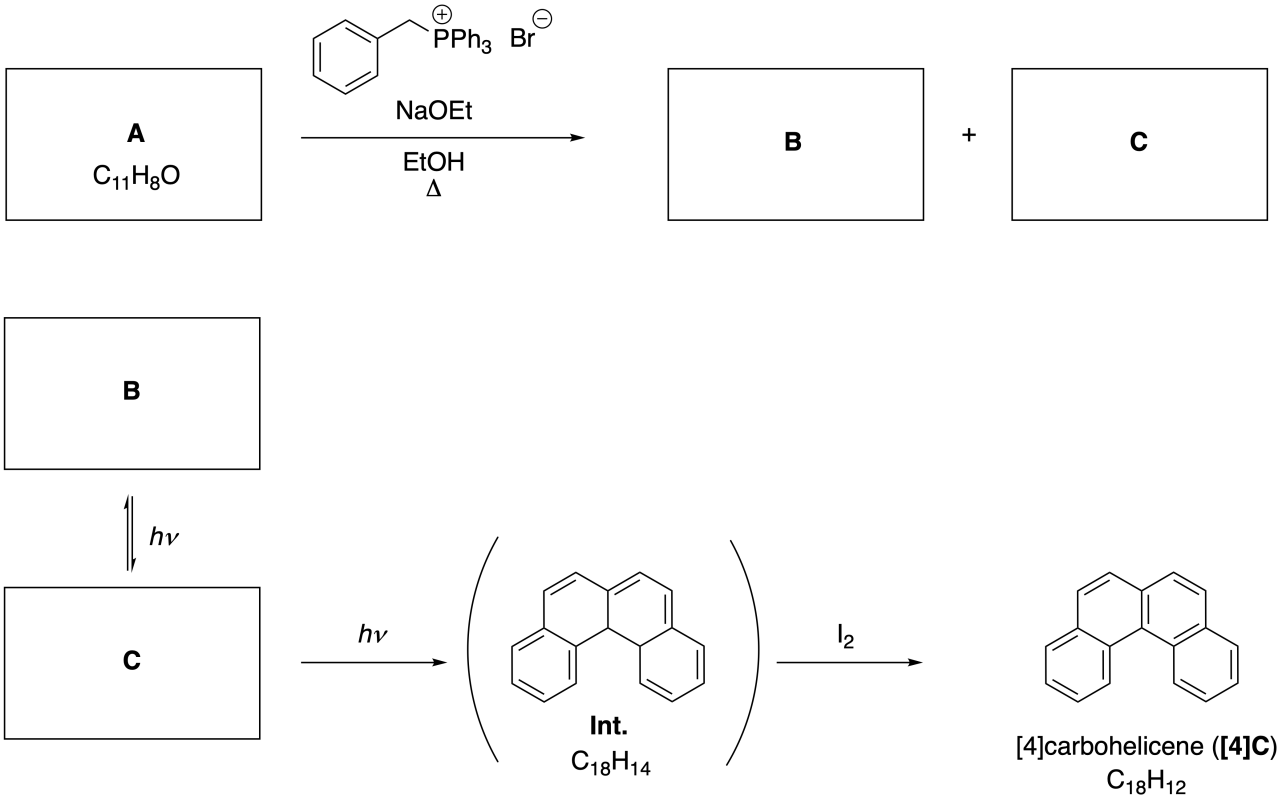
AUT German (Austria)

Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität

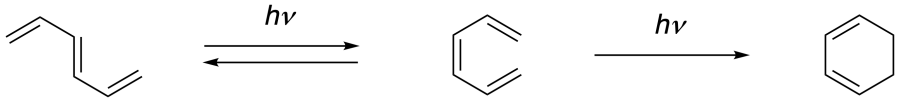
11 % des Wettbewerbs						
Frage	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Gesamt**
Punkte	9	3	7	3	4	**26**
erreicht						

Teil A

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit aufeinanderfolgenden ortho-Verbindungen werden als [n]Carbohelicene bezeichnet, wobei n für die Anzahl an Sechserringen steht (siehe unten). [4]Carbohelicen (**[4]C**) wird durch die unten gezeigte Photoreaktion über ein Intermediat (**Int.**) hergestellt. Dieses kann mit Iod oxidiert werden.



