**42. Österreichische Chemieolympiade**

**Bundeswettbewerb**



**Aufgabenheft für den theoretischen Teil – 2. Juni 2016**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **bp** | **rp** |
| **1: Manche Antibiotika** |  |  |
| **2: Der Birkenzucker** |  |  |
| **3: Eine Reise durch die Welt der Metalle** |  |  |
| **4. Was „Gschmackig’s“ aus Tirol** |  |  |
| **5: Kleines A bis G der Nickelkomplexe** |  |  |
| **6: Bombige Kalorimetrie** |  |  |
| **7: Eine kinetische Mixtur** |  |  |
| **8: Noch eine Reise: Elektrochemie mit Gleichgewicht** |  |  |

**Summe: .........../60**

**Name:........................................**

## Hinweise

* Sie haben für die Lösung der Wettbewerbsaufgaben 5 Stunden Zeit.
* Zur Lösung der Aufgaben verwenden Sie das Aufgabenheft und Konzeptpapier, ein PSE, die Seite mit Formeln, einen nicht programmierbaren Taschenrechner, ein Geo-Dreieck, einen Bleistift, einen Radiergummi sowie einen blauen oder schwarzen Schreiber, sonst keinerlei Hilfsmittel.
* Schreiben Sie Ihre Antworten in die dafür vorgesehenen Kästchen. **Nur diese Antworten werden korrigiert.** Wenn Sie mit dem Platz nicht auskommen, schreiben Sie auf Konzeptpapier mit dem Hinweis „gehört zu Punkt *x.xx.*“, wobei *x.xx.* die kursive Bezeichnung der Aufgabenstellung ist. Legen Sie dieses Konzeptpapier dem Aufgabenheft bei.
* **Unterstreichen Sie im Fall von Berechnungen das von Ihnen gewählte Endergebnis.**
* PSE und restliches Konzeptpapier können Sie mitnehmen.
* Diese Aufgabensammlung enthält 35 Seiten ohne Deckblatt.

## Konstanten und Daten

*R* = 8,314 J·mol-1·K-1 Standardbedingungen: 25°C, 1 bar

*NA* = 6,022·1023 mol-1 1 Å = 10-10 m

*F* = 96485 A·s·mol-1 273 K = 0°C

*c* = 2,998·108 m·s-1

*h* = 6,626·10-34 J·s

*qel*= 1,602·10-19 A·s

**spektrochemische Reihe**

I− < Br− < S2− < SCN− < Cl− < F− < OH− < ox < H2O < NH3 < en < NO2− < CN− <CO

## 

**Aufgabe 1 11 Punkte**

**Manche Antibiotika**

Die österreichische Sandoz GmbH mit ihrem Werk in Tirol ist der größte Hersteller von Antibiotika und der einzige bedeutende Produzent von Penicillin in der westlichen Welt. Die Firma deckt etwa zwei Drittel der weltweiten Produktion an Penicillin V ab, dem säurestabilen Penicillin, das [1951 von zwei Kundler Wissenschaftlern entdeckt worden ist](http://www.sandoz.at/ubersandoz/geschichte_index.shtml).

Dieses Penicillin V sowie drei weitere Antibiotika geben in dieser Aufgabe einen kleinen Einblick in Synthesewege der organischen Chemie.

**A. Prontosil**



Hinweis: **B** zeigt im Bereich der Molekülpeakregion die Signale *m/z* = 233 und *m/z* = 235 im Intensitätsverhältnis 3:1.

|  |  |
| --- | --- |
| *1.1. Zeichnen Sie Konstitutionsformeln der Verbindungen* ***B, C****,* ***D, E*** , ***F und Benzen-1,3-diamin.*** | |
| ***B*** | ***C*** |
| ***D*** | ***E*** |
| ***F*** | ***Benzen-1,3-diamin*** |

|  |
| --- |
| *1.2. Warum funktioniert Schritt* ***E****→****F*** *nicht, wenn anstelle von Benzen-1,3-diamin Benzen verwendet wird?* |
| ***verbale Begründung:*** |

|  |
| --- |
| *1.3. Welche Art der Stereoisomerie kann bei* ***F*** *auftreten?* |
|  |

**B. Chloramphenicol**



|  |  |
| --- | --- |
| *1.4. Zeichnen Sie Konstitutionsformeln der Verbindungen* ***A*** *und* ***B*** *und die**Konfigurationsformeln der Verbindungen* ***C*** *und* ***E.*** | |
| ***A*** | ***B*** |
| ***C*** | ***E*** |

|  |  |
| --- | --- |
| *1.5. Zeichnen Sie die Strukturformeln der reaktiven Teilchen in den Reaktionen von* ***A→B*** *und* ***D→E*** *und benennen Sie jeweils den zugehörigen Reaktionsmechanismus.* | |
| ***A→B***  ***Reaktionsmechanismus:*** | ***D→E***  ***Reaktionsmechanismus:*** |

|  |
| --- |
| *1.6. Benennen Sie Substanz* ***C*** *nach IUPAC.* |
|  |

**C. Trimethoprim**



Hinweise:

* Substanz **B** trägt den Namen: 3,4,5-Trihydroxybenzencarbonsäuremethylester.
* Substanz **E** ist ein Isomerengemisch.

|  |  |
| --- | --- |
| *1.7. Zeichnen Sie Konstitutionsformeln der Verbindungen* ***B, C****,* ***D und E*** *und schreiben Sie die Summenformel von* ***X*** *auf.* | |
| ***A*** | ***B*** |
| ***C*** | ***D*** |
| ***E*** | ***X*** |

