**Liebe Teilnehmerin, lieber Teilnehmer am Landeswettbewerb 2015!**

* Sie dürfen als Hilfsmittel für den theoretischen Wettbewerb einen nicht programmierbaren Taschenrechner und das mitgelieferte Periodensystem, sowie die Angaben auf dieser ersten Seite verwenden. **Es darf kein anderes PSE verwendet werden. Rechnen Sie mit allen Stellen der Molmassen in diesem PSE.**
* Die Tabelle mit den Naturkonstanten sowie die Sammlung von Formeln enthalten einige nützliche Informationen.
* Schreiben Sie Ihre Nummer in das Feld rechts oben! Geben Sie **diese zusammen gehefteten Blätter** (18 Seiten) ab. **Nehmen Sie das Heft nicht auseinander!** Sie haben auch **Konzeptpapier** zur Verfügung, dieses wird **nicht abgesammelt und nicht bewertet**!
* Sollten Sie allerdings in ein Antwortkästchen etwas Falsches geschrieben haben, dann schreiben Sie die richtige Antwort auf Konzeptpapier. Markieren Sie dabei genau, zu welchem Antwortkästchen dies gehört und geben Sie dieses Papier mit **Ihrer Nummer** zusätzlich ab.

|  |  |
| --- | --- |
| *F* = 96485 A·s·mol-1  *NA* = 6,0221·1023 mol-1  *R* = 8,314 J·mol-1·K-1 | Standardtemperatur für thermodynamische Daten: *T* = 298,15 K (25°C) |

|  |  |
| --- | --- |
| **Gesetzmäßigkeit** | **Formel** |
| Stoffmenge |  |
| Dichte |  |
| Stoffmengenkonzentration |  |
| Absolute Teilchenzahl |  |
| Freie Standardenthalpie-Standardpotential |  |
| Freie Standardenthalpie-Gasgleichgewicht |  |
| pH-Wert schwacher Säuren |  |
| pH-Wert schwacher Basen |  |
| Konjugierte Paare |  |
| Henderson-Hasselbalch-Gleichung |  |
| Faradaygesetz der Elektrolyse |  |
| Volumenformeln |  |
| Zylinderoberfläche |  |
| Stefan-Boltzmann-Gesetz |  |

**Problem A - 8 Punkte**

**Multiple Choice**

**Kreisen** Sie **den** jeweiligen Buchstaben der richtigen Antwort ein.

1. Einer der folgenden 5 Stoffe ist kein Metall, welcher?

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **a** | Na | **b** | Fe | **c** | Ba | **d** | Br2 | **e** | Hg |

2. Welcher der folgenden organischen Stoffe ist in Wasser gut löslich?



|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **a** | C15H31COOH | **b** | C6H12 | **c** |  | **d** |  | **e** | C12H25NH2 |

3. Welches der folgenden Teilchen besitzt die Elektronenkonfiguration 1s22s22p63s23p6?

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **a** | Ne | **b** | Kr | **c** | Br - | **d** | K+ | **e** | Mg2+ |

4. Wie groß ist die **Gesamt**zahl an p-Elektronen in einem einzelnen Phosphoratom im Grundzustand?

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **a** | 3 | **b** | 4 | **c** | 6 | **d** | 9 | **e** | 12 |

5. Welches Element hat den größten Atomradius?

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **a** | Br | **b** | K | **c** | Ca | **d** | Mg | **e** | Na |

6. Die Umwandlung von Glucose zu Ethanol (alkoholische Gärung) wird durch folgende Gleichung beschrieben:

x C6H12O6 → y C2H5OH + z CO2

Wie lauten die Koeffizienten x, y und z in der abgestimmten Reaktionsgleichung?

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **a** | 1,3,1 | **b** | 1,3,3 | **c** | 1,2,2 | **d** | 1,1,4 | **e** | 2,4,2 |

7. Katalysatoren in Benzinmotoren sind so konstruiert, dass sie

**a** CO und NOx oxidieren

**b** CO und NOx reduzieren

**c** CO oxidieren und NOx reduzieren

**d** CO reduzieren und NOx oxidieren

**e** nur NOx reduzieren

8. Wenn man festes KOH mit festem NH4Cl verreibt, entsteht ein Gas. Welches Gas ist es?

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **a** | Cl2 | **b** | H2 | **c** | H2O | **d** | HCl | **e** | NH3 |

9. Bei welcher der folgenden Gleichgewichtsreaktionen bewirkt eine Verringerung des Volumens des Reaktionsgefäßes auch eine Verringerung an Produkt (bei konstanter Temperatur)?

