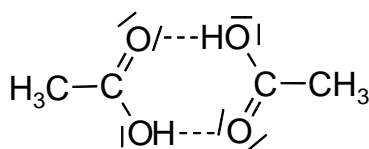


Internationale ChemieOlympiade 2009

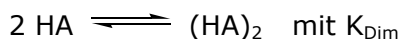
Lösungen der 2. Runde des deutschen Auswahlverfahrens

Lösung Aufgabe 2-1:

- a) Es bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus, wodurch sich die Löslichkeit im unpolaren Lösungsmittel erhöht. **4 Punkte**



b) $c_{\text{gesamt}}(\text{HA}) = \frac{n_{\text{gesamt}}}{V_{\text{Tol}}} = \frac{m_{\text{gesamt}}}{M_{\text{HA}} \cdot V_{\text{Tol}}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{152,15 \text{ g/mol} \cdot 0,5 \text{ L}} = 7,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ **8 Punkte**



$$\frac{c((\text{HA})_2)}{c(\text{HA})^2} = 16,4 \text{ (mol/L)}^{-1} \quad c((\text{HA})_2) \cdot 1 \text{ mol/L} = 16,4 \cdot c(\text{HA})^2 \quad (1)$$

außerdem gilt $c_{\text{gesamt}}(\text{HA}) = c(\text{HA}) + 2 \cdot c((\text{HA})_2)$

$$7,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = c(\text{HA}) + 2 \cdot c((\text{HA})_2) \quad (2)$$

\Rightarrow mit $x = c(\text{HA})/(\text{mol/L})$ $7,23 \cdot 10^{-5} = x + 2 \cdot 16,4 \cdot x^2$

$$x^2 + (2 \cdot 16,4)^{-1} \cdot x - 7,23 \cdot 10^{-5} / (2 \cdot 16,4) = 0$$

$$x = 7,21 \cdot 10^{-5} \quad c(\text{HA}) = 7,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad c((\text{HA})_2) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\beta = c((\text{HA})_2) / c_{\text{gesamt}}(\text{HA}) = 10^{-7} / 7,23 \cdot 10^{-5} \quad \beta = 1,38 \cdot 10^{-3}$$

(Benutzt man zur Berechnung von $c((\text{HA})_2)$ Gleichung (1), ergibt sich

$$c((\text{HA})_2) = 8,53 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \text{ und } \beta = 1,18 \cdot 10^{-3}$$

Folgerung: Das Ausmaß der Dimerisierung ist so gering, dass sie bei den weiteren Rechnungen nicht berücksichtigt werden muss.

c) $m_{\text{gesamt}}(\text{HA}) = 5,5 \text{ mg}$, $n_{\text{gesamt}} = 3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ (siehe b)

- (i) Vereinfachung: Die Lösung ist so sauer, dass die Säure praktisch nicht in Ionen dissoziiert, d.h. in der wässrigen Lösung nur HA vorliegt. **8 Punkte**

$$\frac{c(\text{HA})_{\text{Tol}}}{c(\text{HA})_{\text{Was}}} = 2 \quad c(\text{HA})_{\text{Tol}} = 2 \cdot c(\text{HA})_{\text{Was}} \quad (3)$$

$$(n_{\text{gesamt}} =) \quad 3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = c(\text{HA})_{\text{Tol}} \cdot 0,5 \text{ L} + c(\text{HA})_{\text{Was}} \cdot 0,25 \text{ L} \quad (4)$$

\Rightarrow $3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 2 \cdot c(\text{HA})_{\text{Was}} \cdot 0,5 \text{ L} + c(\text{HA})_{\text{Was}} \cdot 0,25 \text{ L}$

$$c(\text{HA})_{\text{Was}} = 2,896 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$n(\text{HA})_{\text{Was}} = 0,25 \text{ L} \cdot 2,896 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 7,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$m(\text{HA})_{\text{Was}} / m_{\text{gesamt}} = 100\% \cdot n(\text{HA})_{\text{Was}} \cdot M(\text{HA}) / m_{\text{gesamt}}$$

$$m(\text{HA})_{\text{Was}} / m_{\text{gesamt}} = 100\% \cdot (7,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot 152,15 \text{ g/mol}) / 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 20,0 \%$$

Anmerkung: Bei der geringen Menge Säure, die eingetragen wird, verändert sich die Wasserstoffionenkonzentration sicher nicht im Bereich der in dieser Aufgabe verwendeten Genauigkeit, d.h. $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,000 \text{ mol/L}$. Dann ergibt sich nach dem Protolysegleichgewicht $10^{-2,97} = 1,072 \cdot 10^{-3} = c(\text{A}^-)_{\text{Was}}/c(\text{HA})_{\text{Was}}$, d.h. nur 0,107 % von HA liegen in Form von A^- vor. Rechnet man mit $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,000 \text{ mol/L}$ und bezieht dennoch die Protolyse mit ein, kommt man ebenfalls auf den Wert 20,0 %!