Guanidin (Reagenz von Reaktion **E→F**) ist überraschend basisch *pKB* = 0,35.

|  |
| --- |
| *1.8. Welcher Effekt ist dafür im protonierten Guanidin verantwortlich? Zeichnen Sie mindestens zwei Strukturen, um das zu zeigen.* |
| ***Effekt:***  ***mit Strukturformeln:*** |

**D. Penicillin V**



|  |  |
| --- | --- |
| *1.9. Zeichnen Sie die Konfigurationsformeln der Verbindungen* ***A*** *und* ***B****.* | |
| ***A*** | ***B*** |

|  |
| --- |
| *1.10. Schreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von* ***A*** *nach* ***B*** *mit Strukturformeln und „Pfeilen“ für angreifende Teilchen auf. Zeichnen Sie nur jene Molekülteile auf, die an diesem Schritt beteiligt sind. Schreiben Sie für alles andere in üblicher Form „R“ für Rest.* |
|  |

|  |
| --- |
| *1.11. Schreiben Sie den Namen der in dieser Reaktion (****A****→****B****)**gebildeten speziellen funktionellen Gruppe auf.* |
|  |

**Aufgabe 2 4 Punkte**

**Der Birkenzucker**

Beim Monosaccharid **A** handelt es sich um Xylose. Dieser Name leitet sich vom griechischen Wort für Holz ab und deutet auf das Vorkommen dieses Zuckers in der Rinde (Holzzucker) hin. So kommt ein modifizierter Stoff in der Birke vor (Xylit oder Birkenzucker), der Bedeutung als Zuckeraustauschstoff [E](https://de.wikipedia.org/wiki/E-Nummer) 967 für Diabetiker erlangt hat.



Hinweis: Substanz **F** ist Idose und trägt den IUPAC-Namen (2S, 3R, 4S, 5R) 2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexanal.

|  |  |
| --- | --- |
| *2.1. Zeichnen Sie die Strukturformeln von* ***A*** *–* ***F*** *in der Fischerprojektion.* | |
| ***A*** | ***B*** |
| ***C*** | ***D*** |
| ***E*** | ***F*** |

|  |  |
| --- | --- |
| *2.2. Zeichnen Sie die beiden von F gebildeten Pyranosen* ***F1*** *und* ***F2****, in Haworthprojektion und benennen Sie die beiden Monosaccharide.* | |
| ***F1*** | ***F2*** |

|  |
| --- |
| *2.3. Geben Sie an, in welcher speziellen isomeren Beziehung* ***F1*** *und* ***F2*** *zueinander stehen.* |
|  |

|  |
| --- |
| *2.4. Zeichnen Sie die Strukturformel des Disaccharids in der Haworthprojektion, das durch Verknüpfung von* ***F1*** *und* ***F2*** *gebildet wird und keine positive Reaktion mit Fehling´scher Lösung zeigt.* |
|  |

Sollten Sie für **B** keine Struktur finden verwenden Sie zum Lösen der folgenden Aufgabe folgende Formel, die allerdings nicht der wirklichen Struktur von **B** entspricht.



|  |
| --- |
| *2.5. Wie viele Stereoisomere existieren von* ***B****?* |
|  |

# Aufgabe 3 9 Punkte

**Eine Reise durch die Welt der Metalle**

Im Lavanttal soll der Bergbau weiter ausgebaut werden. Dabei geht es um ein Metall **Y.**

Von Metall **Y** existiert eine binäre anorganische Verbindung **Z** (*M* = 45,88 g/mol), in der Sauerstoff und Metall **Y** im Verhältnis 1:1 vorliegen, und welche 69,75% Sauerstoff enthält.

|  |
| --- |
| *3.1. Zeigen Sie durch eine Rechnung, von welchem Metall* ***Y*** *die Rede ist.* |
|  |

Mit dieser Art von Metall kann Sauerstoff als Anion in der Form O2-, und binden.

|  |
| --- |
| *3.2. Geben Sie die tatsächliche Summenformel von Substanz* ***Z*** *an.* |
|  |

Das Metall **Y** weist eine Dichte von *ρ* = 0,534 g∙cm-3 auf und kristallisiert in einem Gitter mit *a* = 351 pm.

|  |
| --- |
| *3.3. Geben Sie nachvollziehbar an, in welchem kubischen Gitter dieses Metall kristallisiert.* |
|  |

Eine Möglichkeit zur Gewinnung des Metalls Barium ist die Reduktion von Schwerspat (Bariumsulfat) mit Kohlenstoff, wobei unter anderem eine Kohlenstoffverbindung mit der Oxidationszahl +IV entsteht. Danach wird das entstandene Metallsulfid mit Wasser und Kohlenstoffdioxid aufgearbeitet. Das hierbei entstehende Salz wird geglüht und die entstehende Metallverbindung mit Aluminium zum Metall und Aluminiumoxid umgesetzt.

|  |
| --- |
| *3.4. Schreiben Sie für die vier besprochenen Vorgänge abgestimmte Reaktionsgleichungen auf.* |
|  |
|  |
|  |
|  |

Das Metalloxid BaO kristallisiert im Natriumchlorid-Typ.

|  |
| --- |
| *3.5. Geben Sie die Koordinationszahlen der Metall- und Oxid-Ionen in der Kristallstruktur an.* |
|  |

Barium bildet verschiedenartige Oxide. Als ausgewählte Beispiele lassen sich BaO, BaO2 sowie Ba(O2)2 nennen.

|  |
| --- |
| *3.6. Formulieren Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen, die zur Bildung der drei Metalloxide aus den Elementen führen.* |
|  |
|  |
|  |