**a** CaCO3(s) ⇆ CaO(s) + CO2(g)

**b** 2 SO2(g) + O2(g) ⇆ 2 SO3(g)

**c** HCl(g) + H2O(l) ⇆ H3O+(aq) + Cl- (aq)

**d** SO2(g) + NO2(g) ⇆ SO3(g) + NO(g)

**e** N2(g) + 3 H2(g) ⇆ 2 NH3 (g)

10. Gegeben sind folgende Standardpotentiale:

Sn2+ + 2e- → Sn = -0,14 V

Mn2+ + 2e- → Mn = -1,03 V

Welche Spezies ist das beste Oxidationsmittel?

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **a** | Sn2+ | **b** | Sn | **c** | Mn2+ | **d** | Mn | **e** | nicht bestimmbar |

**Problem B – 7 Punkte**

**Einfache Rechnungen**

1. Das Kaliumsalz K2S2Ox enthält 36 Massenprozent Sauerstoff.

|  |
| --- |
| *Wie lautet die Formel des* ***Anions*** *dieses Salzes?* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

2. Benzocain ist ein bekanntes Lokalanästhetikum. Es kann aus äquimolaren Mengen   
p-Aminobenzencarbonsäure und Ethanol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure synthetisiert werden. Bei einer Synthese nach dem Schema unten werden 1,50 g Benzocain gewonnen.



|  |
| --- |
| *a) Wie viele C-Atome sind in 1,50 g Benzocain enthalten?* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |
| --- |
| *b) Welche Masse an p-Aminobenzencarbonsäure muss man einsetzen, um 1,50 g Benzocain zu erhalten, wenn man Ethanol im Überschuss einsetzt?* *Die Ausbeute beträgt 88%.* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

Man setzt 1,00 g p-Aminobenzencarbonsäure mit 2,0 mL Ethanol um. Die Dichte von Ethanol ist 0,789 g/mL. Nehmen Sie an, dass keine Nebenreaktionen ablaufen (≙ 100% Ausbeute).

|  |
| --- |
| *c) Welche Stoffmenge Ethanol bleibt bei dieser Reaktion übrig?* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

3. In einem Schulversuch wird eine farblose, wässrige NaI-Lösung, *c* = 0,1 mol·L-1, die etwas Phenolphthalein enthält, mit einer 9 V Batterie elektrolysiert, dabei fließen 90,0 Minuten lang 0,200 A durch die Lösung.

|  |
| --- |
| *a) Schreiben Sie die Gleichungen für die Reaktionen an der Anode und der Kathode auf.* |
| *Anode:* |
| *Kathode:* |

|  |
| --- |
| *b) Welche Beobachtungen machen Sie bezüglich der Farbe der Lösung an der Anode und der Kathode?* |
| *Anode:* |
| *Kathode:* |

|  |
| --- |
| *c) Berechnen Sie Menge an Elektronen in mol, die durch die Lösung transportiert werden.* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |
| --- |
| *d) Berechnen Sie die Stoffmengen an Produkten an Anode und Kathode.* |
| *Anode:* |
| *Kathode:* |

**Problem C – 15 Punkte**

**Anorganische Chemie - Wolfram**

**1. Wolframmetall**

Wolfram hat von allen Metallen den höchsten Schmelzpunkt (3410°C) und eine sehr hohe Dichte (*ρ* = 19,3 g/cm3). Wegen beider Eigenschaften wird es geschätzt.

Die Weltvorkommen an Wolfram werden derzeit auf 2,9 Millionen Tonnen geschätzt.

|  |
| --- |
| *a) Welche Masse hat ein Wolfram-Würfel mit der Seitenlänge 10 cm?* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |
| --- |
| *b) Welche Seitenlänge hätte ein Würfel, der das gesamte Weltvorkommen an Wolfram umfasst?* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

Wegen seines hohen Schmelzpunktes kommt Wolfram als Metall für Glühfäden in klassischen Glühbirnen und in Halogenlampen zum Einsatz. So ein Glühfaden in einer Halogenlampe hat eine Masse von *m* = 0,977 mg und eine Länge von *l* = 2,21 cm. Er besitzt einen kreisförmigen Querschnitt.

|  |
| --- |
| *c) Welchen Durchmesser hat der verwendete Draht?* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |
| --- |
| *d) Wie viele W-Atome sind in diesem Draht enthalten?* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