Die Photoreaktion verläuft analog zu folgendem Beispiel:



Hinweis: Zeichnen Sie aromatische π-Systeme in der gesamten Aufgabe 8 mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen (wie in den Beispielen von Carbohelicen gezeigt). Verwenden Sie keine Kreise für die Darstellung konjugierter π-Systeme.

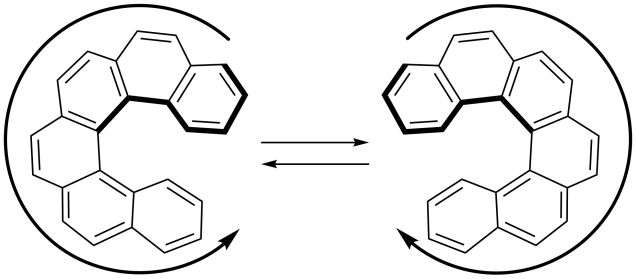
A.1	**Zeichnen** Sie die Strukturen von **A-C**. Stereoisomere sollen unterschieden werden.	9pt

A.2	Versuche, [5]Carbohelicen aus demselben Phosphoniumsalz und einem entsprechenden Edukt zu synthetisieren, ergaben nur kleine Mengen an [5]Carbohelicen. Stattdessen wurde Verbindung **D** mit einer um 2 Da geringeren Molekülmasse im Vergleich zu [5]Carbohelicen gebildet. Die ^{1}H-NMR-Verschiebungen von **D** sind unten angegeben. **Zeichnen** Sie die Struktur von **D**. [**D** (δ, ppm in CS_2, bei Raumtemperatur), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

Q8-3

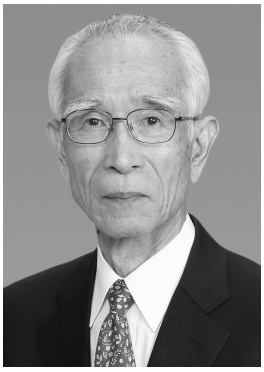
AUT German (Austria)

[5]- und größere [n]Carbohelicene zeigen helikale Chiralität, wobei die Umwandlung von einem Enantiomer zum anderen bei Raumtemperatur signifikant langsam abläuft. Die Chiralität der [n]Carbohelicene wird, wie in diesem Beispielen gezeigt, mit (M) oder (P) gekennzeichnet:



(*M*) (*P*)

Die Enantiomere von chiralen [n]Carbohelicenen mit $n > 4$ können mithilfe einer chiralen Säulenchromatographie getrennt werden. Dieses Verfahren wurde von Prof. Yoshio Okamoto entwickelt.

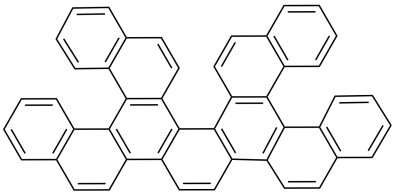


Prof. Yoshio Okamoto, mit freundlicher Genehmigung der Japan Prize Foundation

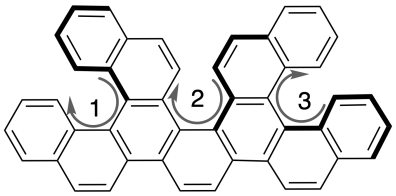
Q8-4

AUT German (Austria)

Multiple Helicene sind Moleküle, die zwei oder mehrere helikale Strukturelemente enthalten. Unter Berücksichtigung der helikalen Chiralität gibt es mehrere Stereoisomere eines multiplen Helicens. Ein Beispiel ist Verbindung **E**, die drei [5]Carbohelicen-artige Elemente in einem Molekül enthält. Das unten gezeigte Stereoisomer wird mit den Stereodeskriptoren (*P*,*P*,*P*) bezeichnet.