Beim Einleiten von Ozon in eine Lösung des Metalls Barium in flüssigem Ammoniak soll ein sepiabraunes, äußerst unbeständiges Metallozonid entstehen. Ionische Ozonide werden von Wasser äußerst heftig unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die entstehende Lösung ist basisch.

|  |
| --- |
| *3.7. Formulieren Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung der Reaktion des Ozonid-Ions mit Wasser. Ordnen Sie allen Atomen Oxidationszahlen zu.* |
|  |

Zur sicheren Speicherung großer Mengen Wasserstoff (z.B. für den Betrieb von Brennstoffzellen) eignen sich Metallhydride. Ein Beispiel für ein solches Metallhydrid ist Mg2NiH4, das durch starke Durchmischung („ball milling“) von Magnesiumhydrid und elementarem Nickel erhalten wird.

|  |
| --- |
| *3.8. Berechnen Sie den Wasserstoffgehalt von Mg2NiH4 in Massenprozent.* |
|  |

Nehmen Sie als sehr vereinfachende Arbeitshypothese an, dass in der Elementarzelle von Mg2NiH4 die Nickelatome kubisch-flächenzentriert angeordnet sind und die Mg-Ionen Tetraederlücken besetzen. Je vier Wasserstoffatome koordinieren um ein Nickel-Atom.

|  |
| --- |
| *3.9. Zeichnen Sie in die vorgegebene Elementarzelle alle Nickelatome (ohne H-Atome) als ausgemalte Kugeln ein sowie ein Magnesium-Ion Ihrer Wahl als Dreieck. Zeichnen Sie bei diesem Magnesium-Ion das zugehörige Tetraeder mit strichlierten Linien ein.* |
|  |

|  |  |
| --- | --- |
| *3.10. Wie viele Tetraederlücken und wie viele Oktaederlücken gibt es pro Elementarzelle?* | |
| *Tetraederlücken:* | *Oktaederlücken:* |

|  |
| --- |
| *3.11. Geben Sie die Anzahl der Formeleinheiten von Mg2NiH4 an, die eine Elementarzelle enthält.* |
|  |

Das Metallhydrid wird mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht. Die Beugung erster Ordnung an den (111)-Ebenen erfolgt bei der Verwendung von CuKα-Strahlung (λ = 1,542 Å) unter einem Winkel von 11,92°.

|  |
| --- |
| *3.12. Berechnen Sie den Gitterparameter a0 der Elementarzelle.* |
|  |

|  |
| --- |
| *3.13. Berechnen Sie die Dichte des Mg2NiH4-Pulvers in g/cm3.* |
|  |

# Aufgabe 4 6 Punkte

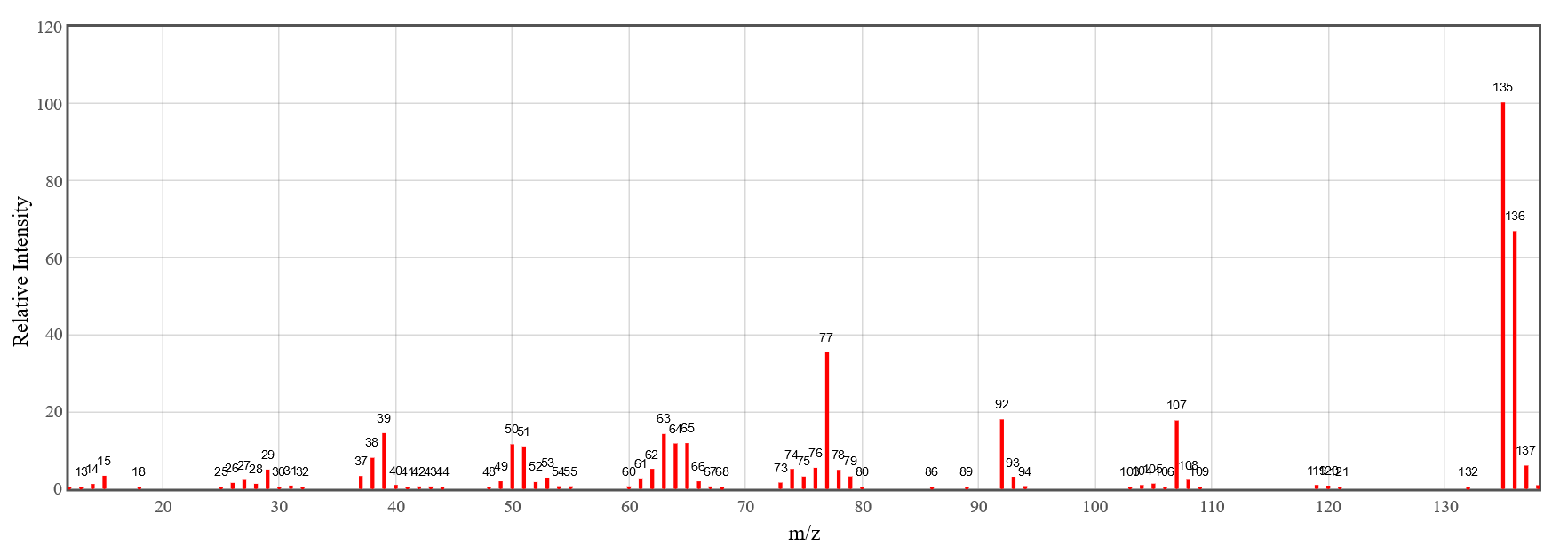
**Was „Gschmackig’s“ aus Tirol**

# A. Der Tiroler Zelten

Für die Zubereitung des Teiges eines schmackhaften Tiroler Zelten sind folgende Zutaten notwendig: 375g Roggenmehl, 375g Weizenmehl, 500ml lauwarmes Wasser, 20g Hefe, 1Tl Salz, 1Tl Kümmel, 1Tl Fenchel, ½ Tl Anis, ½ Tl Koriander, 1 Ei zum Bestreichen und halbierte Mandeln zum Verzieren.

