1. IChO Montréal 1997 (*Prep. Prob.*)

a) Bragg law, $n\lambda = 2a \cdot \sin\Theta$, allows one to determine the lattice constant of Au according to the following:

$$a = \frac{n\lambda}{2 \cdot \sin\Theta} = \frac{1 \cdot 154.05 \cdot 10^{-12}}{2 \cdot \sin(10.89°)}$$

$$a = 4.077 \cdot 10^{-10}\ \text{m} = 4.077 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

The volume of the crystallographic unit (unit cell) of Au equals:

$$V = a^3 = \left(4.077 \cdot 10^{-10}\right)^3 = 6.777 \cdot 10^{-29}\ \text{m}^3 = 6.777 \cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3$$

The number of crystallographic units of Au within 1.000 cm^3 equals:

$$N = 1.476 \cdot 10^{22}$$

Each crystallographic cell has four atoms, $n = 4$. The corner atoms belong to eight unit cells, thus $\frac{1}{8}$ of each corner atom belongs to the cell; the face atoms belong to two unit cells, thus $\frac{1}{2}$ of each face atom belongs to the cell.
The number of Au atoms in the 1.000 cm^3 cube equals:

$$N_{\text{Au}} = N \cdot n = 1.476 \cdot 10^{22} \cdot 4 = 5.904 \cdot 10^{22}$$

b) The weight of one Au atom (m_{Au}) equals:

$$m_{\text{Au}} = \frac{M_{\text{Au}}}{N_A} = \frac{196.97}{6.022 \cdot 10^{23}} = 3.271 \cdot 10^{-22}\ \text{g}$$

The mass of the unit cell equals:

$$M = m_{\text{Au}} \cdot n = 1.308 \cdot 10^{-21}\ \text{g}$$

c) The density of Au, thus the weight of the 1.000 cm^3 cube, equals the number of unit cells within 1.000 cm^3 times the mass of the cell:

$$\rho = N \cdot M = 1.476 \cdot 10^{22} \cdot 1.308 \cdot 10 - 21 = 19.31\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

2. IChO Montréal 1997 (*Prep. Prob.*)

a) Determination of the number of Au atoms within the 1.000 cm^3 long square having the (100) surface structure.
The area of the Au(100) surface unit equals:

$$A = a^2 = 1.662 \cdot 10^{-15}\ \text{cm}^2$$

There are two Au atoms per surface unit cell; the atoms in the corners belong to four unit cells, thus $\frac{1}{4}$ of each corner atom belongs to the (100) surface unit

cell, and the atom in the middle of the cell belongs to the cell.
The number of Au atoms (the surface atom concentration) within 1.000 cm^3 of the Au(100) surface equals:

$$\sigma_{100} = \frac{n}{A} = 1.203 \cdot 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-2}$$

b) Determination of the number of Cu atoms in the epitaxial layer. In the case of

the epitaxial deposition (growth), the Au(100) substrate acts as a template and the Cu layer has the same structure as the substrate. Thus the number of Cu atoms within one monolayer equals $1.203 \cdot 10^{15}$ and the number of Cu atoms within the Cu epitaxial deposit (layer) equals: $N_{\mathrm{Cu}} = 1.203 \cdot 10^{17}$ The number

of moles of Cu within the epitaxial layer equals:

$$n = \frac{N_{\mathrm{Cu}}}{N_A} = 1.999 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol}$$

c) Determination of the number of moles of $CuSO_4$ in the electrolyte after deposition of the epitaxial layer. The number of moles of $CuSO_4$ in the

electrolyte after the deposition equals the initial number of moles of $CuSO_4$ minus the number of moles of Cu deposited on the Au(100) substrate.

$$n_{\mathrm{Cu}} = 1.000 \cdot 10^{-4} \cdot 10.000 \cdot 10^{-3} - 1.999 \cdot 10^{-7} = 8.001 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol}$$

d) Determination of the concentration of $CuSO_4$ in the electrolyte after deposition of the Cu epitaxial layer $c_{\mathrm{Cu}} = 0.0800$ mM.

3. IChO Mumbai 2001

a) anion-anion contact along the face diagonal.

b) RbBr

c) $r_+/r_- = \sqrt{3} - 1 = 0.732$

d) $d_{200} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \Theta} = 314$ pm,

$$d_{200} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2}} = \frac{a}{2} \Longrightarrow a = 628\ \mathrm{pm}$$

e)

2^{nd} nearest neighbours			3^{rd} nearest neighbours		
number	sign of the charge	distance (pm)	number	sign of the charge	distance (pm)
12	+	444	8	–	544

f) The lowest value of diffraction angle Θ possible for $hkl = (111)$:

$$d_{111} = \frac{a}{1^2 + 1^2 + 1^2} = \frac{628}{3} = 363 \text{ pm}$$

$$\sin\Theta = \frac{\lambda}{2d_{111}} = \frac{154}{2 \cdot 363} = 0.212 \Longrightarrow \Theta = 12.2°$$

4. FChO 1996

ρ ist definiert als Quotient aus Masse und Volumen. a sei die Kantenlänge des Würfels $\Longrightarrow V = a^3$

Im Würfel vereint sich die Masse von 4 hypothetischen Durchschnittsatomen $Cu_{0.75}Zn_{0.25}$

$$a = \sqrt[3]{\frac{3M(\text{Cu}) + M(\text{Zn})}{N_A \cdot \rho}} = 3.683 \cdot 10^{-10}\ m$$

Über die Beziehung $a^2 = 2 \cdot (2r)^2$ lässt sich r errechnen: $r = 1.30 \cdot 10^{-10}$ m.

5. FChO 1999

a) Nach Bragg gilt $n\lambda = 2a \cdot \sin\Theta$; hier mit $n = 1$ $\Theta = 8.63°$

b) Für die Grundfläche des Parallelogramms ergibt sich $A = b \cdot c \cdot \sin\beta$ und damit für das Gesamtvolumen $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta$.

c)

$$m = \rho \cdot a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta = 2.5 \cdot 10^{-21}\text{g}$$

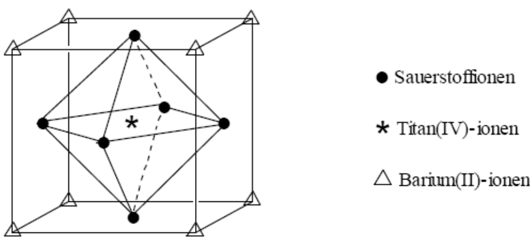
Die Masse der Elemtarzelle kann aber auch anders bestimmt werden:

$$m(Elementarzelle) = \frac{M(Paragonit)}{N_A} \cdot z$$

z — Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle.
Mit den berechneten Werten für M und m ergibt sich $z = 3,94 \approx 4$.
Die Anzahl n der Al-Atome in der Elementarzelle $= 3 \cdot z \Longrightarrow \mathbf{n = 12}$.

6. FChO 2001

$BaTiO_3$



(Dieser Gittertyp wird als Perowskittyp bezeichnet)

a) Koordinationszahl(Ti^{4+}) = 6
Koordinationszahl(Ba^{2+}) = 12

b) $2 \cdot r(\mathrm{Ti}^{4+}) + 2 \cdot r(\mathrm{O}^{2-}) = 403\ \mathrm{pm} \Longrightarrow r(\mathrm{Ti}^{4+}) = 61.5\ \mathrm{pm}$
$2 \cdot (430\ \mathrm{pm})^2 = \left[2 \cdot 140\ \mathrm{pm} + 2 \cdot r(\mathrm{Ba}^{2+})\right]^2 \Longrightarrow r(\mathrm{Ba}^{2+}) = 145\ \mathrm{pm}$