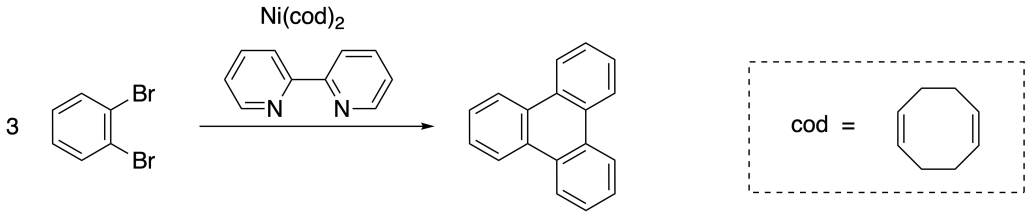
E

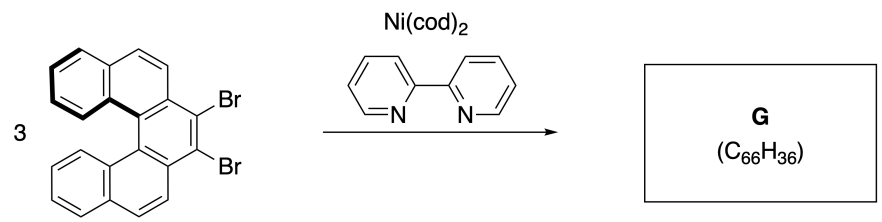


(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 Die Nickel-katalysierte Trimerisierung von 1,2-Dibrombenzen führt zur Bildung von Triphenylen (siehe Abbildung). Wird dieselbe Reaktion mit einem Enantiomer von **F**, (P)-**F,** durchgeführt, wird das multiple Helicen **G** ($C_{66}H_{36}$) gebildet. **Identifizieren** Sie alle bei dieser Reaktion gebildeten Stereoisomere von **G.** Geben Sie keine Duplikate an und nehmen Sie an, dass während der Reaktion keine Umwandlungen zwischen den Stereoisomeren stattfinden. 7pt

Hinweis: Zeichnen Sie als Referenz *ein* Isomer mit allen stereochemischen Informationen wie in obigem Beispiel. Kennzeichnen Sie die einzelnen chiralen Einheiten mit Nummern und ordnen Sie den Nummern die Stereodeskriptoren P und M zu. Die weiteren Stereoisomere von **G** sollen als Liste der Nummern sowie der entsprechenden Stereodeskriptoren P und M angegeben werden. Die Stereoisomere von **E** wären beispielweise so aufzulisten: (1, 2, 3) = (*P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, M), (M, M, P), (M, P, P)* und *(M, P, M)*.





(*P*)-**F**

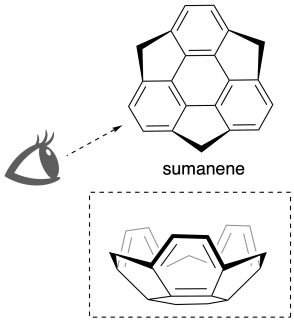
Q8-5

AUT German (Austria)

Teil B

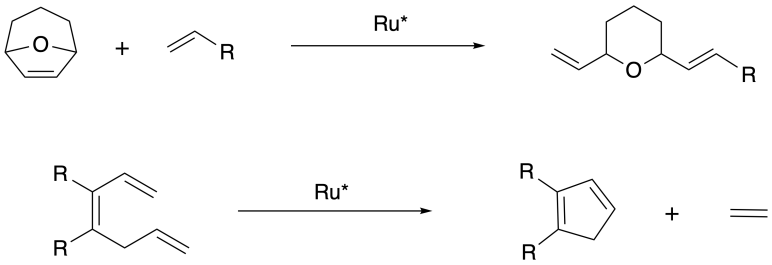
Sumanen ist ein schalenförmiger Kohlenwasserstoff, der erstmals 2003 in Japan beschrieben wurde. Der Name "Sumanen" leitet sich von Sanskrit-Hindi "*suman*" für Sonnenblume ab.

