**40. Österreichische Chemieolympiade**

**Bundeswettbewerb**

****



**Lösungen**

**Aufgabe 1 44 bp ≙ 15 rp**

**Titan und andere Metalle**

**A. Vom Erz zum Element**

|  |
| --- |
| *1.1. Berechnen Sie die empirische Formel von Titanit* ***2bp*** |
| *Formel:* CaTiSiO5 |
| *Berechnung:*Ti: Ca: Si: = 0,5101 O: Verhältnis 1:1:1:5 |

|  |
| --- |
| *1.2. Geben Sie für die Reaktionen im Schema abgestimmte Gleichungen an und formulieren Sie daraus eine Bruttogleichung für das dargestellte Verfahren.* |
| *A:* FeTiO3 + C → Fe + CO + TiO2***0,5bp*** |
| *B:* TiO2 + 2 C + 2 Cl2 → TiCl4 + 2 CO***0,5bp*** |
| *C:* TiCl4 + 2 Mg → Ti + 2 MgCl2***0,5bp*** |
| *D:* MgCl2 → Mg + Cl2 ***0,5bp*** |
| *Brutto:* FeTiO3 + 3 C → Fe + 3 CO + Ti***1bp*** |

|  |
| --- |
| *1.3. 1000 kg einer gemäß der Bruttogleichung zusammengesetzten Reaktionsmischung werden eingesetzt. Welche Masse Titan kann daraus maximal entstehen?* ***4bp*** |
| *Masse von Ti:* 255 kg Ti |
| *Berechnung:* *M*(FeTiO3) = 151,72 g/mol *n*·151,72 + 3n·12,01 = 106 g daher *n*=5326 mol  *m*(Ti) = 5326mol·47,87g/mol = 255 kg Ti |

|  |
| --- |
| *1.4. Durch welchen Prozess kann Reaktion D realisiert werden?* ***1bp*** |
| Elektrolyse, Schmelzflusselektrolyse |

|  |
| --- |
| *1.5. Vervollständigen Sie die Gleichung zur Herstellung von Bariumtitanat(IV) aus TiO2:* ***1bp*** |
| BaCO3 + TiO2 → BaTiO3 + CO2 |

|  |
| --- |
| *1.6. Geben Sie eine vollständige Zerfallsgleichung für 45Ti an.* ***1bp*** |
|  |
| *1.7. Welche spezifische Aktivität weist die zur Seite gelegte Probe nach 3,0 Stunden auf?* ***3bp*** |
| *Spezifische Aktivität nach 3,0 Stunden:* 33,54 Bq/g |
| *Berechnung:*  |

|  |
| --- |
| *1.8. Berechnen Sie die Gesamtausbeute der Reaktionsfolge (A,B,C,D) an Ti bezogen auf das eingesetzte FeTiO3 in %.* ***4bp*** |
| *Ausbeute in %:* 80.0 % |
| *Berechnung:* Gesamtaktivität Anfang: 82,6 g · 65,91 Bq/g = 5681,4 Bq Abnahme mit der Zeit – Aktivität nach 210 min (3,5h)  Anteil davon in der Ausbeute: Ausbeute 80,0% |

**B. Andere Ti-Verbindungen -- Kristallgitter**

|  |
| --- |
| *1.9. Geben Sie die Elektronenkonfiguration von Ti3+ an.* ***1bp*** |
|  1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d1 |

|  |
| --- |
| *1.10. Berechnen Sie den Ionenradius von N3− mit Hilfe der Kapustinskii-Gleichung. Zeigen Sie ihre Berechnung.* ***6bp*** |
| *Ionenradius von Nitrid N3−* 1,64Å |
| *Berechnung:*Abkürzung*:*  *r0* = 2,31Å = *r*Ti + *r*N daher *r*N = 1,64Å |

|  |
| --- |
| *1.11. Berechnen Sie mit Hilfe der Angaben die Seitenlängen x und y der Vorderseite.* |
| *x = 3,562* Å ***2bp*** | *y = 3,548* Å ***2bp*** |
| *Berechnung:* Betrachte Vorderseite – es gilt: und |

