

43. Österreichische Chemieolympiade

Bundeswettbewerb

Theoretischer Teil

25. Mai 2017

Lösungen

Aufgabe 1 60 bp ≙16 rp

Bicyclische Stickstoff-Verbindungen und Synthese

|  |
| --- |
| 1.1 Zeichnen Sie die Konfigurationsformeln von **A**, **B** und **H** und die Konstitutionsformeln der Verbindungen **C, D, F, G, I** sowie die chemische Formel von **X.** |
|  |
| 1.2 Schreiben Sie den Mechanismus der Reaktion, die von **F** zu **G** führt, auf. Benennen Sie den zugehörigen Reaktionstyp. |
| Reaktionstyp: Nukleophile Addition **1 bp** |
| 1.3 Geben Sie an, in welchem stereochemischen Verhältnis **A** und **B** zueinnander stehen. |
| Diastereomere (Exo-Endoisomere) **1 bp** |

|  |
| --- |
| 1.4 Zeichnen Sie in die Strukturformel des Eduktes von **C** „Pfeile“, welche die Bildung von Produkt **C** plausibel machen. Benennen Sie den vorliegenden Reaktionstyp möglichst detailliert. |
| **Reaktionstyp:** pericyclische [4+2] Cycloaddition (Dipolarophil und Dipolar (=Dien)) **2 bp** |

**B. Synthese von Ferruginin**

|  |
| --- |
| 1.5 Zeichnen Sie die Konfigurationsformeln von **A**, **B** und **H** und die Konstitutionsformeln der Verbindungen **C**, **D, E, F, G, I, J, K, L** und **X.** |
|  |
|  |

Aufgabe 2 27,5 bp ≙ 8 rp

Große organische Moleküle und Spektroskopie

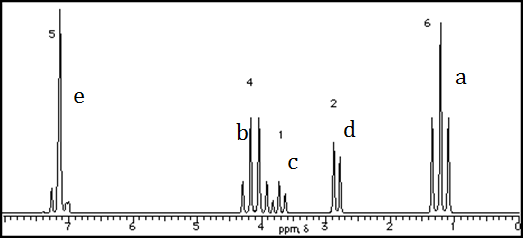
|  |  |
| --- | --- |
| 2.1 Zeichnen Sie die jeweils richtigen Konfigurationsformeln der beiden Enantiomere in die vorgegebenen Kästchen. | |
| S – Enantiomer:  **1 bp** | R – Enantiomer:  **1 bp** |
| 2.2 Ordnen Sie die Signale im 13C-NMR-Spektrum allen C-Atomen des Adrafinils zu, indem sie ihre Nummern (1 bis 7) zu den betreffenden C-Atomen in der untenstehenden Konstitutionsformel schreiben. | |
| je 0,25 bp 🡪 **1,75 bp** | |
| 2.3 Geben Sie die Nummer des 1H-NMR-Spektrums von Adrafinil an. Schreiben Sie in untenstehender Struktur bei zumindest zwei verschiedenen Protonen ppm-Werte dazu, sodass Ihre Spektrenwahl eindeutig begründet wird. | |
| Spektrum Nr.: 1 | |
| Zuordnung:  **3 bp** | |
| 2.4 Nehmen Sie an, das Lösungsmittel wird durch CD3OD ersetzt. Bleiben alle Signale im Spektrum erhalten? Wenn „Nein“: Zeichnen Sie die veränderte Struktur der Verbindung. | |
| O ja X nein (richtige Antwort ankreuzen) **0,5 bp** | |
| **2 bp** | |
| 2.5 Kennzeichnen Sie das/die chirale(n) Zentrum/Zentren mit einem Stern. Geben Sie außerdem die absolute(n) Konfiguration(en) im Vedaclidin an, indem Sie den korrekten Stereodeskriptor zum/zu den betreffenden Zentrum/Zentren schreiben. | | |
| *S - Konfiguration* **2 bp** | | |

|  |
| --- |
| 2.6 Geben Sie die Ursache der Chiralität des Afloqualons an. |
| Chiralitätsachse **1 bp** |

|  |
| --- |
| 2.7 Zeichnen Sie eine Konfigurationsformel des Afloqualons mit Angabe des/der entsprechenden Stereodeskriptor(s)/(en). |
| **3 bp** |