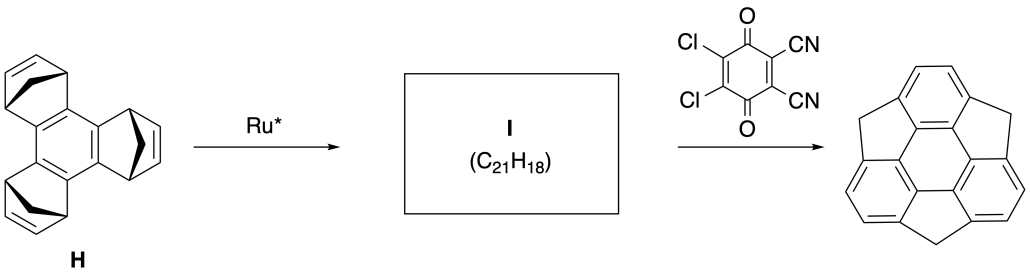
Die Synthese von Sumanen gelang durch eine Abfolge von Ringöffnungs- und Ringschluss-Metathese-reaktionen.





Untenstehend sind repräsentative Beispiele für Ringöffnungs- und Ringschluss-Metathese mit einem Rutheniumkatalysator (Ru*) gezeigt.



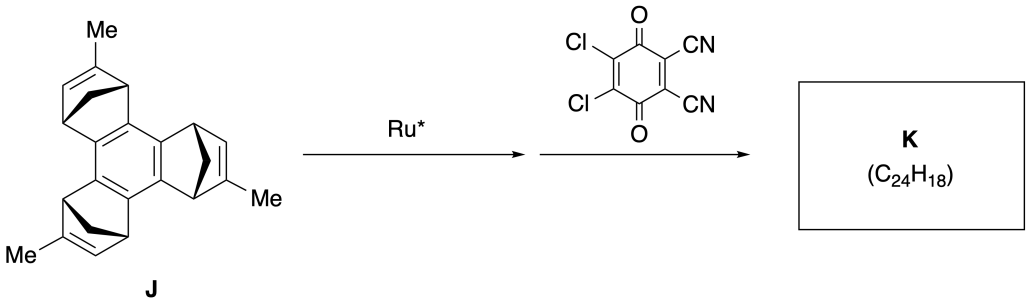


H

B.1	**<u>Zeichnen</u>** Sie die Struktur von **I** ohne Berücksichtigung der Stereochemie.	3pt

Q8-7

AUT German (Austria)



J

B.2 Ausgehend vom optisch aktiven Vorläufer **J** führt dieselbe Reaktionsfolge zum optisch aktiven Sumanen-Derivat **K**. Die Stereozentren in **J** zeigen dabei keinerlei Inversion während der Metathesereaktionen. 4pt
Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Struktur von **K.**

Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität

Teil A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Teil B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

AUT-3 C-9 C
Paul Dorfer

IChO
Problem 9
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen

10 % des Wettbewerbs						
Frage	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Gesamt**
Punkte	13	2	2	3	3	**23**
erreicht						

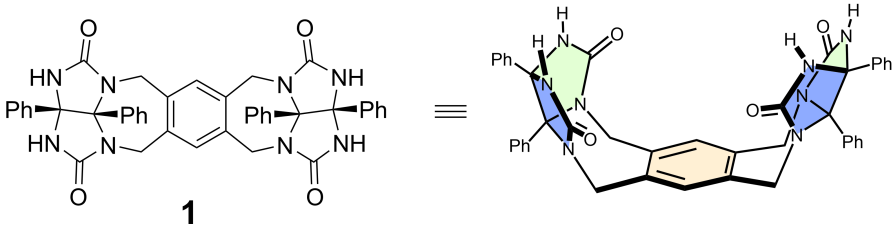
Artige Kinder tun dies nicht, aber wenn man die Naht eines Tennisballs auftrennt, erhält man zwei U-förmige Teile.



