

**Musterlösung**  
**zur**  
**1. Runde der IChO 2021**  
**in Osaka, Japan**

## Aufgabe 1 Der Kampf gegen heiß und Dampf.

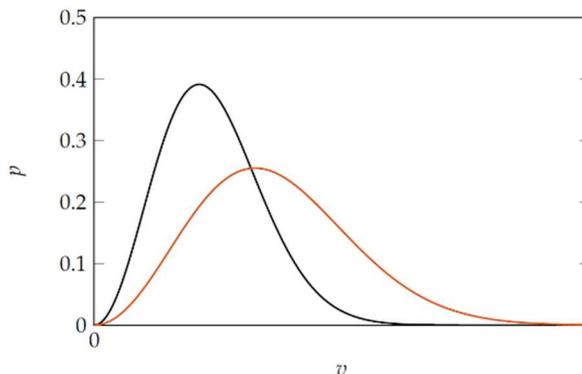
- a) Die RGT-Regel besagt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit biochemischer Reaktionen bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C verdoppelt bis verdreifacht.  
 b) Oberhalb von etwa 40 °C denaturieren die meisten Proteine, sodass enzymkatalysierte Reaktionen nicht mehr möglich sind.  
 c) Das Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen verhält sich wie das Verhältnis der Exponentialfunktionen:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_A}{RT_1}}}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{RT_1} - \frac{E_A}{RT_2} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_A = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{R \ln 2}{\left( \frac{1}{293,35 \text{ K}} - \frac{1}{301,15 \text{ K}} \right)} = 65,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- d) Das Maximum ist bei höherer Temperatur nach rechts verschoben und die Kurve flacher und breiter.



- e) Zwischen einem abgeschlossenen System und dessen Umwelt findet weder ein Austausch von Stoffen noch von Energie statt.  
 f) Einige Wassermoleküle haben eine hohe Geschwindigkeit/Energie, die ausreicht, um attraktive Wechselwirkungen in der flüssigen Phase zu überwinden und in die Gasphase überzugehen. Dabei wird jedoch die mittlere Energie, d. h. die Temperatur, der Wassermoleküle in der flüssigen Phase reduziert.  
 g) Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung:

$$\text{Verdunstete Stoffmenge: } n = \frac{V \cdot \rho}{M} = \frac{2,8 \text{ mL} \cdot 0,997 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{18,015 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,155 \text{ mol}$$

$$\text{Aufgenommene Wärme: } Q = n \cdot C = 0,155 \text{ mol} \cdot 43,99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 6,82 \text{ kJ}$$

$\Delta T$  in verbleibendem Wasser:

$$\Delta T = \frac{Q}{c \cdot m} = \frac{6,82 \text{ kJ}}{4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 0,2472 \text{ L} \cdot 0,997 \frac{\text{kg}}{\text{L}}} = 6,6 \text{ K}$$

$$T = (25,0 - 6,6) \text{ °C} = 18,4 \text{ °C}$$

h) Energieerhaltungsansatz:

$$\text{Aufgenommene Leistung: } P_{\text{Blatt}} = 350 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot \frac{20}{10000} \text{ m}^2 = 0,7 \text{ W} = 0,7 \frac{\text{J}}{\text{s}}$$

$$\text{Aufgenommene Wärme: } Q_{\text{Blatt}} = P_{\text{Blatt}} \cdot t = 0,7 \frac{\text{J}}{\text{s}} \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{h}} = 2,52 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

$$\text{Evaporiertes Wasser pro Stunde: } n = \frac{Q_{\text{Blatt}}}{c_{\text{Wasser}}} = \frac{2,52 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}}{43,99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 57,3 \text{ mmol}$$

$$V = \frac{n \cdot M}{\rho} = \frac{57,3 \text{ mmol} \cdot 18,015 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}}{0,997 \frac{\text{mg}}{\mu\text{L}}} = 1,04 \text{ mL.}$$