(ii) Vereinfachung: Durch die geringe Menge Säure, die eingetragen wird, ändert sich $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$ praktisch nicht und damit auch $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} \text{ mol/L}$ nicht. **10 Punkte**

$$10^{-2,97} = 10^{-14} \cdot c(\text{A}^-)_{\text{Was}}/c(\text{HA})_{\text{Was}} \quad c(\text{A}^-)_{\text{Was}} = 10^{11,03} \cdot c(\text{HA})_{\text{Was}} \quad (5)$$

$$\frac{c(\text{HA})_{\text{Tol}}}{c(\text{HA})_{\text{Was}}} = 2 \quad c(\text{HA})_{\text{Was}} = 0,5 \cdot c(\text{HA})_{\text{Tol}} \quad (6)$$

$$n_{\text{gesamt}} = c(\text{HA})_{\text{Tol}} \cdot 0,5 \text{ L} + [c(\text{HA})_{\text{Was}} + c(\text{A}^-)_{\text{Was}}] \cdot 0,25 \text{ L} \quad (7)$$

$$\Rightarrow 3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = c(\text{HA})_{\text{Tol}} \cdot 0,5 + [0,5 \cdot c(\text{HA})_{\text{Tol}} + 10^{11,03} \cdot 0,5 \cdot c(\text{HA})_{\text{Tol}}] \cdot 0,25$$

$$3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = c(\text{HA})_{\text{Tol}} \cdot [0,5 + 0,125 \cdot (1 + 10^{11,03})]$$

$$c(\text{HA})_{\text{Tol}} = 2,702 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$$

\Rightarrow **100 %** der Säure sind in die wässrige Phase übergegangen.

(iii) Wegen der Dissoziation der Säure in Wasser ist hier $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-)_{\text{Was}}$

12 Punkte

$$10^{-2,97} = c^2(\text{A}^-)_{\text{Was}}/c(\text{HA})_{\text{Was}} \quad c(\text{HA})_{\text{Was}} = 10^{+2,97} \cdot c^2(\text{A}^-)_{\text{Was}} \quad (8)$$

$$\frac{c(\text{HA})_{\text{Tol}}}{c(\text{HA})_{\text{Was}}} = 2 \quad c(\text{HA})_{\text{Tol}} = 2 \cdot c(\text{HA})_{\text{Was}} \quad (9)$$

$$n_{\text{gesamt}} = c(\text{HA})_{\text{Tol}} \cdot 0,5 \text{ L} + [c(\text{HA})_{\text{Was}} + c(\text{A}^-)_{\text{Was}}] \cdot 0,25 \text{ L} \quad (10)$$

$$\Rightarrow 3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 1 \cdot 10^{2,97} \cdot c^2(\text{A}^-)_{\text{Was}} + 0,25 \cdot 10^{2,97} \cdot c^2(\text{A}^-)_{\text{Was}} + 0,25 \cdot c(\text{A}^-)_{\text{Was}}$$

$$c^2(\text{A}^-)_{\text{Was}} + \frac{0,25}{1,25 \cdot 10^{2,97}} c(\text{A}^-)_{\text{Was}} - \frac{3,62 \cdot 10^{-5}}{1,25 \cdot 10^{2,97}} \text{ mol/L} = 0$$

$$c(\text{A}^-)_{\text{Was}} = 9,903 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad c(\text{HA})_{\text{Was}} = 9,153 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Damit ergibt sich für $c(\text{HA})_{\text{Tol}}$ ein Wert von $c(\text{HA})_{\text{Tol}} = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Die Ausgangskonzentration betrug $7,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Damit sind **74,7 %** in die wässrige Phase übergegangen.

d) Wenn mindestens 76 % der Säure ausgeschüttelt werden sollen, verbleiben höchstens 24 % in der toluolischen Lösung. Nach dem 1. Ausschütteln befinden sich noch (100 – 21) % der Ausgangsstoffmenge in der organischen Phase. **10 Punkte**

Nach dem 1. Ausschütteln $n_{1,\text{Tol}} = n_{\text{gesamt}} \cdot 0,79$

nach dem 2. Ausschütteln $n_{2,\text{Tol}} = n_{1,\text{To}} \cdot 0,79 = n_{\text{gesamt}} \cdot 0,79^2$ usw.