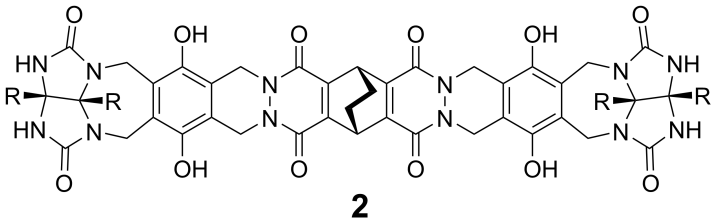
Die Verbindungen **1** und **2** wurden basierend auf dieser Idee als U-förmige Moleküle unterschiedlicher Größe synthetisiert. Als Vergleich zu **1** wurde Verbindung **3** hergestellt und das Verhalten beider bei Einkapselung wurde untersucht.

Q9-2

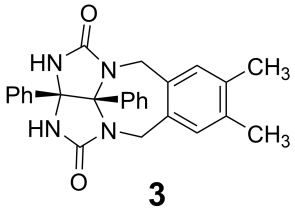
AUT German (Austria)



1



2



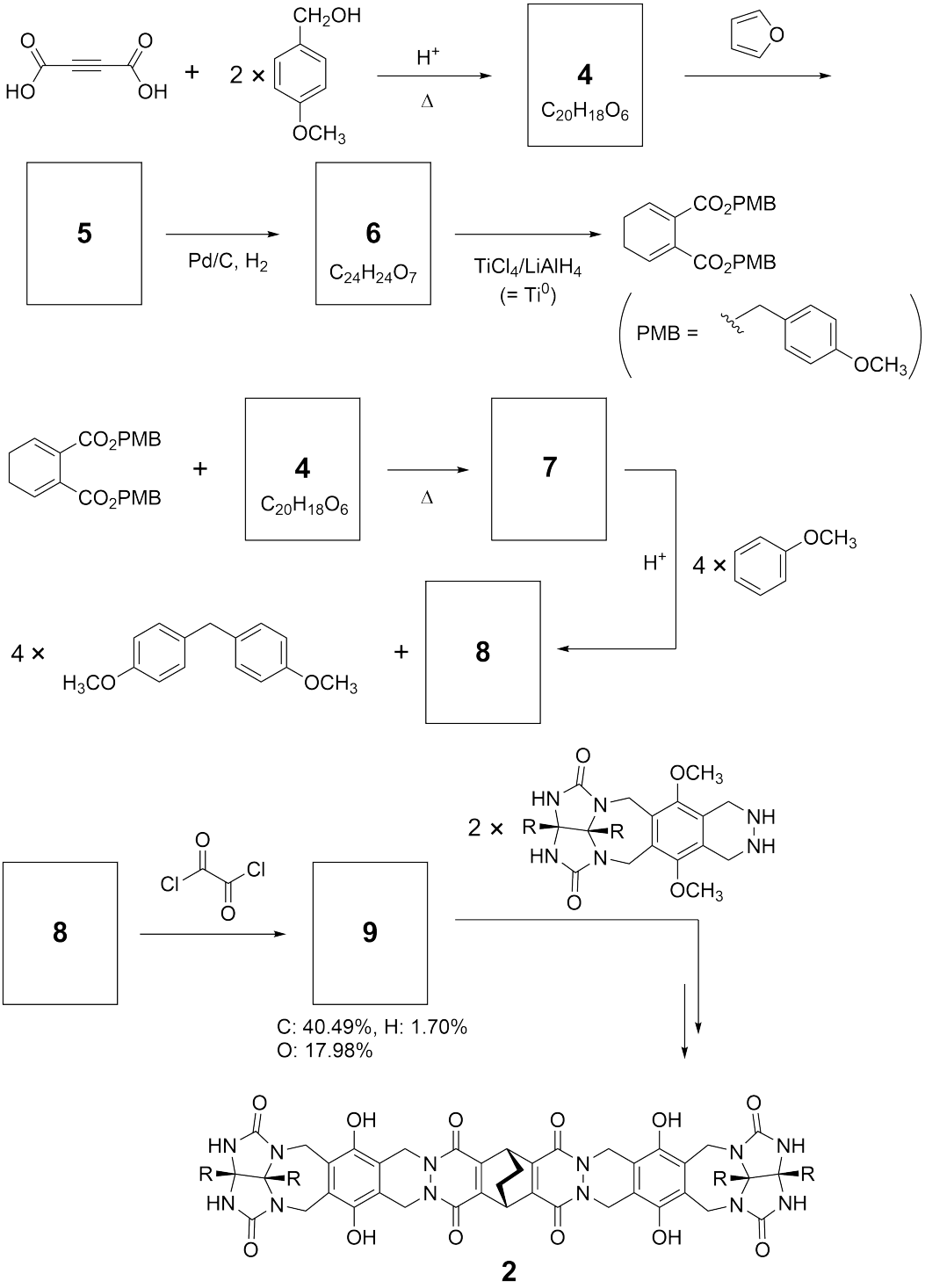
3

Die Synthese von **2** wird im Folgenden gezeigt.

Hinweis - Elementaranalyse von **9**: C: 40.49%, H: 1.70%, and O: 17.98% (*m*/*m*).

Q9-3

AUT German (Austria)



2

A.1 **Zeichnen** Sie die Strukturen der Verbindungen **4-9**. Die Stereochemie muss nicht berücksichtigt werden. Verwenden Sie, wie im Reaktionsschema gezeigt, "PMB" für die p-Methoxybenzyl-Gruppe beim Zeichnen der Strukturen. 13pt

Im Massenspektrum von Verbindung **1** konnte der Molekül-Ionen-Peak zum zugehörigen Dimer ($\mathbf{1}_2$) gut beobachtet werden. Im Massenspektrum von **3** konnte hingegen kein Molekül-Ionen-Peak des Dimers $\mathbf{3}_2$ beobachtet werden.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum einer Lösung von $\mathbf{1}_2$ waren alle von **1** abgeleiteten NH-Protonen chemisch äquivalent. Ihre chemische Verschiebung war jedoch deutlich verschieden von jener der NH-Protonen von **3**.

Diese Daten zeigen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen NH-Protonen von Verbindung **1** und Atomen **X** eines weiteren Moleküls von Verbindung **1**, wodurch die dimere Kapsel gebildet wird.