Dass der Glühdraht einer Glühbirne sehr heiß werden muss, hat mit der gewünschten Lichtleistung und der Lichtfarbe zu tun. In erster Näherung kann man den W-Draht als schwarzen Körper betrachten, für den die Strahlungsleistung *P* (in W) durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz gegeben ist. Die Oberfläche *A* (in m2) des Strahlers geht ebenso ein wie die Temperatur *T*.

|  |
| --- |
| *e) Berechnen Sie die Gesamtleistung, die durch den oben genannten Draht bei einer Temperatur von 3400 K emittiert wird. Betrachten Sie dazu den Draht als Zylinder und rechnen Sie nur mit der Mantelfläche.* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |
| --- |
| *f) Auf welchen Bruchteil fällt dieser Wert, wenn die Temperatur des Glühfadens nur halb so hoch ist?* |
| *Kreuzen sie richtig an.*  O O O O O O |

**2. Gewinnung von Wolfram**

Wolfram ist ein eher seltenes Element der Erdkruste, etliche Minerale sind bekannt, darunter Scheelit (CaWO4), der auch bei Mittersill in Salzburg abgebaut wird.

Erzlagerstätten gelten als abbauwürdig, wenn sie zwischen 0,1 und 2,5% der Wolframverbindung **12** (siehe unten) haben. Im Mittel enthalten die weltweit abgebauten Erze 0,5% dieser Verbindung, die ihrerseits 79,3% W enthält.

|  |
| --- |
| *g) Welche Masse metallischen Wolframs lassen sich aus einer Tonne Erz mit durchschnittlichem Wolframerzgehalt maximal gewinnen? (Gehen Sie von 100%iger Ausbeute aller Umsetzungen aus.)* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

Im folgenden Reaktionsgleichungsrätsel geht es um Reaktionen rund um die Gewinnung von Wolfram. *Dabei sollen Sie in die Kästchen die Formeln der Verbindungen und in die Kreise stöchiometrische Koeffizienten (ggf. auch 1) so eintragen, dass abgestimmte Gleichungen herauskommen.* Gleiche Zahlen bedeuten klarerweise gleiche Verbindungen. Wenn im Schema keine Zahl vor einem Kästchen steht, so ist automatisch der Koeffizient 1 gemeint.

**Tipp: Lesen Sie in Ruhe die Angabe und „knacken“ Sie das Beispiel, indem Sie von den einfachen Reaktionen ausgehen.**

Die folgenden weiteren Hinweise können helfen:

* In Reaktion (1) wird Scheelit **1** mit **2** umgesetzt.
* Produkt **3** enthält das Wolfram in seinem Anion(= Stoff **6**).
* Kation **5** verleiht ihm eine intensive orangegelbe Flammenfärbung.
* Beim Ansäuern (Reaktion (3)) bildet sich aus **6** das Parawolframat H2W12O4210−.
* In Reaktion (4) bekommt dieses ein Kation und wird als Salz **10** gefällt.
* Das Kation von **10** entsteht, wenn die stechend riechende, gasförmige Verbindung **9** in **8** eingeleitet wird.

(1) + → +

**4**

**3**

**2**

**1**

CaWO4

(2)  +

**6**

**5**

**3**

(3) + H2W12O4210− +

**8**

**7**

**6**

(4) H2W12O4210−+ + → +

**10**

**11**

**8**

**9**

* **10** wird nun gereinigt und anschließend thermisch zersetzt. Dabei bildet sich **12**, das schließlich - in Reaktion (6) - zum Wolfram reduziert wird.

(5) + +

**8**

**9**

**10**

**12**

(6) + → W +

**13**

**12**

**8**

* Das für seine Härte sehr geschätzte Wolframcarbid **15** kann gebildet werden, indem man **12** mit dem Element **14** reduziert, wobei neben **15** das gasförmige **16** entsteht.
* **16** entsteht übrigens auch, wenn man **2** oder **4** mit Säure behandelt.
* Alternativ kann man W auch direkt mit **14** reagieren lassen. Für Nicht-Chemiker muss Gleichung (8) aussehen wie ein schlechter Witz.

**16**

**15**

**14**

**12**

(7) + → +

**15**

**14**

(8) W + →

* Gleichung (9) zeigt, wie **12** in basischer Lösung zu **3** reagieren kann.
* Gleichung (10) macht schließlich klar, was schon in der Frühzeit der Glühbirne entdeckt worden war. Dass man nämlich den Glühfaden vor dem Luftsauerstoff schützen muss, da er sonst verbrennt. Bei Wolframglühdrähten würde sich gleich wieder **12** bilden.