Das im Teig des Tiroler Zeltens enthaltene Molekül **W** besteht aus 70,56% C, 5,93% H und Rest O. Das Massenspektrum der Substanz **W** ist als Spektrum 1 gegeben.

Spektrum 1:



|  |
| --- |
| *4.1. Berechnen Sie die Summenformel von Substanz* ***W****.* |
|  |

Spektrum 2 zeigt das 1H-NMR der Substanz **W**.



|  |
| --- |
| *4.2. Geben Sie die tatsächliche Strukturformel von Substanz* ***W*** *an.* |
|  |

Ein im Rezept verwendetes Gewürz besteht zu 80-90% aus Substanz **X**. Unterzieht man 2,9644g der Substanz **X** einer Verbrennungsanalyse, so erhält man 8,8020g CO2 und 2,1624g H2O. Substanz **X** besitzt eine Molmasse von *M* < 200 g∙mol-1.

|  |
| --- |
| *4.3. Berechnen Sie die Summenformel von Substanz* ***X.*** |
|  |

Spektrum 3 zeigt das 1H-NMR von Substanz **X**.



3

3

2

2

1

1

|  |
| --- |
| *4.4. Zeichnen Sie die Konstitutionsformel von Substanz* ***X*** *und kennzeichnen Sie das H-Atom, welches das Signal bei 6,06 ppm liefert, durch einen Pfeil in der Struktur.* |
|  |

|  |
| --- |
| *4.5. Schreiben Sie den IUPAC-Namen für Substanz* ***X*** *ohne Stereodeskriptoren auf.* |
|  |

Vor rund 50 Jahren veröffentlichten Robert Sidney Cahn, Sir Christopher Ingold und Vladimir Prelog den Aufsatz „Spezifikation der molekularen Chiralität“ in der renommierten Zeitschrift Angewandte Chemie. Die Veröffentlichung war eine umfassende Darstellung des Cahn-Ingold-Prelog(CIP)-Systems und sollte die Fachsprache des Chemikers ändern, indem sie ihn mit dem Ausdruck Chiralität bekannt machte. Heute ist das CIP-System das Spezifikationswerkzeug in der organischen Chemie. Von Substanz **X** existieren zwei Diastereomere.

|  |  |
| --- | --- |
| *4.6. Zeichnen Sie die beiden Konfigurationsformeln von* ***X*** *in die Felder und geben Sie etwaige Stereodeskriptoren an.* | |
|  |  |

Estragol ist isomer zu Substanz **X.** Das 1H-NMR von Estragol ist in Spektrum 4 gezeigt.

Spektrum 4:



|  |
| --- |
| *4.7. Zeichnen Sie die Konstitutionsformel von Estragol und kennzeichnen Sie welche(s) H-Atom(e) das Signal bei 3,21 ppm liefert/liefern.* |
|  |

# B. Eine „Schale“ Glühwein dazu

Für die Qualität eines Weines ist der Gehalt an Tanninen ein ausschlaggebender Faktor. Tannine werden aufgrund ihrer Eigenschaften in zwei Gruppen eingeteilt. Dabei gibt es hydrolysierbare und kondensierte Tannine. Ein Beispiel für ein Tannin ist das abgebildete Corilagin.

|  |
| --- |
| *4.8. Kennzeichnen Sie alle chiralen Zentren im abgebildeten Corilagin mit einem Stern und geben Sie deren absolute Konfiguration eindeutig an, indem Sie die Stereodeskriptoren zu den Atomen schreiben.* |
| *http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure1/160/mfcd00238565.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00238565-medium.png*  *Abbildung: Corilagin* |

|  |
| --- |
| *4.9. Zeichnen Sie den Heterocyclus des Corilagin in der Haworth-Projektion. Vereinfachen Sie dazu die Struktur wie dargestellt.* |
| *D:\Chemieolympiade\ÖCHO2016\Bewerb\Corilagin_Reste.png* |

# Aufgabe 5 10 Punkte

**Kleines A bis G der Nickelkomplexe**

In diesem Beispiel geht es um einige Nickelkomplexe, ihren Bau, ihre Reaktionen, ihre Liganden. Die Komplexe erhalten einen Buchstaben als Kennung. Hier eine Übersicht:

**A**: [Ni(NH3)6]2+ **B**: [Ni(NO2)6]4- **C**: [Ni(OH2)6]2+

**D**: [Ni(NH3)2(OH2)4]2+ **E**: [Ni(en)(OH2)4]2+

**F**: [Ni(en)3]2+ **G**: [Ni(CO)4]

|  |
| --- |
| *5.1. Hier finden Sie einige Namen von Komplexen. Sollte einer der oben gegebenen darunter sein, ordnen Sie die richtigen Buchstaben zu. (Falsche Zuordnung bringt Punkteabzug; gesamt aber keine Minuspunkte für diesen Teil)* |
| *Hexaamminnickel(III) \_\_\_\_\_ Hexaaquanickel(II) \_\_\_\_\_*  *Hexaethylendiaminonickel(II) \_\_\_\_\_ Hexanitratonickel(II) \_\_\_\_\_*  *Diammintetraaquanickel(II) \_\_\_\_\_ Tetraaquaethylendiaminonickel(II) \_\_\_\_\_\_*  *Tetracarbonylnickel(II) \_\_\_\_\_\_\_ Tetracarbonylnickel(0) \_\_\_\_\_* |