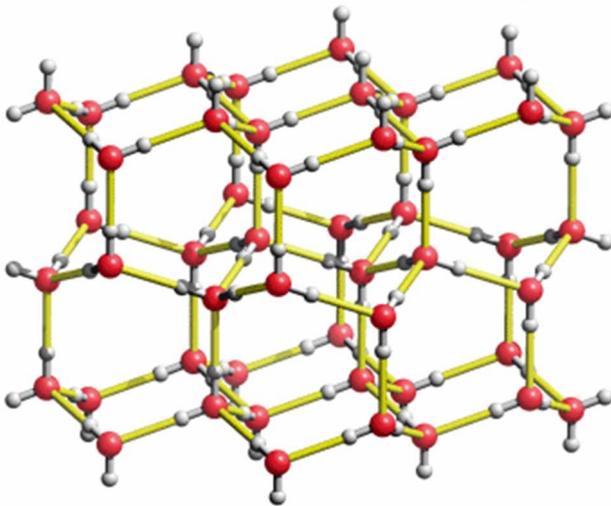
Die Fläche des Baums beträgt genähert als Kugelfläche  $A_{\text{Baumkrone}} = d^2 \cdot \pi = (10 \text{ m})^2 \cdot \pi = 314,2 \text{ m}^2$ , das entspricht  $A_{\text{Baumkrone}} = 1,57 \cdot 10^5 A_{\text{Blatt}}$ . Das vom gesamten Baum pro Stunde transpirierte Wasservolumen ist demnach

$$V = 1,57 \cdot 10^5 \cdot 1,04 \text{ mL} = 163,2 \text{ L.}$$

Wie viele Blätter der Baum hat, ist unerheblich. Es kommt hier nur auf die Fläche an, wobei jedoch angenommen wird, dass die ganze Fläche der Baumkrone von mindestens einem Blatt bedeckt ist.

geändert am 26.08.2020

i) Tetraedrische Koordination und Sechsringstruktur sollten erkennbar sein:



(Abbildungquelle: [https://www.cup.lmu.de/ac/kluefers/homepage/L\\_ac1.html](https://www.cup.lmu.de/ac/kluefers/homepage/L_ac1.html))

Beim Gefrieren von Wasser in den Zellen treten für die Zelle tödliche Schäden auf:

Zum einen beschädigen die nadelförmigen Eiskristalle die Organellen der Zellen.

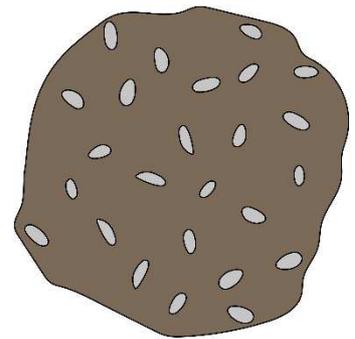
Zum anderen konzentriert sich beim Gefrieren des Wassers die verbleibende Lösung immer mehr auf. Die Zelle wird durch diese Aufkonzentrierung ähnlich wie beim Austrocknen geschädigt.

Außerdem führt die geringere Dichte von Eis zur Ausdehnung beim Gefrieren, wodurch Zellen und Leitgewebe der Pflanze aufplatzen und damit irreversibel zerstört werden.

- j) Die Gefrierpunktserniedrigung ist eine kolligative Eigenschaft, d. h. nur von der Zahl gelöster Moleküle aber nicht von ihrer Art abhängig. Bei der Hydrolyse von Stärke werden ausreichend hohe Molalitäten von Glucosemolekülen freigesetzt, die den Gefrierpunkt deutlich absenken und der Pflanze dadurch Schutz gegen Einfrieren bieten.
- k) Stearinsäure (69 °C), Palmitinsäure (63 °C), Elaidinsäure (44 °C), Isäure (16 °C), Linolensäure (–11°C).  
Die Schmelzpunkte der Fettsäuren nehmen mit zunehmender Kettenlänge zu, da stärkere Wechselwirkungen zwischen den Ketten wirken können. Doppelbindungen, insbesondere in der *cis*-Konfiguration, schwächen diese Wechselwirkungen ab, sodass eine zunehmende Zahl von Doppelbindungen im Molekül den Schmelzpunkt absenkt.
- l) Bei Nachtfrost beginnt das niedergeregnete Wasser zu gefrieren. Dabei wird Kristallisationswärme frei, welche das umgebende Wasser (insbesondere in den Knospen) erwärmt und den Erstarrungsprozess verzögert.
- m) Wenn die Luft zu trocken ist, d. h. die relative Luftfeuchtigkeit gering ist, und Wind weht, übersteigt die für die Verdunstung des Regens und die Sublimation von Eis benötigte Wärmemenge die beim Gefrieren (eines Teils) des Regens freiwerdende Wärmemenge.. Der Pflanze wird damit auch die Verdampfungswärme entzogen und eine Beregnung ist unter diesen Bedingungen sogar kontraproduktiv.