**8**

**3**

**11**

**5**

**12**

(9) + + → +

**12**

(10) 2 W + 3 O2 → 2

**Problem D – 11 Punkte**

**Physikalische Chemie**

1. Löst man 0,6600 g einer unverzweigten Monocarbonsäure (HA) in 50,00 mL Wasser, so erhält man Lösung X. Die gesamte Lösung X wird mit NaOH (*c* = 0,1250 M) titriert.

Nachdem man 25,00 mL der Natronlauge zugegeben hat, zeigt die Lösung einen *pH* von 4,68. Nach Zugabe von 60,00 mL der NaOH ist der Äquivalenzpunkt erreicht.

|  |
| --- |
| *a) Berechnen Sie die Molmasse der Säure HA.* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |
| --- |
| *b) Zeichnen Sie die Struktur von HA.* |
|  |

|  |
| --- |
| *c) Berechnen Sie die Säurekonstante der Säure HA.* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |
| --- |
| *d) Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung X zu Beginn der Titration (wenn Sie bei b) keinen Wert errechnen konnten, setzen Sie den Wert KA = 1,80 ·10-5  ein).* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |
| --- |
| *e) Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung am Äquivalenzpunkt.* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

2. Eine gesättigte Lösung von Br2 in Wasser hat eine Konzentration von 0,2141 mol·L-1 bei 25ᵒC. Diese Lösung wird mit der Zeit sauer, weil sich durch eine Reaktion gleichzeitig Br - und undissoziiertes HOBr bilden. Im Gleichgewichtszustand ist *[HOBr]* = 0,00115 mol·L-1.

|  |
| --- |
| *f) Wie lautet die abgestimmte Reaktionsgleichung für die Bildung von Br - und HOBr?* |
|  |

|  |
| --- |
| *g) Welchen Wert hat die Gleichgewichtskonstante K1 dieser Reaktion?* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |
| --- |
| *h) Berechnen Sie die freie Standard-Reaktionsenthalpie für diese Gleichgewichts-Reaktion.* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |
| --- |
| *i) Das Standardpotenzial der Halbreaktion in welcher Br2 in Br - überführt wird, beträgt +1,087 V. Berechnen Sie das Standardpotenzial der Halbreaktion (Oxidation)*  *Br2 + 2 H2O → 2 HOBr + 2 H+ + 2 e -* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

Zur obigen Lösung wird Harnstoff CO(NH2)2 gegeben. Harnstoff reagiert weder mit H+ noch mit Br -, zersetzt aber HOBr nach:

CO(NH2)2 + 3 HOBr → 3 Br- + 3 H+ + CO2 + N2 + 2 H2O

und verschiebt damit das Gleichgewicht.

|  |
| --- |
| *j) Welche Masse an Harnstoff muss mindestens zu einem Liter der Lösung gegeben werden, damit das ursprüngliche Brom* ***vollständig*** *umgesetzt werden kann?* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

**Problem E – 12 Punkte**

**Organische Synthese**

Barbiturate leiten sich von der Barbitursäure ab, die als Beruhigungsmittel auf das Zentralnervensystem wirkt. Ein Beispiel eines Barbiturates, das als Antiepileptikum eingesetzt wird, ist Phenobarbital.

Phenobarbital kann aus Verbindung **A** und Verbindung **G**, synthetisiert werden.



Bei der vollständigen Verbrennung von 0,250 g der Verbindung **A** (Molmasse 60,0 g/mol) entstehen 0,178 g CO2 und 0,146 g H2O sowie 0,117 g N2.

Die Verbindung **G** kann nach dem folgenden Reaktionsschema synthetisiert werden:



* NBS = N-Bromsuccinimid, ist ein Bromierungsmittel
* Verbindung **B** zeigt im 1H-NMR-Spektrum ein Singulett bei 4,44 ppm und ein Multiplett zwischen 7,10 und 7,50 ppm im Intensitätsverhältnis 2:5.
* NaOEt ist eine starke Base
* Et- = C2H5-

|  |
| --- |
| *a) Ermitteln Sie die Summenformel von* ***A****.* |
| *Berechnung mit Resultat:* |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *b) Zeichnen Sie Konstitutionsformeln für* ***A****,* ***B****,* ***C****,* ***D****,* ***E****,* ***F*** *und* ***G****.* | | |
| *A* | *B* | *C* |
| *D* | *E* | *F* |
| *G* |  |  |