Betrachten wir nun die drei oktaedrischen Komplexe **A**, **B** und **C** von oben.

|  |
| --- |
| *5.2. Geben Sie die vollständige Elektronenkonfiguration des Zentralatoms in diesen Komplexen an.* |
|  |
| *5.3 Skizzieren Sie ein Termschema für die Aufspaltung der d-Orbitale von Ni im oktaedrischen Komplex und entscheiden Sie, welches Magnetverhalten vorliegen sollte.* |
| *O paramagnetisch O diamagnetisch* |

Für die Komplexe **A**, **B**, **C** wurden die ΔO-Werte bestimmt. Sie sind in der folgenden Tabelle in verschiedenen Energieeinheiten gegeben.

|  |
| --- |
| *5.4. Ergänzen Sie die fehlenden Angaben und fügen Sie in die oberste Zeile die richtigen Buchstaben des Komplexes (***A***,* **B***,* **C***) ein.* |
| |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | Komplex |  |  |  | | ΔO/cm-1 | 8500 | 10800 |  | | ΔO/eV |  | 1,34 | 1,61 | | ΔO/kJ mol-1 | 101,68 |  | 155,51 | |

|  |
| --- |
| *5.5. Berechnen Sie die Ligandenfeldstabilisierungsenergie für den Komplex mit* ΔO=10800cm-1 *in der Einheit eV.* |
|  |
| *5.6 Sie mussten bei dieser Berechnung die Spinpaarungsenergie P nicht berücksichtigen, weil....(richtige ankreuzen)* |
| O *....es sich um eine Näherung handelt und P vernachlässigbar ist.*  O *...P nur bei den energetisch höher liegenden Orbitalen einer Aufspaltung zu berücksichtigen ist.*  O *...das Ni-Zentralatom im sphärischen Ligandenfeld die gleiche Anzahl gepaarter Spins aufweist.*  O *Stimmt ja gar nicht. Man muss P berücksichtigen und ich habe das auch gemacht.* |

In verdünnten wässrigen Lösungen existieren bei 298 K die Gleichgewichte (en = Ethan-1,2-diamin):

(1) [Ni(OH2)6]2+ + 2 NH3 ⇌ [Ni(NH3)2(OH2)4]2+ + 2 H2O

(2) [Ni(OH2)6]2+ + en ⇌ [Ni(en)(OH2)4]2+ + 2 H2O

Es sind

für (1) ln *K*c = 11,60 und ΔR*H°* = -33,5 kJ für (2) ln *K*c = 17,78 und ΔR*H°* = -37,2 kJ

|  |
| --- |
| *5.7. Kreuzen Sie richtig an a) den thermodynamisch stabileren Produktkomplex.*  *b) den Namen des Effekts der diese Stabilität bezeichnet* |
| *a)* O *Komplex* **D**[Ni(NH3)2(OH2)4]2+O *Komplex* **E**[Ni(en)(OH2)4]2+ |
| *b)* O *Inert-pair-effect* O *Chelateffekt*  O *Resonanz* O *Transeffekt* |

|  |
| --- |
| *5.8. Berechnen Sie die Reaktionsentropien* ΔR*S° für (1) und (2)* |
| *für Reaktion (1)*  *für Reaktion (2)* |

Gleichgewicht (3) lautet: [Ni(NH3)2(OH2)4]2+ + en ⇌ [Ni(en)(OH2)4]2+ + 2 NH3

|  |
| --- |
| *5.9. Berechnen Sie für Reaktion (3)* ΔR*H°,* ΔR*S° und* ΔR*G°* |
|  |

|  |
| --- |
| *5.10. Von Komplex* **D**[Ni(NH3)2(OH2)4]2+ *gibt es zwei Stereoisomere. Zeichnen Sie diese mit Hilfe der gegebenen Oktaedergerüste und geben Sie die richtigen Stereodeskriptoren an.* |
|  |

|  |
| --- |
| *5.11. Zeichnen Sie das Λ-Isomere von Komplex* **F**[Ni(en)3]2+ *mit Hilfe des gegebenen Oktaedergerüsts. Stellen Sie zur Vereinfachung das en wie angegeben dar.* |
| *en =*  *Λ* [Ni(en)3]2+ |

Betrachten wir schließlich den diamagnetischen Komplex **G** [Ni(CO)4] mit den Augen der Valenzstrukturtheorie

|  |
| --- |
| *5.12. Zeichnen Sie in das Valenzstrukturschema für Komplex* **G** *ein...* |
| *a) mit ↑ bzw. ↑↓ die Elektronen(paare) des Ni-Zentralatoms*  *b) mit einem X die von den Ligandenelektronenpaaren besetzten Orbitale.*   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | 3d | | | | | 4s | 4p | | | 4d | | | | | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | |
| *5.13. Geben Sie für Komplex* **G** *die Hybridisierung des Ni-Zentralatoms und die sich daraus ergebende Gestalt an.* |
| *Hybrid: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Gestalt:* O *oktaedrisch* O *tetraedrisch*  O *quadratisch planar* O *trigonal prismatisch* |

|  |
| --- |
| *5.14. Eines der unten angegebenen Molekülorbital-Energietermschemata gibt die richtige Abfolge der Orbitalenergien für CO an. Wählen Sie das richtige Schema, indem Sie dort durch Pfeile die richtige Elektronenbesetzung für CO eintragen. Kennzeichnen Sie außerdem das LUMO deutlich erkennbar.* |
|  |

# Aufgabe 6 5 Punkte

**Bombige Kalorimetrie**

Alle Angaben und Fragen in diesem Beispiel beziehen sich auf Standardbedingungen.