7. FChO 2002

a) Volumen der Einheitszelle: $V = a^2 \cdot c \cdot \sin 120\text{textdegree} = 8.98 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{cm}^3$
Masse der Einheitszelle:

$$m = [M(\mathrm{La}) + 5M(\mathrm{Ni})] \cdot N_A^{-1} = (138.91 + 5 \cdot 58.69)\mathrm{g/mol} \cdot N_A^{-1}$$

$m = 7.18 \cdot 10^{-22}$ g; Dichte: $\rho = m/V = 8.00\ \mathrm{g/cm}^3$

b) Dichte von Wasserstoff in $LaNi_5$:

$$m(\mathrm{H}) = 6 \cdot M(\mathrm{H}) \cdot N_A^{-1};\ V = 8.98 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{cm}^3;\ \rho = 112\ \mathrm{g/dm}^3$$

Dichte von Wasserstoff bei Standardbedingungen:

$$\rho = \frac{\mathrm{m(H_2)}}{\mathrm{V(H_2)}} = \frac{\mathrm{p \cdot m}}{\mathrm{R \cdot T}} = \frac{1.000 \cdot 10^5\ \mathrm{Pa} \cdot 2.016\ \mathrm{g/mol} \cdot 298.15\ \mathrm{K}}{8.314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}} = 81\ \mathrm{g/cm}^3 = 0.081\ \mathrm{g/dm}^3$$

c) A(+): $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
K(−): $2NiO(OH) + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ni(OH)_2$

Gesamtreaktion: $2NiO(OH) + H_2 \rightarrow 2Ni(OH)_2$

d) $\Delta E = E_{(\mathrm{NiO(OH)/Ni(OH)_2})} - E_{(\mathrm{H_2O/H_2})} =$

$$\left[0.49 + \tfrac{\mathrm{R \cdot T}}{2 \cdot \mathrm{F}} \ln\left(\mathrm{c}^{-2}(\mathrm{OH}^-)\right)\right] - \left[0 + \tfrac{\mathrm{R \cdot T}}{\mathrm{F}} \ln\left(\mathrm{c}(\mathrm{H}^+)\right)\right] = \mathbf{1.32\ V}$$

e) $\Delta G = -254.7\ \mathrm{kJ/mol}$

8. FChO 2003

b) $71.07\ \mathrm{pm} = 2 \cdot d_{200} \cdot \sin 9.56°$
$d_{200} = 214\ \mathrm{pm},\ a = 428\ \mathrm{pm}$

c) Im Idealkristall enthält die Elementarzelle 4 Formeleinheiten FeO, hier aber nur 4 Formeleinheiten Fe_xO_1.

$$\rho = \frac{4 \cdot (M(\mathrm{Fe}) \cdot x + M(\mathrm{O}))}{N_A \cdot a^3} \qquad 5.71 = \frac{4 \cdot (55.85 \cdot x + 16.00)}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (4.28 \cdot 10^{-8})^3}$$

$x = 0.92$, $\mathbf{Fe_{0.92}O_1}$

d) $n(\mathrm{Fe}^{2+}) = y \qquad n(\mathrm{Fe}^{3+}) = 0,92 - y$
Ladungsausgleich: $2 \cdot y + 3 \cdot (0.92 - y) = 2 \Longrightarrow y = 0.76$

$\mathbf{Fe^{2+}}$: $\frac{0.76}{0.92} \cdot 100\% = 82.6\%$; $\mathbf{Fe^{3+}}$: $100\% - 82.6\% = 17.4\%$

e) $\mathbf{Fe^{II}_{0.76}Fe^{III}_{0.16}O}$

f) Je leichter oxidierbar ein Metall ist, desto kleiner ist x. Ni^{3+} ist sehr instabil (nur wenige Verbindungen des dreiwertigen Nickels sind bekannt), deshalb ist x bei Ni_xO am gröSSten; Mn^{2+} ist sehr leicht zu Mn^{3+} oxidierbar, deshalb ist x bei Mn_xO am kleinsten.