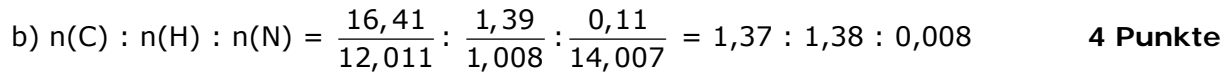
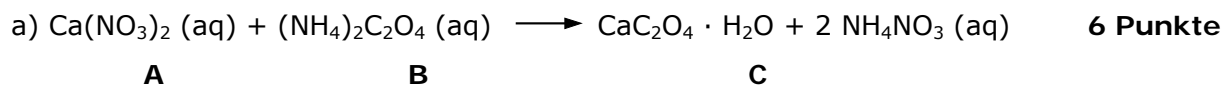
nach dem i. Ausschütteln $n_{i,\text{Tol}} = n_{\text{gesamt}} \cdot 0,79^i$

$$n_{i,\text{Tol}} \leq 0,24 \cdot n_{\text{gesamt}} = n_{\text{gesamt}} \cdot 0,79^i$$

$$\Rightarrow \lg 0,24 = i \cdot \lg 0,79 \quad i = 6,05$$

Man muss mindestens **7 Mal** Ausschütteln.

Lösung Aufgabe 2-2



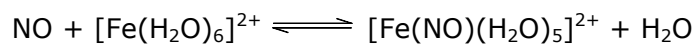
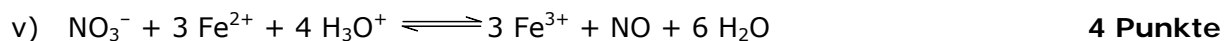
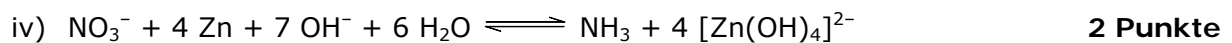
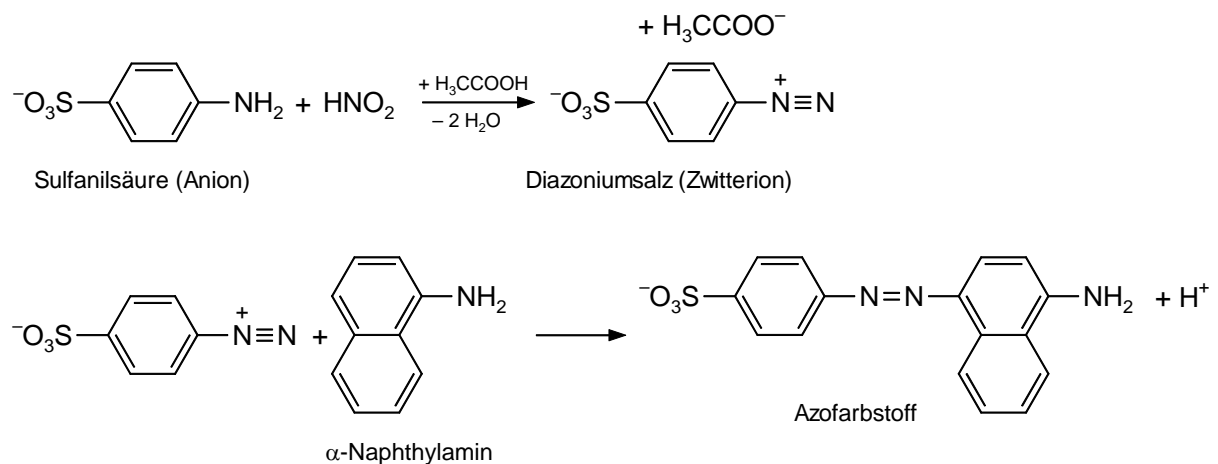
$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) = 171,3 : 172,5 : 1$ Stickstoff wird nicht berücksichtigt
(stammt aus einer Verunreinigung)

$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 1 : 1$

$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146,11 \text{ g/mol}$

theoretisch: C: 16,44%, H: 1,38 %, N: ./.

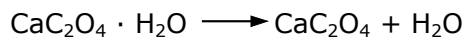
c)



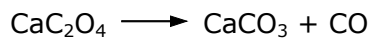
d)

12 Punkte

1. Massestufe: H₂O, theo.: 12,3%, exp.: 12,3%



2. Massestufe: CO, theo.: 19,2%, exp.: 18,0%



3. Massestufe: CO₂, theo.: 30,1%, exp.: 28,8%



e) Calcit, Aragonit, Vaterit

1 Punkt

f) Calcit

1 Punkt

g) Allotropie

1 Punkt

h) Es ist Calcit entstanden

1 Punkt

i) Mathematisch handelt es sich bei der Elementarzelle um ein rechtwinkeliges Prisma mit einer Raute als Grundfläche.

4 Punkte

Die Grundfläche berechnet sich zu $A = a^2 \cdot \sin \gamma$

Damit ergibt sich ein Volumen von: $V = A \cdot c$

mit den angegebenen Daten ergibt sich für das Volumen: $A = 21,512 \text{ \AA}^2$, $V = 368,3 \text{ \AA}^3$
(0,3683 nm³)

j) $d = m/V$;

4 Punkte

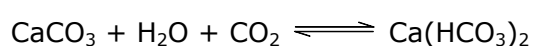
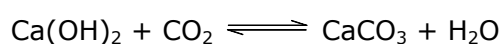
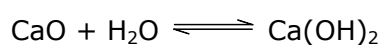
$$M(\text{CaCO}_3) = 100,08 \text{ g/mol}, Z = 6, N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$d = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V} = \frac{100,08 \text{ g/mol} \cdot 6}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 368,3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3} = 2,71 \text{ g/cm}^3$$

Die Dichte beträgt **2,71 g/cm³**

k) Es bildet sich Calciumcarbonat, welches sich im Überschuss von Kohlenstoffdioxid durch Verschiebung des Gleichgewichts wieder löst:

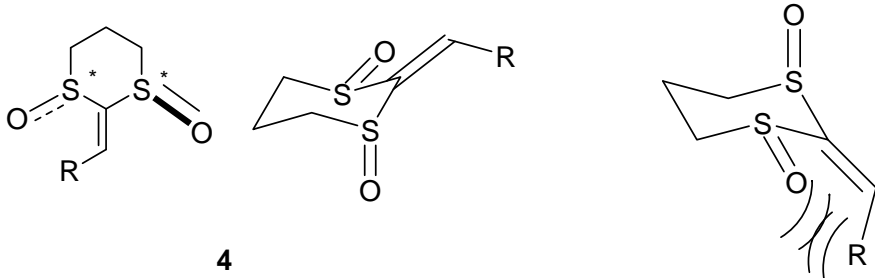
2 Punkte



Lösungen Aufgabe 2-3

- a) 1 [1,3]-Dithian 2 Punkte
 2 2-Trimethylsilyl-[1,3]-dithian 2 Punkte

- b) 6 Punkte

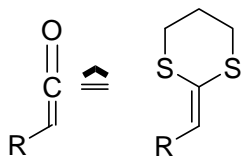


sterische Hinderung

Die Konformation mit der äquatorialen Position des Restes CHR ist sterisch weniger gehindert und sollte daher bevorzugt eingenommen werden.

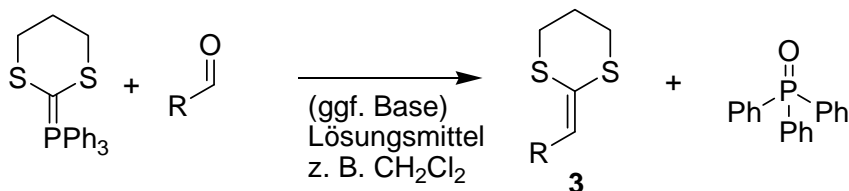
- c) Man muss (-)-DET in der Sharpless-artigen Oxidation von **3** → **4** verwenden
 DET = Diethyltartrat = Weinsäurediethylester 3 Punkte

- d) 4 Punkte

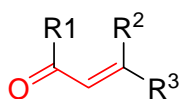


Betrachtet man die Verbindung links, die als Keten bezeichnet wird, so erhält man durch eine formale Dithioacetalisierung der Carbonylgruppe Verbindungen vom Typ **3** in Schema 1 (vgl. Aufgabenteil).

- e) 6 Punkte



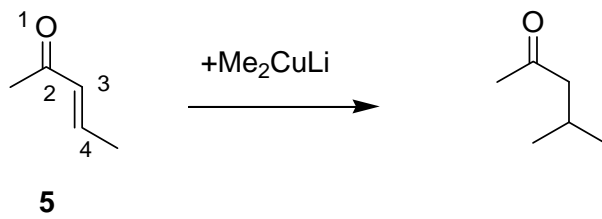
- f) 6 Punkte



Eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung. Reaktivität: In β -Position ist ein Angriff von Nucleophilen begünstigt (1,4-Addition). Der Angriff von Nucleophilen direkt am Carbonyl-C-Atom ist ebenfalls möglich und führt zum 1,2-Additionsprodukt.

g)

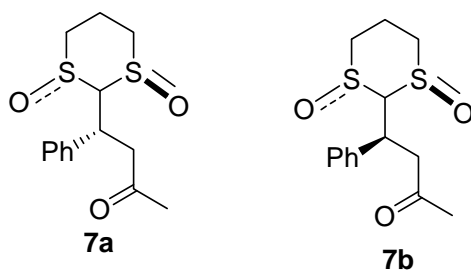
4 Punkte



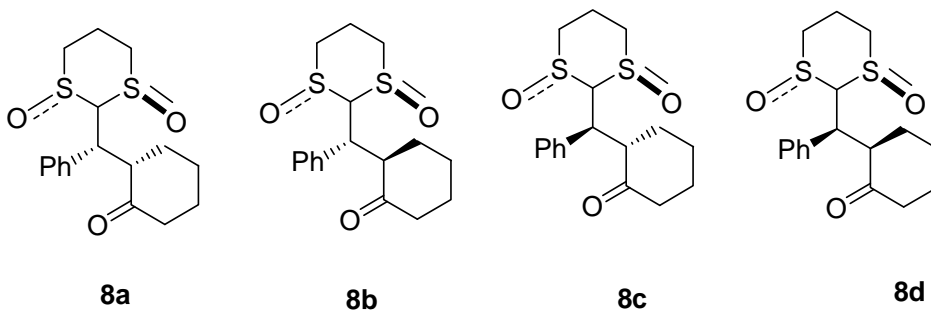
Als Produkt wird nur das oben dargestellte 4-Methyl-2-oxopentan erhalten. Das 1,2-Addukt wird nicht erhalten. Das eingesetzte Cuprat (Me_2CuLi) führt nur zur 1,4-Addition.

h)

10 Punkte



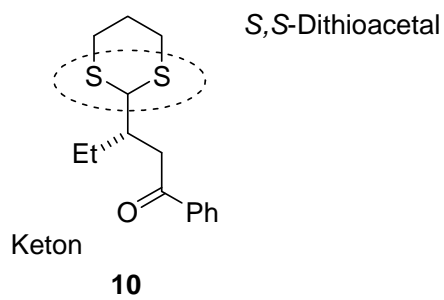
Diastereomere



alle zueinander in diastereomerer Beziehung

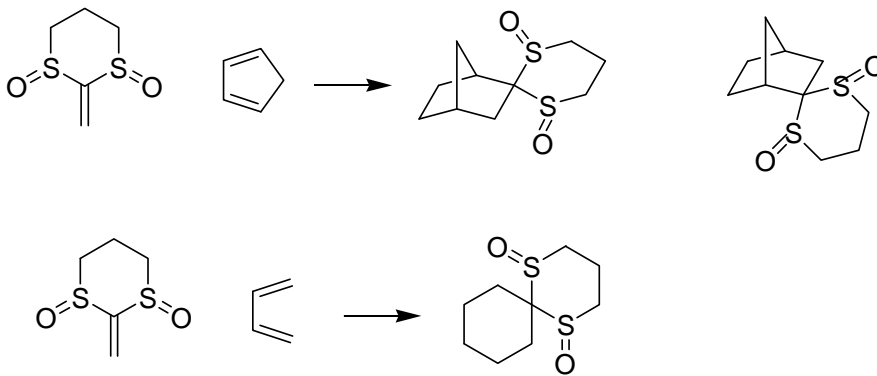
i)

2 Punkte



j)

10 Punkte



Punkteverteilung

	Aufgabe 2-1	Aufgabe 2-2	Aufgabe 2-3
a)	4 Punkte	6 Punkte	4 Punkte
b)	8 Punkte	4 Punkte	6 Punkte
c)			3 Punkte
i)	8 Punkte	1 Punkt	
ii)	10 Punkte	1 Punkt	
iii)	12 Punkte	4 Punkte	
iv)		2 Punkte	
v)		4 Punkte	
vi)		2 Punkte	
vii)		2 Punkte	
viii)		1 Punkt	
ix)		1 Punkt	
d)	10 Punkte	12 Punkte	4 Punkte
e)		1 Punkt	6 Punkte
f)		1 Punkt	6 Punkte
g)		1 Punkt	4 Punkte
h)		1 Punkt	10 Punkte
i)		4 Punkte	2 Punkte
j)		4 Punkte	10 Punkte
k)		2 Punkte	
Gesamt:	52 Punkte	54 Punkte	55 Punkte