Cycloocta-1,3,5,7-tetraen und Styren = Vinylbenzen = Ethenylbenzen, zwei isomere, flüssige Kohlenwasserstoffe (C8H8) wurden untersucht. Sie wurden in einem Bombenkalorimeter unter Sauerstoffüberschuss verbrannt, wobei H2O(l) und CO2(g) entstanden.Die Zündung erfolgte durch einen Draht, dessen Verbrennungswärme in beiden Fällen *Q*Draht = -30,0 J betrug.

Die mit den Versuchen beauftragte Person beschriftete die Proben mit „A“ und „B“, führte die Messungen durch, notierte die Resultate und ging dann zum Mittagessen. Bei der Rückkehr hatte sie leider vergessen, welche der beiden Substanzen nun „A“ und welche „B“ war. Die Aufzeichnungen:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Substanz | Einwaage *m*/g | gemessene Wärme *Q*/J |
| A | 0,7834 | -34181 |
| B | 0,6548 | -27623 |

Außerdem sind Δf*H°* (H2O(l)) = - 285,8 kJ mol-1 und Δf*H°* (CO2(g)) = - 393,5 kJ mol-1

|  |
| --- |
| *6.1. Stellen Sie eine abgestimmte Verbrennungsgleichung einschließlich der Symbole für die Aggregatzustände auf.* |
|  |
| *6.2. Berechnen Sie die molaren Standardverbrennungsenthalpien* Δc*H° von A und B.* |
| *für Verbindung A* |
| *für Verbindung B* |
| *6.3. Berechnen Sie die molaren Standardbildungsenthalpien* Δf*H° von A und B. Wenn Sie bei 6.2. kein Ergebnis erhalten haben, verwenden Sie* Δc*H°A*= *-4581 kJ mol-1 und  ΔcH°B= -4431 kJ* *mol-1.* |
| *für Verbindung A* |
| *für Verbindung B* |
| *6.4. Gemäß den Bildungsenthalpien ist eine der beiden Substanzen stabiler gegenüber dem Zerfall in die Elemente als die andere. Dies ist ... (richtig ankreuzen!) .* |
| O *Verbindung A* O *Verbindung B* |
| *6.5. Gemäß der Hückelregel ist eine der Verbindungen aromatisch. Schreiben Sie in die Klammern die jeweilige Anzahl der π-Elektronen in den Ringsystemen und kreuzen Sie die aromatische Verbindung an.* |
| O *Cyclooctatetraen (\_\_\_\_)* O *Styren (\_\_\_\_)* |
| *6.6. Ordnen Sie zu, welche Verbindung welche Probe war, indem Sie A bzw. B richtig einsetzen.* |
| *\_\_\_\_\_\_ war Cyclooctatetraen \_\_\_\_\_\_ war Styren* |

Man kann Verbrennungsenthalpien auch nach einem sogenannten Inkrementsystem abschätzen. Dabei wird davon ausgegangen, dass eine bestimmte Bindung bzw. Atomgruppe in der Gasphase stets denselben Beitrag (ein Inkrement, Δc*H*I*°*) zur Verbrennungsenthalpie liefert, unabhängig von der sonstigen chemischen Umgebung. Zur Summe der Inkremente muss für jede Substanz noch die Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpie addiert werden.

Als Beispiel ist hier Cyclooctatetraen gezeigt:

Δc*H°* = 8·Δc*H*I*°*(C-H) + 4·Δc*H*I*°*(C-C) + 4·Δc*H*I*°*(C=C) + Δc*H*I*°*(Ring) + Δvap*H°* =

= 8·(-226,1) - 4·(206,4) - 4·(491,5) – 4,2 + 43,1 =

= -4561,5 kJ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Bindung | Δc*H*I*°* / kJ mol-1 | Bindung | Δc*H*I*°* / kJ mol-1 |
| C-H | -226,1 | C-C | -206,4 |
| C=C in | -491,5 | C=C in | -484,4 |
| Ring | -4,2 |  |  |

Verdampfungsenthalpie: Δvap*H°*(Styren) = 43,5 kJ mol-1

|  |
| --- |
| *6.7. Berechnen Sie für Styren die Standardverbrennungsenthalpie nach dem Inkrementsystem.* |
|  |

Dem Inkrementsystem entgehen durch seine Grundannahme (stets dereselbe Energiebeitrag, unabhängig von der Umgebung) stabilisierende Effekte wie Resonanz (Mesomerie) oder Delokalisation, die für Aromaten von größter Bedeutung sind.

|  |
| --- |
| *6.8. Berechnen Sie für beide Kohlenwasserstoffe durch Vergleich der theoretisch erhaltenen und der gemessenen Verbrennungsenthalpien die Stabilisierungsenergie.* |
| *für Cyclooctatetraen* |
| *für Styren* |

# Aufgabe 7 7 Punkte

**Eine kinetische Mixtur**

# A. Stickoxide

Eine der Reaktionen bei der technischen Herstellung von Salpetersäure ist die Oxidation von Stickstoffoxid zu Stickstoffdioxid mit Hilfe von Luft-Sauerstoff:

2 NO(g) + O2(g) → 2 NO2(g)

Die Reaktion verläuft nach dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *7.1. Kreuzen Sie für jede Zeile den richtigen Faktor der Geschwindigkeitsänderung an.* | | | | | | | | | |
| Änderung der Konzentration | Geschwindigkeit ändert sich um den Faktor | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 4 | 8 | 16 |  |  |  |  |
| [O2] vervierfacht, [NO] unverändert |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| [O2] unverändert, [NO] vervierfacht |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| [O2] unverändert, [NO] halbiert |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| [O2] halbiert, [NO] vervierfacht |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| [O2] vervierfacht, [NO] halbiert |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

# Die Anfangsgeschwindigkeit der obigen Reaktion bleibt gleich, wenn man einerseits die Temperatur des Systems von 460°C auf 600°C erhöht, andererseits alle Anfangskonzen-trationen halbiert.

|  |
| --- |
| *7.2. Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der Reaktion.* |
|  |

# B. Die Iodierung von Aceton

Die Messung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion und ihrer Abhängigkeit von diversen Parametern (Konzentrationen der beteiligten Stoffe, Temperatur, Druck, Katalysatoren) erlaubt dem Chemiker mögliche Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus und damit auf den detaillierten Reaktionsablauf.

An einem Wiener Gymnasium wird im Pflichtlaborunterricht der RG-Oberstufe die Iodierung von Aceton unter Säurekatalyse untersucht:

****

Die Reaktion verläuft allerdings nicht in einem Schritt, sondern in mehreren, von denen einer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (GBS).

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist durch folgende Gleichung gegeben:

Die Schüler/innen müssen in dieser Aufgabe verschiedene Volumina der beteiligten Reaktionspartner mit bekannter Anfangskonzentration mischen und dann mit einer Stoppuhr die Zeit bis zum Verschwinden der Farbe des Iods messen, daher ist

= .

****

*Reaktionsgefäß am Anfang (oder während) und am Ende der Messung[[1]](#footnote-1)*

In vier Experimenten wurden die in der Tabelle angegebenen Volumina von folgenden Stammlösungen/Stoffen zu jeweils 20,0 mL gemischt:

***c* (I2) = 0,0101 mol·L-1; *c* (HCl) = 1,96 mol·L-1; reines Aceton (*ρ* = 0,790 g·mL-1);**

Unmittelbar nach der Acetonzugabe wurde vermischt und die Stoppuhr gestartet. Sobald die Lösung farblos wurde, wurde die Uhr gestoppt. Die Zeiten sind auch in der Tabelle gegeben.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Versuch | *V* (H2O) mL | *V* (HCl) mL | *V* (I2) mL | *V* (Ac) mL | *t* in s |
| 1 | 7,0 | 8,0 | 3,0 | 2,0 | 39,3 |
| 2 | 11 | 4,0 | 3,0 | 2,0 | 80,1 |
| 3 | 8,0 | 8,0 | 2,0 | 2,0 | 26,0 |
| 4 | 7,5 | 8,0 | 3,0 | 1,5 | 53,0 |

|  |
| --- |
| *7.3. Berechnen Sie die Stoffmenge von Aceton in 1,00 L (= „Konzentration von Ac“).* |
|  |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *7.4. Füllen Sie die folgende Tabelle vollständig aus, indem Sie die Anfangskonzentrationen der Reaktanten und die Reaktionsgeschwindigkeiten in den vier Versuchen berechnen.* | | | | |
| **Versuch** | ***c* (H3O+) mol·L-1** | ***c* (I2) mol·L-1** | ***c* (Aceton) mol·L-1** | ***v* in mol·L-1·s-1** |
| **1** |  |  |  |  |
| **2** |  |  |  |  |
| **3** |  |  |  |  |
| **4** |  |  |  |  |

|  |
| --- |
| *7.5. Schreiben Sie die Gleichung des differentiellen Geschwindigkeitsgesetzes für die Iodierung von Aceton mit den richtigen ganzzahligen Reaktionsordnungen auf.* |
|  |

|  |
| --- |
| *7.6. Berechnen Sie einen Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten mit der richtigen Einheit.* |
|  |

|  |  |
| --- | --- |
| *7.7. Kreuzen Sie alle Reaktionen an, die aufgrund des Geschwindigkeitsgesetzes der GBS sein könnten.* | |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

**C. Der Rice-Herzfeld-Mechanismus**

Radikalkettenreaktionen besitzen oft sehr komplexe differentielle Geschwindigkeitsgesetze. Manchmal jedoch treten auch überraschend einfache Gleichungen auf. Ein Beispiel dafür ist die Pyrolyse von Ethanal zu Methan und Kohlenstoffoxid.

Das differentielle Geschwindigkeitsgesetz für diesen Vorgang lautet

Im Jahr 1934 konnten F.O. Rice und K. F. Herzfeld dieses relativ einfache Gesetz mit Hilfe eines komplexen Mechanismus erklären. Ihr Vorschlag dafür waren vier Einzelschritte:

Start: CH3CHO → ⦁CH3 + ⦁CHO *ka*

Fortsetzung: CH3CHO + ⦁CH3 → CH4 + CH3CO⦁ *kb*

Fortsetzung: CH3CO⦁ → ⦁CH3 + CO *kc*

Abbruch: ⦁CH3 + ⦁CH3 → C2H6 *kd*

|  |
| --- |
| *7.8. Schreiben Sie eine abgestimmte Pyrolysegleichung auf.* |
|  |

|  |  |
| --- | --- |
| *7.9. Schreiben Sie die Formeln der instabilen Teilchen in den Kettenfortsetzungsreaktionen in die beiden Kästchen.* | |
|  |  |

|  |
| --- |
| *7.10. Beweisen Sie unter der Annahme eines quasi-stationären Zustands für die instabilen Teilchen in den Kettenfortsetzungsreaktionen das oben angegebene differentielle Geschwindigkeitsgesetz.* |
|  |

|  |
| --- |
| *7.11. Schreiben Sie einen Zusammenhang zwischen kEXP und den Geschwindigkeits-konstanten der Teilschritte auf.* |
|  |

# Aufgabe 8 8 Punkte

**Noch eine Reise: Elektrochemie mit Gleichgewicht**

**A. Noch ein Metall: Chrom**

In der folgenden Abbildung sind die Latimer-Diagramme von einer Reihe von Chrom-Spezies bei *pH* = 0 und *pH* = 14 gegeben. Alle Zahlenangaben haben die Einheit V.

1.72

2.10

0.55



–0.42

0.95

–0.74



–1.33

–0,72

–0.72

Cr(V)

Cr(IV)

Cr3+

Cr2+

Cr

Cr

Cr(OH)3

Cr(OH)4–

–0.11

–1.33

|  |
| --- |
| *8.1. Berechnen Sie die drei fehlenden -Werte und schreiben Sie die Ergebnisse zu den entsprechenden Linien.* |
|  |

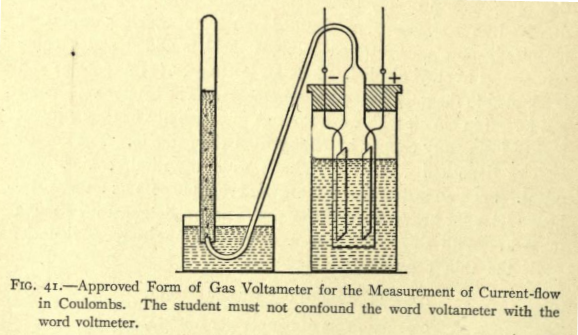
|  |
| --- |
| *8.2. Sind Cr(V) und Cr(IV) stabil gegenüber Disproportionierung? Begründen Sie Ihre Antwort durch Angabe von Ungleichungen.* |
|  |

|  |
| --- |
| *8.3. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Disproportionierung von Cr(II) bei 25°C.* |
|  |

|  |
| --- |
| *8.4. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Cr(OH)3 bei 25°C.* |
|  |

|  |
| --- |
| *8.5. Berechnen Sie die Löslichkeit von Cr(OH)3 bei 25°C. Sollten Sie bei 8.4. keinen Wert erhalten haben, so verwenden Sie 1,0·10-28 (das ist natürlich nicht der richtige Wert!).* |
|  |

**B. Das Voltameter**

Das Bild rechts von diesem Text zeigt ein „Voltameter“[[2]](#footnote-2) (nicht Voltmeter!), ein Gerät zur Messung von elektrischen Ladungsmengen. Die Flüssigkeit im rechten Gefäß ist eine 10%-ige K2SO4-Lösung, in der sich beim Anlegen einer Gleichspannung laut Abbildung offensichtlich Gase entwickeln.

Hier sind noch einige Daten, die zur Lösung der Aufgaben gebraucht werden:

(an Platin)

(an Platin)

V; V

V; V

|  |
| --- |
| *8.6. Welche Produkte scheiden sich an der Platin-Kathode bzw. Platin-Anode ab? Begründen Sie durch Vergleich aller möglichen Zersetzungsspannungen.* |
|  |

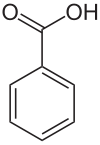
|  |
| --- |
| *8.7 Schreiben Sie eine abgestimmte Brutto-Elektrolysegleichung auf.* |
|  |

Durch das Voltameter fließen 805 mA 7,00 Minuten lang. Der gesamte Strom wird für die Abscheidung der Produkte verwendet. Die Temperatur des Gases in der linken Röhre der Abbildung beträgt 20,0°C, der Druck, unter dem das Gas steht 998 mbar.

|  |
| --- |
| *8.8. Berechnen Sie die Stoffmengen der beiden abgeschiedenen Produkte und daraus das Gesamtvolumen des Gases in der linken Röhre der Abbildung.* |
|  |

**B. Eine Säurekonstante und ihre Folgen**

Ein Student in einem analytischen Ausbildungslabor hat die Aufgabe, die Protolysekonstante von Benzencarbonsäure zu bestimmen. Dabei geht er wie folgt vor:

* Er stellt zuerst eine gesättigte wässrige Lösung von Benzencarbonsäure her, sie enthält bei 25°C 2,90 g/L.
* Diese Lösung füllt er in eine Leitfähigkeitszelle. Mit dieser misst er eine spezifische Leitfähigkeit von *κ* = 0,453mS·cm-1.
* In der Literatur findet der Student Werte für die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung: S·cm2·mol-1; S·cm2·mol-1;

|  |
| --- |
| *8.9. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der gesättigten Lösung von Benzencarbonsäure in der Einheit mol·cm-3.* |
|  |

|  |
| --- |
| *8.10. Berechnen Sie den Protolysegrad der Benzencarbonsäure in der gesättigten Lösung und die Protolysekonstante der Säure.* |
|  |

Um sicher zu gehen, dass die unter 8.9. berechnete Konzentration auch wirklich stimmt, titriert der Student 10,0 mL der gesättigten Lösung mit 0,0100 M NaOH.

|  |
| --- |
| *8.11. Berechnen Sie das Volumen der NaOH, das der Student titrieren müsste, wenn das Ergebnis von 8.9. richtig ist.* |
|  |

|  |
| --- |
| *8.12. Berechnen Sie den pH-Wert, den die Lösung am Endpunkt der Titration haben muss.* |
|  |

1. Foto: Manfred Kerschbaumer [↑](#footnote-ref-1)
2. <https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Voltameters?uselang=de#/media/File:Voltametro_a_gas_-_Monroe_Hopkins.png>; 29.5.2016 [↑](#footnote-ref-2)