**C. Komplexe von Chrom und Cobalt**

|  |
| --- |
| *1.12. Schreiben Sie für (a) bis (e) jeweils die fehlenden Namen bzw. Formeln. je* ***0,5 bp*** |
| *(a)* Pentaamminbromidocobalt(III)-sulfat |
| *(b)* Pentaamminsulfatocobalt(III)-bromid |
| *(c)* [CrCl2(OH2)4]Cl · 2 H2O |
| *(d)* [CrCl(OH2)5]Cl2 · H2O |
| *(e)* Kaliumhexafluoridocobaltat(III) |

|  |
| --- |
| *1.13. Ordnen Sie (a) bis (e) den römischen Zahlen I bis V zu. je* ***0,5 bp*** |
| *I: (a)* | *II: (e)* | *III: (c)*  | *IV: (b)* | *V: (d)* |
| *Begründen Sie die Zuordnung mit Berechnungen, chemischen Gleichungen oder verbal.*Gefäße III, IV und V müssen Bromid bzw. zweimal Chlorid enthalten. Gefäß I: SO42- + Ba2+ → BaSO4 M(c) = M(d) = 266,47 g/mol → Gefäß III enthält (c)Massenverlust durch Trocknen → Kristallwasser → haben nur (c) und (d) → in Gefäß V muss (d) sein.Molmasse 290,23 g/mol ist (e)  |

|  |
| --- |
| *1.14 Wie heißt die Konstitutionsisomerie von (a) und (b)?* ***1 bp*** |
| Ionisationsisomerie |

|  |
| --- |
| *1.15. Wie viele Diastereomere können beim Kation von (c) auftreten und durch welche Vorsilben werden sie benannt?* ***1 bp*** |
| zwei -- *cis* und *trans* |

|  |
| --- |
| *1.16. Berechnen Sie Δ*O *in kJ/mol.* ***2 bp*** |
| *Δ*O =  |
| *Berechnung:* *E =*  |

|  |
| --- |
| *1.17. Skizzieren Sie ein d-Orbitalschema für den Komplex in (e)* ***4 bp*** |
| *GS MBP HD:Users:schoeb:Documents:Chemie:Olympiade:OECHO 40:Bewerb:CoKomplexOrbitalschema.jpg* |

|  |
| --- |
| *1.18. Berechnen Sie das magnetische Moment in Einheiten von μB.* ***1 bp*** |
| *μ=*  |
| *Berechnung:* |

**Aufgabe 2 38 bp ≙ 13 rp**

**Verschiedene Gleichgewichte**

**A.** **Die Alkalibatterie**

|  |
| --- |
| *2.1. Geben Sie die beiden Reaktionsgleichungen für die Bildung von MnOOH bzw. Mn(OH)3 aus Mn2O3 durch die Aufnahme von Wasser an.* |
| *Mn2O3 + H2O ⇌ 2 MnOOH* *Mn2O3 + 3 H2O ⇌ 2 Mn(OH)3* ***2 bp*** |

|  |
| --- |
| *2.2. Berechnen Sie die freie Standardreaktionsenthalpie für die Reaktion von Mn2O3 zu Mn(OH)3.* |
| *ΔG0= 77 kJ* ***3 bp*** |
| *Berechnung:**2 Mn(OH)3 + 2e- ⇌ 2 Mn(OH)2 + 2 OH- E03 = 0,15 V**Mn2O3 + 3 H2O + 2e- ⇌ 2 Mn(OH)2 + 2 OH- E04 = -0,25 V**Mn2O3 + 3 H2O ⇌ 2 Mn(OH)3 E07 = E04 – E03 = -0,40 V* *ΔG07 = -z·F·E07 = 77 kJ* |

|  |
| --- |
| *2.3. Berechnen Sie die freie Standardreaktionsenthalpie für die Reaktion von Mn2O3 zu MnOOH.* |
| *ΔG0= 5,8 kJ* ***4 bp*** |
| *Berechnung:**2 MnOOH + H2O + Zn ⇌ 2 Mn(OH)2 + ZnO E02 = 1,06 V**Zn + 2 OH- ⇌ ZnO + H2O + 2e- E01 = 1,28 V**2 MnOOH + 2 H2O + 2e- ⇌ 2 Mn(OH)2 + 2 OH- E08 = E02 – E01 = -0,22 V**Mn2O3 + 3 H2O + 2e- ⇌ 2 Mn(OH)2 + 2 OH- E04 = -0,25 V**Mn2O3 + H2O ⇌ 2 MnOOH E09 = E04 – E08 = -0,03 V* *ΔG09 = -z·F·E09 = 5,8 kJ* |

|  |
| --- |
| *2.4. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Mn(OH)2.* |
| *KL = 1,42·10-13* ***3 bp*** |
| *Berechnung:**Mn2+ + 2e- ⇌ Mn E05 = -1,18 V ΔG05 = -z·F·E05 =228 kJ**Mn(OH)2 + 2e- ⇌ Mn + 2 OH- E06 = -1,56 V ΔG06 = -z·F·E06 =301 kJ**Mn(OH)2 ⇌ Mn2+ + 2 OH- ΔG010 = ΔG06 - ΔG05 = 73,3 kJ* |

**B. Das Korallenriff**

|  |
| --- |
| *2.5. Berechnen Sie die minimale Konzentration an Carbonat-Ionen im Meerwasser, bevor es zu einer Auflösung der Kalkskelette kommt.* |
|  *8,3·10-7 mol/L* ***2,5 bp*** |
| *Berechnung:**[Ca2+]·[CO32-] = 8,7·10-9 ⟶*  |

|  |
| --- |
| *2.6. Berechnen Sie den pH-Wert, ab dem es zu einer Auflösung der Kalkskelette kommt.* |
| *pH = 6,92* ***8,5 bp*** |
| *Berechnung:* *⟶*  *⟶* *⟶ [H3O+] = 1,21·10-7* *⟶ pH = 6,92*  |

**C. Essigsäure und Schwefelsäure**

|  |
| --- |
| *2.7. Berechnen Sie den pH-Wert dieser Lösung. Vernachlässigen Sie dabei die Autoprotolyse des Wassers.* |
| *pH = 2,88* ***1bp*** |
| *Berechnung:* |

|  |
| --- |
| *2.8. Geben Sie für die Konzentrationen der in dieser Mischung vorkommenden Teilchen Zahlenwerte oder Ausdrücke mit Variablen an, wobei Sie vernünftige Annahmen über eventuell zu vernachlässigende Spezies treffen sollen.* |
| *[HAc] ≈ 0,05 [Ac-] = x [H2SO4] ≈ 0 [HSO4­-] = a [SO42-] = b**[H3O+] = 10-(2,88-0,300) = 10-2,58 = 0,00263 mol/L****3 bp*** |

|  |
| --- |
| *2.9. Berechnen Sie die Konzentration der verdünnten Schwefelsäure vor der Zugabe.* |
| *c = 0,00251 mol/L* ***9 bp*** |
| *Berechnung:* *⟶ x = 0,0003303 mol/L**[H3O+] = x + a + 2b ⟶ 0,00263 = 0,0003303 + a + 2b* *⟶*  *⟶ 0,00263 = 0,0003303 + a + 2·4,571·a* *⟶ a = 0,000227 mol/L* *⟶ b = 0,00104 mol/L**Vor dem Verdünnen: c = 0,00251 mol/L* |

|  |
| --- |
| *2.10. Begründen Sie Ihre Annahmen aus 2.8.* |
| *[HAc] = 0,05 – x x = 0,0003303 mol/L*  *⟶ Annahme [HAc] ≈ 0,05 korrekt* *⟶ Annahme [H2SO4] ≈ 0 korrekt****2 bp*** |

**Aufgabe 3 43 bp ≙ 15 rp**

**Kinetik und Thermodynamik**

**A. Zwei kinetische Probleme**

**Zur Reaktion (1):**

|  |
| --- |
| *3.1. Schreiben Sie das differentielle Geschwindigkeitsgesetz für Reaktion (1) auf und beweisen Sie dieses durch eine kurze Rechnung.* ***2bp*** |
| *Gesetz:*  |
| *Berechnung:**;*  *⇒ 1. Ordnung* *⇒ 0. Ordnung* |

|  |
| --- |
| *3.2. Berechnen Sie die Ausgangskonzentrationen des t-Butylbromid.* ***2bp*** |
| *Exp1: c0 (t-BuBr) = 0,212 mol/L* | *Exp2: c0 (t-BuBr) = 0,318 mol/L* |
| *Berechnung für ein Beispiel:* |

|  |
| --- |
| *3.3. Berechnen Sie die Konzentrationen an t-Butylbromid nach jeweils einer Stunde für Experiment (1) und (2).* ***3bp*** |
| *ct (1) = 0,201 mol/L* | *ct (2) = 0,302 mol/L* |
| *Berechnung für ein Beispiel:*    |

|  |
| --- |
| *3.4. Berechnen Sie jetzt mit Hilfe des differentiellen Geschwindigkeitsgesetzes die Reaktions-geschwindigkeiten in Experiment 1 und 2 und damit einen Mittelwert der Geschwindigkeits-konstanten.* ***3bp*** |
| *v(1) = 0,0106 mol/L·h* | *v(2) = 0,0159 mol/L·h* |
| *k = 5,00·10-2 h-1* |
| *Berechnung:* |

**Zur Reaktion (2):**

|  |
| --- |
| *3.5. Welche Reaktionsordnung vermuten Sie aufgrund des chemischen Systems?* ***1bp*** |
| *Reaktionsordnung: 2. Ordnung* |

|  |
| --- |
| *3.6. Berechnen Sie die Anfangskonzentrationen der Reaktanten.* ***2bp*** |
| *c0(Brommethan) = 1,00 mol/L* | *c0(Natriummethylat) = 1,00 mol/L* |
| *Berechnung:* |

|  |
| --- |
| *3.7. Berechnen Sie die Konzentrationen den Brommethan bzw. Natriummethylat nach 30, 60, 90, 120 und 150 Minuten.* ***4bp*** |
| *ct(30) = 0,984 mol/L* | *ct(60) = 0,968 mol/L* | *ct(90) = 0,953 mol/L* |
| *ct(120) = 0,938 mol/L* | *ct(150) = 0,923 mol/L* |  |
| *Berechnung an einem Beispiel:* |

|  |
| --- |
| *3.8. Beweisen Sie durch eine Berechnung Ihre Vermutung bei Punkt 2.7. und ermitteln Sie einen Mittelwert für die Geschwindigkeitskonstante.* ***4bp*** |
| *k (30) = 5,56·10-4 L/mol·min* | *k (60) = 5,55·10-4 L/mol·min* | *k (90) = 5,53·10-4 L/mol·min* |
| *k (120) = 5,53·10-4 L/mol·min* | *k (150) = 5,55·10-4 L/mol·min* | *KM = 5,54·10-4 L/mol·min* |
| *Berechnung an einem Beispiel:**K bleibt konstant ⇒ 2. Ordnung* |

**B. Vier (ungewöhnliche?) Verbindungen**

|  |
| --- |
| *3.9. Welches Element ist X?*  |
| *X: Fluor, F2* ***1bp*** |

|  |
| --- |
| *3.10. Nennen Sie die Formeln von A, B, C und D. Zeigen Sie Ihre Berechnungen wo dies möglich ist.* |
| *A: CF4* ***2,5bp*** | *B: PF3* ***1bp*** |
| *C: XeF4* ***1,5bp*** | *D: SF4* ***2bp*** |
| *Berechnungen:**A:* *3 Fluor: M(Element) ⇒ P**4 Fluor: M(Element) ⇒ C**PF3 oder CF4, die Beschreibung der Eigenschaften und die Tatsache, dass B PF3 ist, lassen nur CF4 zu.**C: 207 - 3·19 = 150 g/mol, wäre M von Samarium, SmF3 möglich, aber kein Molekül!**207-4·19 = 131, ist M von Xe, daher XeF4**D: , wäre Mg, aber MgF3 ist Unsinn*, *, Schwefel, SF4 sinnvoll* |

|  |
| --- |
| *3.11. A und C haben auf den ersten Blick ganz ähnliche Formeln. Tatsächlich ist ihr räumlicher Aufbau ganz unterschiedlich. Skizzieren Sie die dreidimensionale Struktur der beiden Moleküle unter Verwendung der VSEPR-Theorie und finden Sie für beide Strukturen die Punktgruppe.* |
|  ***2bp*** *Td* |  ***2bp*** *D4h* |

|  |
| --- |
| *3.12. Schreiben Sie eine abgestimmte Gleichung für diese Synthese auf.*  |
| *P4 + 6 H2 ⇄ 4 PH3* ***1bp*** |

|  |
| --- |
| *3.13. Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie des Vorganges 3.12. und damit die Bildungswärme von Phosphan bei 298 K.*  |
|  *1,25 kJ/mol* ***2bp*** |
| *Berechnung:**Die Gleichung von 3.6. ergibt sich durch: (a) + (b) + 3×(c) - 4×(d)**-2984 – 415 - 3·572 + 4·1280 = 5,0 kJ für 4 mol ⇒ 1,25 kJ/mol* |

|  |
| --- |
| *3.14. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Phosphansynthese bei 300°C.*  |
| *K = 4,9·10-9* |
| *Berechnung:* ***7bp*** |

**Aufgabe 4 49 bp ≙ 17 rp**

**Stickstoff-Heterocyclen**

1. **Cimetidin, ein Histaminrezeptor-Antagonist**

|  |
| --- |
| *4.1. Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln von* ***A, B, D****,* ***E*** *und* ***F****.*  |
| ***2bp*** | ***1bp*** | ***2bp*** |
| ***3bp*** | ***3bp*** |

|  |
| --- |
| *4.2. Um welche Art von Reaktion handelt es sich bei der der Umwandlung von* ***C*** *nach* ***E*** *bzw. von* ***E*** *zum Cimetidin (Beachten Sie die –CN-Gruppe!)* |
| *1,4-Nucleophile Addition an ein konjugiertes System, danach Eliminierung* ***1bp*** |

|  |
| --- |
| *4.3. Zeichnen Sie den Mechanismus der Reaktion* ***C*** *→* ***E****. (Ersetzen Sie die Kette durch R, zeichnen Sie Pfeile um die Positionen des „Angriffs“ zu kennzeichnen).* |
|  ***3bp*** |

**B: Ketorolac, ein Entzündungshemmer**

|  |
| --- |
| *4.4. Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen* ***U, V, X*** *und* ***Y****.* |
| ***2bp*** | ***1bp*** |
| ***2bp*** | ***2bp*** |

|  |
| --- |
| *4.5. Nach welchem Mechanismus läuft die Reaktion von* ***X*** *nach* ***Y****? Denken Sie an AIBN.* |
| *Radikalische Cyclisierung* ***1bp*** |

**Ketorolac** fällt als racemisches Gemisch an, wobei nur das (*S*)-Enantiomere medizinisch wirksam ist.

|  |
| --- |
| *4.6. Zeichnen Sie das (S)-Enantiomere des Ketorolac.*  |
| ***2bp*** |

**C. Norflurazon und Diclomezin, zwei Herbizide des Pyridazinon-Typs**

|  |
| --- |
| *4.7. Schreiben Sie die Strukturformeln von* ***G, H*** *und* ***J*** *an.* |
| ***1bp*** | ***1bp*** | ***1bp*** |

|  |
| --- |
| *4.8. Schreiben Sie die Formel für das Reaktionsprodukt einer Carbonsäure RCOOH mit Hydrazin an. Wie heißt diese Substanzklasse?* |
| *Formel:* ***0,5bp***RCONHNH2   | *Name:* ***0,5bp***Säurehydrazide, Hydrazide |
| *4.9. Schreiben Sie das Reaktionsprodukt eines Aldehyds RCHO mit Hydrazin an. Wie heißt diese Substanzklasse?* |
| *Formel:* ***0,5bp***RCH=NNH2 | *Name:* ***0,5bp*** Hydrazone |

|  |
| --- |
| *4.10. Ordnen Sie die beiden N-Atome in Verbindung* ***I*** *den beiden Substanzklassen zu.* |
| ***2bp*** |

|  |
| --- |
| *4.11. Zeichnen Sie die Stereoisomeren von Mucochlorsäure.* |
| ***2bp*** |

|  |
| --- |
| *4.12. Schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für diese Umwandlung an.* |
| C5H4O2 + 5 Cl2 + 3 H2O → C4H2Cl2O3 + CO2 + 8 HCl ***3bp*** |

|  |
| --- |
| *4.13. Mucochlorsäure kann auch in einer tautomeren cyclischen Form* ***K*** *vorliegen. Zeichnen Sie die Strukturformel von* ***K****.*  |
| ***2bp*** |

|  |
| --- |
| *4.14. Schreiben Sie eine Summenformel für das Teilchen, das den Peak bei 126 m/e erzeugt.* |
| [C3H235Cl37ClO]+ ***2bp*** |

|  |
| --- |
| *4.15. Zeichnen Sie Strukturformeln der Verbindungen* ***L****,* ***M****,* ***N*** *und* ***O****.* |
| ***2bp*** | ***2bp*** |
| ***2bp*** | ***2bp*** |