A.2	**Kreisen** Sie die in Frage kommenden Atome **X** in der Struktur von **1** ein.	2pt

A.3	**Schreiben** Sie die Anzahl der vorhandenen H-Brückenbindungen in einem dimeren Kapsel-Molekül ($\mathbf{1}_2$) auf.	2pt

Die dimere Kapsel von **1** ($\mathbf{1}_2$) hat einen Hohlraum im Inneren, in den ein geeignetes kleines Molekül Z eingekapselt werden kann. Dieser Vorgang wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Die Gleichgewichtskonstante für die Verkapselung von Z in $\mathbf{1}_2$ wird wie folgt beschrieben:

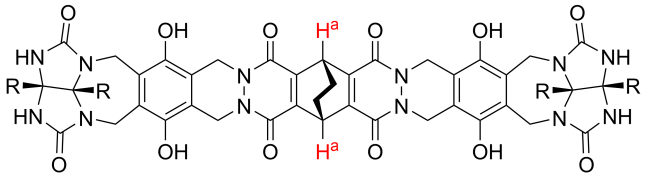
$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

Der Vorgang der Verkapselung kann mit NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Zum Beispiel zeigt $\mathbf{1}_2$ in C_6D_6 im ^{1}H-NMR-Spektrum vor der Zugabe von CH_4 andere Signale als danach.

Verbindung **2** bildet ebenfalls ein rigides und größeres dimeres Kapsel-Molekül ($\mathbf{2}_2$). Das ^{1}H-NMR-Spektrum von $\mathbf{2}_2$ wurde unter sonst gleichen Bedingungen in C_6D_6, C_6D_5F und einer C_6D_6/C_6D_5F-Mischung gemessen.

Die chemischen Verschiebungen für das H^a Proton von **2** in den erwähnten Lösungsmitteln sind unten tabellarisch zusammengefasst. Außer diesen wurden vom H^a von **2** keine Signale beobachtet.

Nehmen Sie an, dass der Hohlraum im Inneren der Kapsel immer mit der größtmöglichen Zahl an Lösungsmittel-Molekülen besetzt wird und, dass jedes Signale zu einer Spezies der besetzten Kapsel gehört.