### Lösung 1-02      Rot, rund, gesund.

- a) Die Komplexe werden – dem Namen entsprechend – aus Tonmineralien und Humusbestandteilen mit austauschbaren Kationen gebildet. Tonminerale sind Schichtsilikate mit Korngrößen  $< 2 \mu\text{m}$ . In den Silikaten sind Kationen eingelagert. Diese lassen sich durch Kontakt mit Wasser nicht einfach aus den Silikaten herauslösen. Die Humusbestandteile sind uneinheitliche organische polymere Verbindungen und entstehen bei der Zersetzung von toten Lebewesen (Pflanzen und Tiere). Sie bestehen

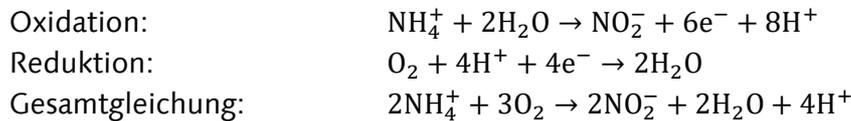


überwiegend aus aromatischen Grundkörpern und sind über Brücken aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff verzweigt. Durch Seitenketten wie Carboxyl-, Carbonyl-, Methoxy-, Amino- und Hydroxygruppen werden Kationen im Polymer aufgenommen und transportiert. Die Humusbestandteile lagern sich um die Tonmineralien an und ermöglichen dadurch den Pflanzen die Aufnahme der in den Silikaten eingelagerten Ionen.

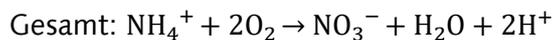
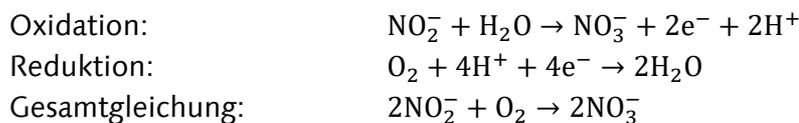
- b) In besonders sandigen Böden können die Kationen durch Regenwasser sehr leicht ausgewaschen werden, wodurch die Pflanzen sie nicht mehr erreichen. Ist der Boden

sehr tonhaltig, liegen die Kaliumionen hauptsächlich gebunden in Form von Silikaten vor. Diese können von der Pflanze nicht aufgenommen und verwertet werden.

c) Schritt 1:



Schritt 2:



d) Phosphor wird in Zellen in der Oxidationsstufe +V im Wesentlichen für den Aufbau der DNA/RNA, im ATP/ADP-Zyklus als Energiespeicher, pH-Puffer-Substanz oder als Phospholipide zur Bildung von Lipiddoppelschichten benötigt. Andere Angaben dürfen als richtig gewertet werden, so lange sie nachvollziehbar sind.

e) Bei pH=7,21 liegen die Phosphorspezies nicht als  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{PO}_4^{3-}$  vor.

Massenwirkungsgesetz 
$$K_S = \frac{c_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}$$

$$\frac{K_S}{c_{\text{H}^+}} = \frac{c_{\text{HPO}_4^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}$$

Hieraus folgt, dass die Änderung der Konzentrationen der Phosphatsalze direkt von  $c_{\text{H}^+}$  abhängt.

$$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{HPO}_4^{2-}) = c_{\text{ges}}$$

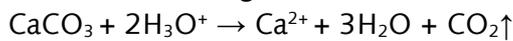
pH-Wert	$c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$	$c_{\text{HPO}_4^{2-}}$
7,21	$0,500 \cdot c_{\text{ges}}$	$0,500 \cdot c_{\text{ges}}$
7,50	$0,339 \cdot c_{\text{ges}}$	$0,661 \cdot c_{\text{ges}}$