|  |
| --- |
| 2.8 Kennzeichnen Sie in der Struktur des Linezolids alle C-Atome, die ein gemeinsames Signal im 13C-NMR liefern, eindeutig und geben Sie an, wie viele Signale von mehr als einem C-Atom stammen. |
| Anzahl der Signale, die von mehr als einem C-Atom stammen: **2** **0,5 bp** |
| *Linezolid:*  **2 bp** |

|  |
| --- |
| 2.9 Berechnen Sie die Summenformel der gesuchten Verbindung. |
| *m(C)=0,3360g p(C)=67,20%*  *Annahme 100g:*  *⟶ C3,5H4,5O1 ⟶ C7H9O2*  ***Summenformel****: C14H18O4* **4 bp** |



|  |
| --- |
| 2.10 Zeichnen Sie die Konstitutionsformel der gesuchten Verbindung. Kennzeichnen Sie eindeutig, welche Signale im 1H-NMR-Spektrum von welchen Protonen im Molekül stammen, indem Sie kleine Buchstaben a, b, c, etc. sowohl zum Peak im Spektrum als auch zu den signalliefernden Protonen in der Konstitutionsformel schreiben. |
| Struktur: **4,5 bp**  je richtiger Zuordnung 0,25 bp 🡪 **1,25 bp** Zuordnung |

Aufgabe 3 23,5 bp ≙ 7 rp

Aluminium und Komplexe

|  |
| --- |
| 3.1 Zeichnen Sie die Al-Atome als Kugeln in die Elementarzelle der kubisch dichtesten Packung. |
| **1 bp** |
| 3.2 Berechnen Sie den Gitterparameter a in pm. |
| **3 bp** |

|  |  |
| --- | --- |
| 3.3 Benennen Sie die bei den Lösungsvorgängen gebildeten Ionen systematisch. | |
| [Al(H2O)6]3+ | Name: Hexaaquaaluminium(III) - kation **1 bp** |
| [Al(OH)4]- | Name: Tetrahydroxidoaluminat (III) **1 bp** |
| 3.4 Formulieren Sie für die beiden genannten Lösungsvorgänge abgestimmte Reaktionsgleichungen. | |
| 2 Al + 6 H+ + 12 H2O 🡪 2 [Al(H2O)6]3+ + 3 H2 **1 bp** | |
| 2 Al + 2 OH- + 6 H2O 🡪2 [Al(OH)4]- + 3 H2 **1 bp** | |
| 3.5 Vervollständigen Sie die nachstehenden Reaktionsgleichungen im Bayer-Verfahren, indem Sie korrekte stöchiometrische Koeffizienten sowie ggf. auch fehlende Spezies ergänzen. | |
| Al2O3 + 2 OH- + 7 H2O ⟶ 2 [Al(OH)4(H2O)2]- **1 bp** | |
| SiO2 + 2 OH- ⟶ **1 bp** | |
| + Ca2+ ⟶ + H2O**1 bp** | |
| [Al(OH)4(H2O)2]-  ⟶ Al(OH)3 + OH- + 2 H2O**1 bp** | |
| 2 Al(OH)3 ⟶ Al2O3 + 3 H2O**1 bp** | |

|  |
| --- |
| 3.6 Berechnen Sie die Anzahl der Cr3+-Ionen in diesem Rubinstab. |
| **2 bp** |

|  |
| --- |
| 3.7 Schreiben Sie in jedes der vorgegebenen Kästchen, ob das fragliche d-Orbital zu den t2g‑ oder den eg-Orbitalen gehört. |
| je 0,5 🡪 **2,5 bp** |

|  |
| --- |
| 3.8 Besetzen Sie das aufgespaltene d-Orbital-Schema des Cr3+, indem Sie für alle Elektronen in der üblichen Weise Pfeile eintragen. |
| **3 bp** |

|  |
| --- |
| 3.9 Geben Sie die Kernreaktionen der Zerfälle von 24Al mit zwei Gleichungen an. |
| **2 bp** |

|  |
| --- |
| 3.10 Schreiben Sie die Kernreaktion dieses Elektroneneinfangs an. |
| **1 bp** |

Aufgabe 4 29,5 bp ≙ 8 rp

Aluminium, Bindungen und Thermochemie

|  |
| --- |
| 4.1 Berechnen Sie die Temperatur, ab der das Gleichgewicht auf Seite des Produkts liegt. |
| **1 bp**  **1 bp**    (1136°C) **1 bp** |

|  |
| --- |
| 4.2 Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für diesen Vorgang an: |
| AlCl3 + 3 LiAlH4 → 4 AlH3 + 3 LiCl **1,5 bp** |
| 4.3 Kreuzen Sie die richtige Konfiguration von AlH3 nach VSEPR an  X trigonal planar **1 bp** |
| 4.4 Die Abbildung zeigt ein leeres MO-Schema für AlH3. Besetzen Sie das MO – Schema, indem Sie alle (!) Elektronen des Moleküls als Pfeile eintragen.  Kennzeichnen Sie HOMO und LUMO und kreuzen Sie das richtige Magnetverhalten an.    X diamagnetisch O paramagnetisch  richtige e-Anzahl **1 bp**, richtige Besetzung **1 bp**, HOMO/LUMO **1 bp**, Magnetverhalten **1 bp** |
| 4.5 Ergänzen Sie die Keilstrichformel für das Addukt, geben Sie gegebenenfalls formale Ladungen an. |
| **2,5 bp** |

|  |
| --- |
| 4.6 Schreiben Sie in die Kästchen richtig AlH3 bzw. NMe3  4.7 Schreiben Sie das Elektronenpaar der Lewisbase auf das richtige HOMO. |
| Kästchen **2,5 bp**, e-Paar **0,5 bp** |
| 4.8 Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie für die Adduktbildung in kJ/mol |
| pro Elektron **1 bp**  **1,5 bp** |
| 4.9 Berechnen Sie die Wellenlänge, die dem Übergang zwischen dem bindenden  (-11,9 eV) und dem antibindenden (3,7 eV) MO entspricht. |
| **1,5 bp** |
| 4.10 Berechnen Sie, welche Masse an Aluminium für so einen Blitz erforderlich war. |
| **2 bp** |
| 4.11 Berechnen Sie die Gitterenergie von Al2O3 in kJ/mol. |
| **1 bp**  Aus 4 Al (s) + 3 O2 (g) → 2 Al2O3 (s) erhält man    **4 bp** |
| 4.12 Berechnen Sie den Zeitbedarf für die elektrolytische Herstellung der Aluminiumspitze in Tagen. |
| Höhe der Al-Pyramide: 169,26-169,04m = 22 cm **0,5 bp**  **1 bp**  **2 bp** |

Aufgabe 5 27,5 bp ≙ 7 rp

Schwefelverbindungen, Kinetik und Elektrochemie

A. Peroxodisulfat als Oxidationsmittel

|  |
| --- |
| 5.1 Zeichnen Sie eine Valenzstrichformel des Peroxodisulfat-Ions einschließlich formaler Ladungen. |
| Struktur **2 bp**  formale Ladungen **0,5 bp** |
| 5.2 Ordnen Sie in der Struktur allen Atomen die korrekte Oxidationszahl zu. **1 bp** |
| 5.3 Geben Sie die kleinsten ganzzahligen Werte der Koeffizienten a, b, c und d an. |
| a = 1, b = 2, c = 2, d = 1; **1 bp** |
| 5.4 Schreiben Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion (R1) auf und geben Sie die Gesamtreaktionsordnung an. |
| *v* = *k*·*c*(S2O82-)x·*c*(I-)y  Messreihen (1) und (2): *c0*(S2O82-)(2)/*c0*(S2O82-)(1)=1,4   *c0*(I-)(2)=*c0*(I-)(1) *v0*(2)/*v0*(1)=1,4 => *x* = 1 **1 bp**  Messreihen (1) und (3): c0(S2O82-)(3)/c0(S2O82-)(1)=1,8  c0(I-)(3)/c0(I-)(1)=1,5*v0*(3)/*v0*(1)=2,7=1,8⋅1,5 => *y*= 1 **1 bp**  *v* = *k*·*c*(S2O82-)·*c*(I-) **0,5 bp**  Gesamtreaktionsordnung: 2 **0,5 bp** |
| 5.5 Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k aus den oben gegebenen Messwerten. |
| *k = v/c(*S2O82-*)·c*(I-) *= 1,1·10-8/(0,1·10-3. 1.10-2) = 0,011 L·mol-1·s-1* **1,5 bp** |
| 5.6 Berechnen Sie die Temperatur (in °C), die man wählen muss, um unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit zu verzehnfachen. |
| Arrhenius-Gleichung anwenden:  *mit k1/k2 = 1/10*  ⇒ ⇒ ⇒ T2 = 345 K ~ 72oC **2,5 bp** |
| 5.7 Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für die Reduktion von Iod mit Thiosulfat an. |
| 2 S2O32- + I2 ⇄ 2 I- + S4O62- **0,5 bp** |
| 5.8 Schreiben Sie für diese Variante der Reaktion (R1) das Geschwindigkeitsgesetz auf. |
| Die Konzentration der Iodid-Ionen bleibt konstant, weil das gebildete Iod rasch mit den Thiosulfat-Ionen, die ja im Überschuss vorliegen, wieder zu Iodid-Ionen reagiert.  → Reaktion pseudo-1.Ordnung: *v* = *k‘*·*c*(S2O82-) **2 bp** |

B. Peroxodisulfat in der Ioduhr

|  |
| --- |
| 5.9 Leiten Sie eine Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von ab. Verwenden Sie dabei für alle Zwischenprodukte die Näherung des quasistationären Zustandes (steady state approximation). |
| **4 bp** |

C. Elektrochemie von Schwefelverbindungen

|  |
| --- |
| 5.10 Berechnen Sie die fehlenden Potentiale x und y. |
| V **1 bp**  V **1 bp** |
| 5.11 Zeigen Sie durch Rechnung, dass S(0) stabil gegenüber Disproportionierung ist. |
| S(0) stabil, weil < **1 bp** |
| 5.12 Geben Sie für die Disproportionierung von S(II) eine abgestimmte Gleichung mit den im Latimer-Diagramm angegebenen Spezies an. |
| S2O32- ⇄ SO32- + S **1,5 bp** |

|  |
| --- |
| 5.13 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für diese Disproportionierung bei 25°C. |
| V **1 bp**  ⇒ ⇒   **1,5 bp** |

|  |
| --- |
| 5.14 Reagiert Wasserstoffperoxid mit Na2S2O8 unter Standardbedingungen als Reduktions- oder Oxidationsmittel? Kreuzen Sie richtig an. |
| x Reduktionsmittel O Oxidationsmittel **0,5 bp** |
| 5.15 Stellen Sie die richtige Redoxgleichung auf und berechnen Sie ΔE0. |
| Red: S2O82- + 2 e- ⇌ 2 SO42- Ox: H2O2 ⇌ O2 + 2 H+ + 2e-  S2O82- + H2O2 ⇌ 2 SO42- + O2 + 2 H+ **1,5 bp**  ΔE0 = 1,96 V – 0,69 V = 1,27 V **0,5 bp** |

Aufgabe 6 34 bp ≙ 7 rp

Blei, Calcium und Gleichgewicht

|  |
| --- |
| 6.1 Berechnen Sie die Konzentrationen an Pb2+ und Ca2+ in der wässrigen Probelösung. |
| **1,5 bp**  **1,5 bp** |

|  |
| --- |
| 6.2 Berechnen Sie die Konzentration an freien Blei-Ionen in der Lösung am Ende der ersten Titration. Gehen Sie davon aus, dass in dieser Berechnung nur die Ionen Pb2+, EDTA4- und [PbEDTA2-] in der Lösung betrachtet werden müssen. Treffen Sie eventuell eine weitere Annahme und überprüfen Sie diese. |
| **2 bp**  Annahme: **1 bp**  **1 bp**  ⇒ **2 bp**  ⇒ Annahme korrekt **2 bp** |

|  |
| --- |
| 6.3 Zeigen Sie durch Berechnung, dass dies in beiden Fällen nicht stattfindet.  Gehen Sie für [Pb2+] vom Wert aus Aufgabe 6.2 aus. Sollten Sie dort keinen Wert erhalten haben, rechnen sie mit [Pb2+] = 3,0·10-11 mol/L.  Gehen Sie für [Ca2+] vom Wert zu Beginn der 2. Titration aus. |
| **2 bp**  es bildet sich kein Niederschlag **1 bp**  **1 bp**  **1 bp**  es bildet sich kein Niederschlag **1 bp** |

|  |
| --- |
| 6.4 Berechnen Sie die Konzentrationen aller EDTA-Spezies bei pH = 6,00, ohne eine vereinfachende Vernachlässigung anzunehmen. Die Autoprotolyse des Wassers muss nicht beachtet werden, die Aktivitätskoeffizienten aller Ionen sind gleich 1. |
| *cGes* = 0,0100 mol/L; *pH* =6,00 ⇒ *[H+]* = 10-6 mol/L  Vereinfachte Variablenbezeichnungen:  *[H4EDTA] = e0; [H3EDTA-] = e1; [H2EDTA2-] = e2; [HEDTA3-] = e3; [EDTA4-] = e4*  Gleichungen: (1) *e0* + *e1* + *e2* + *e3* + *e4* = 0,01 **1 bp**  (2) **1 bp**  (3) **1 bp**  (4) **1 bp**  (5) **1 bp**  Berechnungen:  **1 bp**  **1 bp**  **1 bp**  **1 bp**  0,01 = *e4* + *e3* + *e2* + *e1* + *e0*  **2 bp**  **2 bp**  **1 bp**  **1 bp**  **1 bp**  **1 bp** |

Aufgabe 7 28,5 bp ≙ 7 rp

Treibstoff und Ottomotor

|  |
| --- |
| 7.1 Geben Sie die Molmassen an: |
| Hep: Oct: **0,5 bp** |
| 7.2 Berechnen Sie die Standardverbrennungsenthalpie ΔcH° von Heptan in den unten angegeben Einheiten. |
| C7H16 + 11 O2 → 7 CO2(g) + 8 H2O (g)        **3 bp** |
| 7.3 Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpie ΔfH° von iso-Octan in kJ/mol. |
| C8H18 + 12,5 O2 → 8 CO2(g) + 9 H2O (g)      **1,5 bp** |
| 7.4 Berechnen Sie die Dichte des Testgemischs in g/L. |
| **1 bp** |

|  |
| --- |
| 7.5 Berechnen Sie die Standardverbrennungsenthalpie für das Testgemisch in kJ/mol. |
| Massen in 1000mL: 47,6 g Hep und 643,6 g Oct  Stoffmengen in 1000mL: Hep und Oct  Stoffmenge gesamt in 1000mL : 6,108 mol  Stoffmengenanteile: und **1,5 bp**  **1,5 bp** |
| 7.6 Berechnen Sie Standardmischungsentropie und Standard-Mischungs-Gibbs-Energie für 100 mL der Testmischung bei 298 K. |
| 100 mL sind 0,6108 mol  **1,5 bp**  1,39 JK-1 **1,5 bp** |

|  |
| --- |
| 7.7 In welchem/welchen der 4 Schritte (A-B-C-D) wird keine Arbeit verrichtet?  Geben Sie den/die Buchstaben an:  B, D **1 bp** |
| 7.8 In einem der 4 Schritte (A-B-C-D) erfolgt die Verbrennung des Kraftstoffs – so schnell, dass das Volumen praktisch unverändert bleibt.  Geben Sie den Buchstaben an:  B **0,5 bp** |
| 7.9 In einem der 4 Schritte (A-B-C-D) wird die Entropie des Arbeitsgases verringert.  Geben Sie den Buchstaben an.  D **0,5 bp** |

|  |
| --- |
| 7.10 Berechnen Sie V1 und V2 |
| und daher = 1,176 L **1 bp**  **0,5 bp** |
| 7.11 Berechnen Sie T2 und T4 |
| *T*3 = 2073 K    **3 bp** |
| 7.12 Berechnen Sie die Stoffmenge an Luft im Zylinder |
| **1 bp** |

|  |
| --- |
| 7.13 Berechnen Sie die Änderung der Inneren Energie... |
| ... für Schritt A (ΔAU)  für Luft ist **1 bp**  **1 bp** |
| ... für Schritt B (ΔBU)  **1 bp** |
| ... für Schritt C (ΔCU)  **1 bp** |
| ... für Schritt D (ΔDU)  **1 bp** |

|  |
| --- |
| 7.14 Berechnen Sie den Wirkungsgrad des idealen Ottomotors. |
| **2 bp**  nur in Schritt B wird Energie aufgenommen, daher  **2 bp** |