2

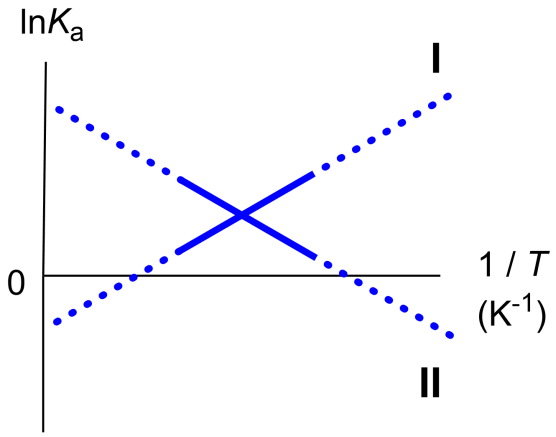
Lösungsmittel	δ (ppm) von H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

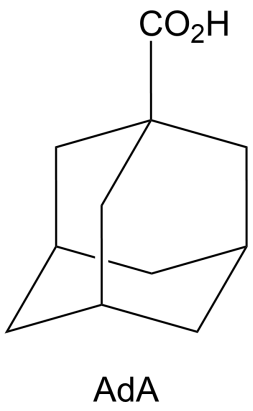
A.4 **<u>Bestimmen</u>** Sie die Anzahl an C_6D_6 und C_6D_5F Molekülen, die in $\mathbf{2}_2$ eingeschlossen sind und jeweils ein H^a Signal liefern. 3pt

^{1}H-NMR Messungen in C_6D_6 zeigten, dass $\mathbf{2}_2$ ein Molekül von 1-Adamantancarbonsäure (AdA) einschließen kann. Die Bildungskonstanten (K_a) - siehe unten - wurden bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. [solvent@$\mathbf{2}_2$] beschreibt eine Spezies, die ein oder mehrere Lösungsmittelmoleküle enthält.

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{2}_2]}{[Z][\text{solvent}@\mathbf{2}_2]} \tag{3}$$

Die K_a Werte für CH_4 und $\mathbf{1}_2$ bei verschiedenen Temperaturen in C_6D_6, definiert durch Gleichung (2), wurden ebenfalls mittels ^{1}H-NMR-Messungen bestimmt. Die grafische Darstellung der beiden Bildungskonstanten (aufgetragen als ln K_a vs 1/*T*) ist unten gezeigt.





Kein C_6D_6 Molekül wurde in $\mathbf{1}_2$ eingeschlossen. Für Gerade **II** ist die Entropieänderung (ΔS) (1) und die Enthalpieänderung (ΔH) ist (2). Das deutet darauf hin, dass die Triebkraft für die Verkapselung in Gerade **II** (3) ist. Deshalb gehört Gerade **I** zu (4) und Gerade **II** zu (5).

A.5 **<u>Wählen</u>** Sie für die Lücken (1) – (5) im voranstehenden Absatz jeweils die richtige Option A oder B aus. 3pt

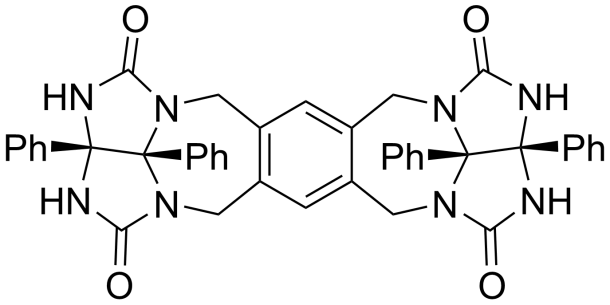
	A	B
(1)	positiv	negativ
(2)	positiv	negativ
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ und CH_4	$\mathbf{2}_2$ und AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ und CH_4	$\mathbf{2}_2$ und AdA

Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	**5** (3 pt)
6 (2 pt)	**7** (2 pt)
8 (2 pt)	**9** (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) von H[a]	Anzahl von C_6D_6	Anzahl von C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

(1) : (2) : (3) :

(4) : (5) :