Damit beträgt die Änderung der Absolutwerte  $\frac{0,500-0,339}{0,500} \cdot 100\% = +32,2\%$  für die basische und  $-32,2\%$  für die saure Form und das Verhältnis ändert sich von 1:1 zu  $1:0,513 \left(\frac{0,339}{0,661}\right)$  oder 1,949:1.

f) Regenwasser enthält nur wenig gelöste Ionen. Treffen nun Regentropfen auf die Tomatenfrüchte, bleiben einige Tropfen zurück und Wasser diffundiert durch das Konzentrationsgefälle ins Innere der Frucht (Osmose). Durch den erhöhten Druck im Inneren kann es nun zum Platzen der Tomate kommen, wodurch die Außenhaut verletzt wird und die Tomaten eine wesentlich geringere Haltbarkeit aufweisen.

g) Die akute Gegenmaßnahme gegen durch sauren Regen verursachte Versäuerung war die Ausbringung von Kalk (Calciumcarbonat), zum Beispiel mit Hilfe von Hubschraubern oder Flugzeugen.

Die zu Grunde liegende Neutralisationsreaktion lautet:



h) Das MWG der schwefligen Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$  lautet:

$$K_S = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$$

Mit

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] = x$$

und

$$K_S = 10^{-\text{p}K_S}$$

ergibt sich die Gleichung

$$10^{-\text{p}K_S} = \frac{x^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$$

Dadurch ergibt sich für die Konzentration an schwefliger Säure im Gleichgewicht nach dem Einsetzen von  $\text{p}K_S = 1,9$  und  $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] = 10^{-\text{pH}}$  der Wert  $7,94 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  ergibt.

Über die Löslichkeit von Schwefeldioxid in Wasser lässt sich aus der Konzentration an schwefliger Säure der Partialdruck und darüber der Stoffmengenanteil in der Luft bestimmen.

$$H = \frac{c}{p}$$

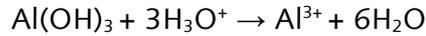
$$1,3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{Pa}} = \frac{7,94 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{p}$$

$$p = \frac{7,94 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{Pa}}}$$

$$p = 6,11 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$$

Da der Stoffmengenanteil in einem Gasgemisch direkt proportional zum Partialdruck ist, entspricht der Anteil an Schwefeldioxid in der Atmosphäre dem Verhältnis aus Partialdruck von Schwefeldioxid und dem Luftdruck, also **611 ppb**.

- i) Bei Gibbsit handelt es sich um Aluminiumhydroxid. Die Auflösung von Gibbsit durch sauren Regen folgt dabei der Reaktion



Das MWG für die Reaktion lautet somit:

$$K = \frac{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 \cdot [\text{Al(OH)}_3]}$$

Im vorliegenden Beispiel führt ein Absinken des pH-Wertes von 5,3 auf 4,7 zu einer Erhöhung der Protonenkonzentration um den Faktor

$$\frac{10^{-4,7}}{10^{-5,3}} = \frac{1,995 \cdot 10^{-5}}{5,012 \cdot 10^{-6}} = 3,98$$

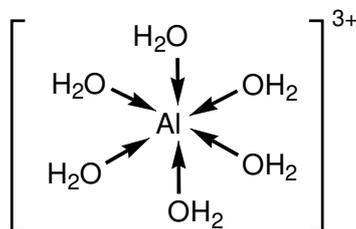
Da dieser Faktor in dritter Potenz in das MWG eingeht und die Konzentration von Wasser (im Überschuss) und Gibbsit (feste Phase) als konstant angesehen werden können, ergibt sich die Gleichung

$$\frac{[\text{Al}^{3+}]_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_1^3} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0^3}$$

$$\frac{[\text{Al}^{3+}]_1}{[\text{Al}^{3+}]_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0^3} = 3,98^3$$

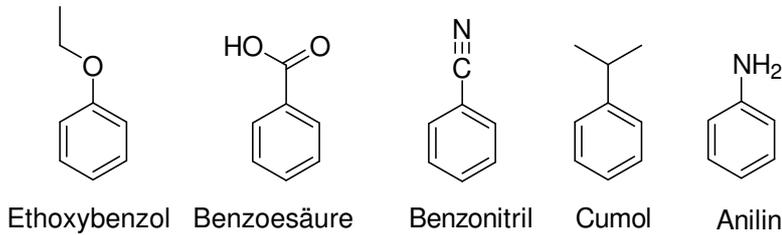
Und darüber der Faktor, um den sich die Aluminiumionenkonzentration erhöht, zu  $3,98^3 = 63,0$ .

- j) Aluminium bildet in Wasser einen Hexaaquakomplex: Hexaaquaaluminium-(III)-ion



**Lösung 1-03: Des einen Freud, des anderen Leid.**

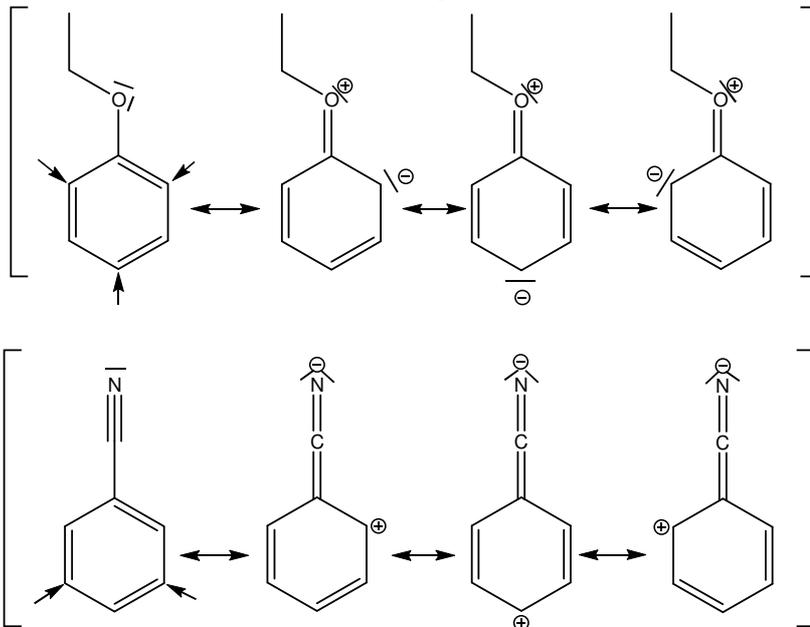
a)

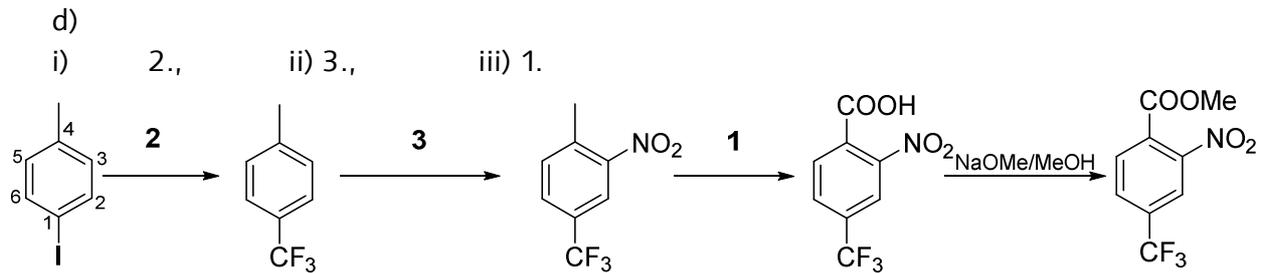


b)

Ethoxybenzol	+M; -I	<i>ortho/para</i>
Benzoessäure	-M; -I	<i>meta</i>
Benzonitril	-M; -I	<i>meta</i>
Cumol	+I	<i>ortho/para</i>
Anilin	+M; -I	<i>ortho/para</i>

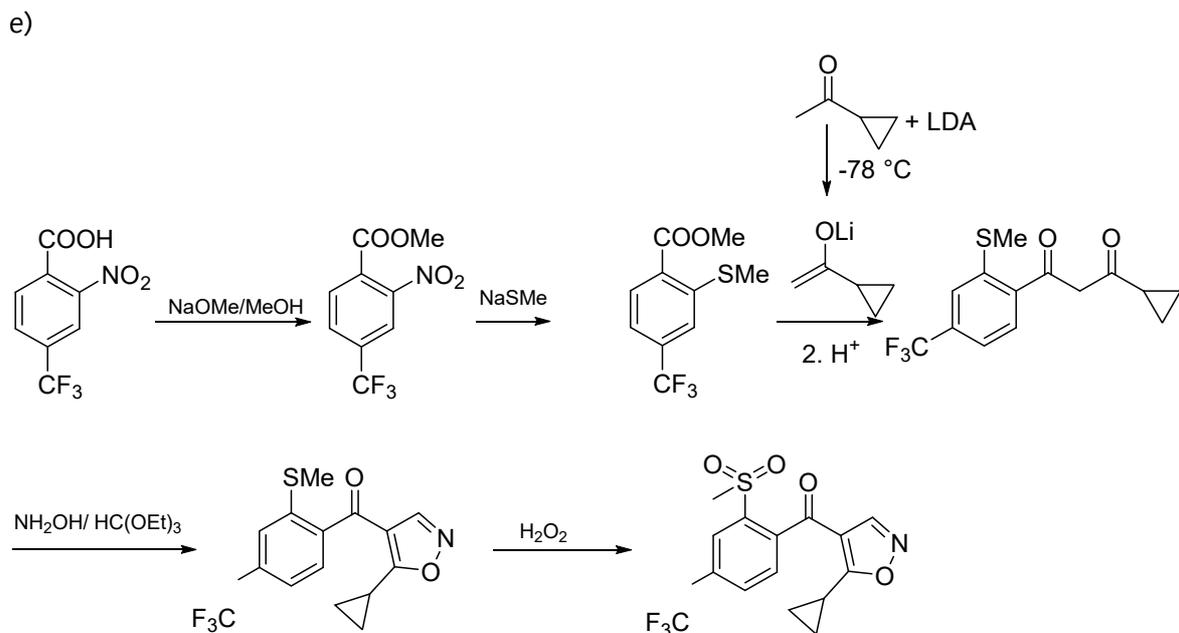
- c) Durch den Sauerstoff stehen für eine Zweitaddition in *ortho*- oder *para*-Position mehr Elektronendichte zur Verfügung als in der *meta*-Position. Dadurch wird die entstehende Ladung bei der elektrophilen Addition kompensiert und es entstehen vorwiegend *ortho*- und *para*-substituierte Produkte. Im Fall der CN-Gruppe wird Elektronendichte aus dem Ring herausgezogen. Dadurch entstehen positive Partialladungen in *ortho*- und *para*-Position. Dadurch wird der elektrophile Angriff an diesen Positionen unwahrscheinlicher und es wird in *meta*-Position dirigiert.





Die Methylgruppe ist ortho- para-dirigierend, ebenso wie das Iodid. Weil die Reaktion an allen unsubstituierten Positionen (2, 3, 5 und 6) so erleichtert würde, wäre eine elektrophile Addition an dieser Stelle nicht selektiv. Würde erst zur Säure oxidiert, wäre die nachfolgende Addition meta-dirigierend (2 und 6), also entgegen der geplanten Selektivität.

Es muss also zuerst die meta-dirigierende Trifluormethylgruppe eingeführt werden. Jetzt wirken Methylgruppe und Trifluormethylgruppe zusammen, was eine Addition selektiv in Position 3 ermöglicht. Nachfolgend wird die Methylgruppe zur Säure oxidiert.



Für **G** sind alle sinnvollen Oxidationsmittel als korrekt zu werten.

- f) Es handelt sich um das kinetisch bevorzugte Enolat. Dieses bildet sich bei tiefen Temperaturen und starken, sterisch anspruchsvollen Basen wie LDA, da die Protonen am primären Kohlenstoff für die Base leichter zugänglich sind. Unter diesen Bedingungen ist die Deprotonierung vollständig und irreversibel.

Weiterführende Information: Thermodynamisch stabiler ist das Anion an der höher substituierten Position. Dieses entsteht bei höherer Temperatur durch Einstellung eines Gleichgewichts. Dafür werden Basen wie Alkoholate oder Hydroxide eingesetzt.