Bei der Reaktion von **F** nach **G** bildet sich mit NaOEt ein Zwischenprodukt **F‘**, das anschließend mit EtBr zu **G** reagiert.

|  |  |
| --- | --- |
| *c) Konstitutionsformel von* ***F‘****:* | *Nach welchem Mechanismus reagiert* ***F‘*** *mit EtBr?* |
|  |  |

|  |
| --- |
| *d) Was ist* ***X*** *in der Synthese von Phenobarbital?* |
|  |

Pentobarbital ist ein anderes mittellang wirkendes [Barbiturat](http://de.wikipedia.org/wiki/Barbiturat).

In der Veterinärmedizin wird Pentobarbital durch [intravenöse](http://de.wikipedia.org/wiki/Intraven%C3%B6s) oder [intraperitoneale](http://de.wikipedia.org/wiki/Intraperitoneale_Applikation) Injektion zum schmerzlosen und sicheren [Einschläfern](http://de.wikipedia.org/wiki/Einschl%C3%A4fern) von Groß- und Kleintieren verwendet.

|  |  |
| --- | --- |
| *e) Zeichnen Sie das chirale Zentrum im Pentobarbital mit einem \* ein. Wie viele Stereoisomere gibt es von Pentobarbital? In welchem stereochemischen Verhältnis stehen sie zueinander? Zeichnen Sie im leeren Feld die Struktur, die den Steredescriptor (S) besitzt.* | |
| http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/89/Pentobarbital.svg/248px-Pentobarbital.svg.png |  |
| *Anzahl der Stereoisomeren:* | |
| *Art der Stereoisomerie:* | |

**Problem F – 7 Punkte**

**Strukturermittlung**

Von sechs konstitutionsisomeren Verbindungen (A, B, C, D, E und F) mit der Summenformel C5H10O2 sind folgende Eigenschaften bekannt:

* Keine der Verbindungen ist verzweigt.
* Es handelt sich entweder um Ester oder um Oxoverbindungen (Aldehyde oder Ketone).

Die unten angeführten Tabellen zeigen die Positionen der Signale in den 1H-NMR- bzw. 13C-NMR-Spektren von typischen funktionellen Gruppen in ppm im Vergleich zu TMS:

1H-NMR: 13C-NMR:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Struktur | δ(ppm) | Struktur | δ(ppm) |
| R-**C**HO | 190-210 | R-**C**O-R | 200 - 220 |
| RO-**C**Hn- | 60 - 80 | R-**C**OOR‘ | 170 -180 |
| RH**C**=CHR | 110 - 150 |  |  |
|  |  |  |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Struktur | δ(ppm) | Struktur | δ(ppm) |
| -C**H**n- | 1 - 2 | R-C**H**O | 9,5 – 10,5 |
| =C**H**- | 4 - 5 | R-CO-C**H**3 | 2,0 – 2,6 |
| C**H**3O- | ≈3,5 | C6**H**5- | 6 - 9 |

*Einige grundsätzliche Bemerkungen zur 13C-NMR-Spektroskopie:*

*Der Bereich der chemischen Verschiebung, den 13C-Absorptionen abdecken, ist erheblich größer als in den 1H-NMR-Spektren (0 – 200 ppm). 13C-NMR-Spektren werden normalerweise Breitband-entkoppelt aufgenommen, so dass die 13C - 1H- Kopplungen verschwinden und daher alle Signale im 13C-Spektrum als Singulette auftreten.*

*Wie im 1H–NMR besitzen auch in der 13C–NMR–Spektroskopie* ***chemisch äquivalente Kerne******dieselbe chemische Verschiebung****.*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *a) Welche der 6 Verbindungen sind Ester, welche sind Oxoverbindungen? Kreuzen Sie an:* | | | | | | |
|  | *A* | *B* | *C* | *D* | *E* | *F* |
| *Ester* |  |  |  |  |  |  |
| *Oxoverbindungen* |  |  |  |  |  |  |

*b) Bestimmen Sie die Strukturen der sechs Isomeren mit Hilfe der Informationen, die in den 1H-NMR- und 13C-NMR-Spektren sowie in den Hinweisen oben gegeben sind.*

*Zeichnen Sie die jeweilige Konstitutionsformel neben das Wort „Verbindung…“.*

(Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, h = Sextett).

Verbindung A:



Verbindung B:



Verbindung C:



Verbindung D:



Verbindung E:



Verbindung F:

