

49. Internationale ChemieOlympiade 2017 Thailand

Informationen zur 1. Runde

Dies ist die erste von vier Auswahlrunden zur Internationalen ChemieOlympiade. Die ChemieOlympiade ist ein Einzelwettbewerb! Eingereichte Gruppenarbeiten oder offensichtlich identische Lösungsbeiträge werden nicht berücksichtigt und sind von der Bewertung ausgeschlossen. Eingereichte Lösungen werden nicht zurückgegeben!

Die Aufgaben werden in Hausarbeit individuell bearbeitet. Zur Lösung der Aufgaben sind alle Hilfsmittel wie beispielsweise Bücher und Internet erlaubt. Die Lösungen zur 1. Runde werden über die Fachlehrkräfte bei den Landesbeauftragten abgegeben. Die Korrektur der Aufgaben wird landesintern geregelt und erfolgt zumeist durch die Fachlehrkräfte!

Für die Teilnahme am deutschen Auswahlverfahren zur Internationalen ChemieOlympiade muss eine Registrierung im Online-Anmeldeportal erfolgen: www.scienceolympiaden.de/wettbewerb/ICh02017

Die Adressen der Landesbeauftragten, die jeweiligen Abgabetermine sowie den Zugang zum Online-Anmeldeportal für die Registrierung und die Erzeugung eines Lösungs-Deckblatts findet man im Internet unter www.icho.de.

Wer kann mitmachen?

Alle, die sich gerne mit Chemie beschäftigen, am 01.07.2017 noch keine 20 Jahre alt sind und im Frühjahr 2017 eine allgemeinbildende Schule besuchen.

Weitere Informationen unter: www.icho.de

Melde Dich jetzt an ►



Kontakt

IPN an der Universität Kiel | Olshausenstr. 62, 24118 Kiel
Tel.: 04 31-8 80-31 68 | Fax: 04 31-8 80-54 68 | E-Mail: icho@ipn.uni-kiel.de

1.1 Kalk und Biomineralisation (12 Punkte)

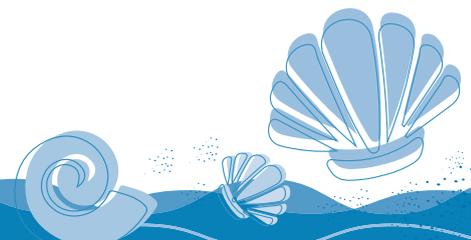
Unter den Meereslebewesen gibt es Tiere, die ihrem Körper mit einem Kalkskelett Struktur geben. Dazu gehören beispielsweise Muscheln, Krebstiere, Stachelhäuter und Korallen. Bei einem sogenannten Exoskelett, wie es etwa Muscheln und Korallen haben, dient das Skelett nicht nur zur Festigung des Körpers, sondern bietet auch Schutz vor Fressfeinden und Verletzungen. Gerade Korallen erschaffen durch ihre großen Kolonien (Korallenriffe) Lebensraum für viele weitere Tier- und Pflanzenarten. Wie der Name Kalkskelett schon verrät, besteht das Skelett der oben genannten Tiere aus Calciumcarbonat.

Kalk wird in der Bauindustrie als Luftmörtel verwendet.

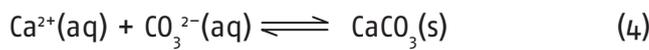
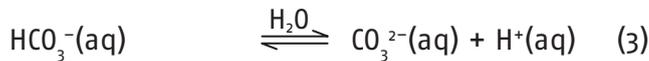
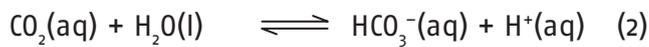
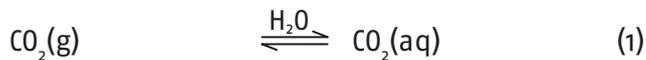
- a) *Geben Sie die Reaktionsgleichungen der Herstellung und des Abbindens von Kalk an und benennen Sie jeweils die Einzelschritte! Aus welchem Grund wurden früher in Neubauten Holz und Kohle abgebrannt? Erläutern Sie!*

Calciumcarbonat kommt in drei verschiedenen Modifikationen vor.

- b) *Erklären Sie, was man unter einer Modifikation versteht!*
c) *Nennen Sie drei chemische Elemente, die in mehreren Modifikationen vorkommen!*
d) *Nennen Sie die drei natürlichen Calciumcarbonat-Modifikationen! Welche findet sich am häufigsten in Kalkskeletten? Erklären Sie, warum der Kalk in den Skeletten der Tiere so definierte Formen annehmen kann!*



Da die Meeresbewohner ständig von Wasser umspült sind, können sie ihre Kalkskelette wachsen lassen, indem sie das in der Umgebung gelöste Calciumcarbonat aufnehmen. Prinzipiell besteht aber auch die Gefahr, dass die Kalkskelette im Wasser aufgelöst werden. Folgende Gleichungen verdeutlichen den Zusammenhang:



e) *Erläutern Sie anhand der Reaktionsgleichungen, unter welchen Bedingungen ein Kalkskelett wachsen kann und wann es aufgelöst wird! Welche Rolle spielt dabei der pH-Wert des Meeres?*

1.2 CO₂ und das Meer (25 Punkte)

Im Zuge des Klimawandels steigt die Kohlenstoffdioxid-Konzentration der Luft. Laut einem Bericht der Royal Society ist die CO₂-Konzentration der Luft von 280 ppm vor der Industrialisierung auf momentan 360 ppm gestiegen. Damals hat der mittlere pH-Wert der Meeresoberfläche pH_{vor} = 8,18 betragen, heute ist der pH-Wert wegen der erhöhten CO₂-Konzentration auf pH_{nach} = 8,07 gefallen.

- a) *Ordnen Sie den Konstanten K_H, pK_{S1}, pK_{S2} und K_L die unter Aufgabe 1.1 angegebenen Reaktionen (1) – (4) zu und geben Sie für diese jeweils einen mathematischen Ausdruck an!*
- b) *Wie wirken sich der Anstieg der CO₂-Konzentration und der Abfall des pH-Wertes auf die Kalkskelette aus Calciumcarbonat an der Meeresoberfläche aus? Erklären Sie am Ende der Aufgabe!*

Berechnen Sie zur Beantwortung der Frage die folgenden Größen in μmol · L⁻¹ jeweils für die Zeit vor der Industrialisierung und für heute!

Folgende Parameter sind gegeben:

Temperatur: 18 °C

Druck: 101325 Pa

K_H(CO₂ in Wasser, 18 °C) = 43 · 10⁻⁸

pK_{S1}(CO₂) = 6,37; pK_{S2}(CO₂) = 10,25

K_L(CaCO₃, 18 °C) = 3,06 · 10⁻⁹

Anmerkung: Alle Gleichgewichtskonstanten (K_H, K_p, K_S, K_L, ...) sind dimensionslos angegeben. In den entsprechenden Rechentermen tauchen dann auch nur Zahlenwerte auf. Diese erhält man, indem man bei Konzentrationen z. B. c durch c⁰ (= 1 mol/L) bzw. bei Drücken p durch p⁰ (= 1 · 10⁵ Pa) teilt.

- i) *Kohlenstoffdioxid-Konzentration im Wasser*
- ii) *Gleichgewichtskonzentration von Hydrogencarbonat (Verwenden Sie hier für die Kohlenstoffdioxid-Konzentration c_{vor}(CO₂) = 11,5 μmol · L⁻¹ und c_{nach}(CO₂) = 16,5 μmol · L⁻¹)*
- iii) *Gleichgewichtskonzentration von Carbonat (Verwenden Sie hier für die Hydrogencarbonat-Konzentration c_{vor}(HCO₃⁻) = 730 μmol · L⁻¹ und c_{nach}(HCO₃⁻) = 830 μmol · L⁻¹)*
- iv) *Gleichgewichtskonzentration von Ca²⁺? (Hinweis: Gehen Sie davon aus, dass es sich um eine gesättigte Lösung handelt!)*



c) Geben Sie den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_{ges} der Gesamtreaktion an (Bruttoreaktion der Reaktionen (1)–(4))!

Vor 252 Millionen Jahren hat eine Reihe von Vulkanausbrüchen das größte uns bekannte Massenaussterben von Tierarten verursacht („Perm-Trias-Grenze“). Ursächlich dafür waren die direkten Auswirkungen der Vulkanausbrüche sowie ein Anstieg der CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre, der im Folgenden zu einer Erderwärmung führte. In der kritischen Phase der Perm-Trias-Grenze stieg die CO_2 -Konzentration vom fünffachen der heutigen Konzentration auf das 20-fache der heutigen Konzentration. Auch im Meer wirkte sich diese Erhöhung stark aus: So stieg die Wassertemperatur von 18 °C auf 28 °C und der pH-Wert des Wassers sank von 8,1 auf 7,5.

d) Berechnen Sie die Calciumionen-Konzentration in $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vor und nach dem CO_2 -Anstieg! (Verwenden Sie hier, zusätzlich zu den in b) angegebenen Parametern, $K_L(\text{CaCO}_3, 28\text{ °C}) = 2,70 \cdot 10^{-9}$ und $K_H(\text{CO}_2 \text{ in Wasser}, 28\text{ °C}) = 32 \cdot 10^{-8}$. Es wird angenommen, dass sich $\text{p}K_{S1}$ und $\text{p}K_{S2}$ nicht merklich auf dem Temperaturintervall ändern.)

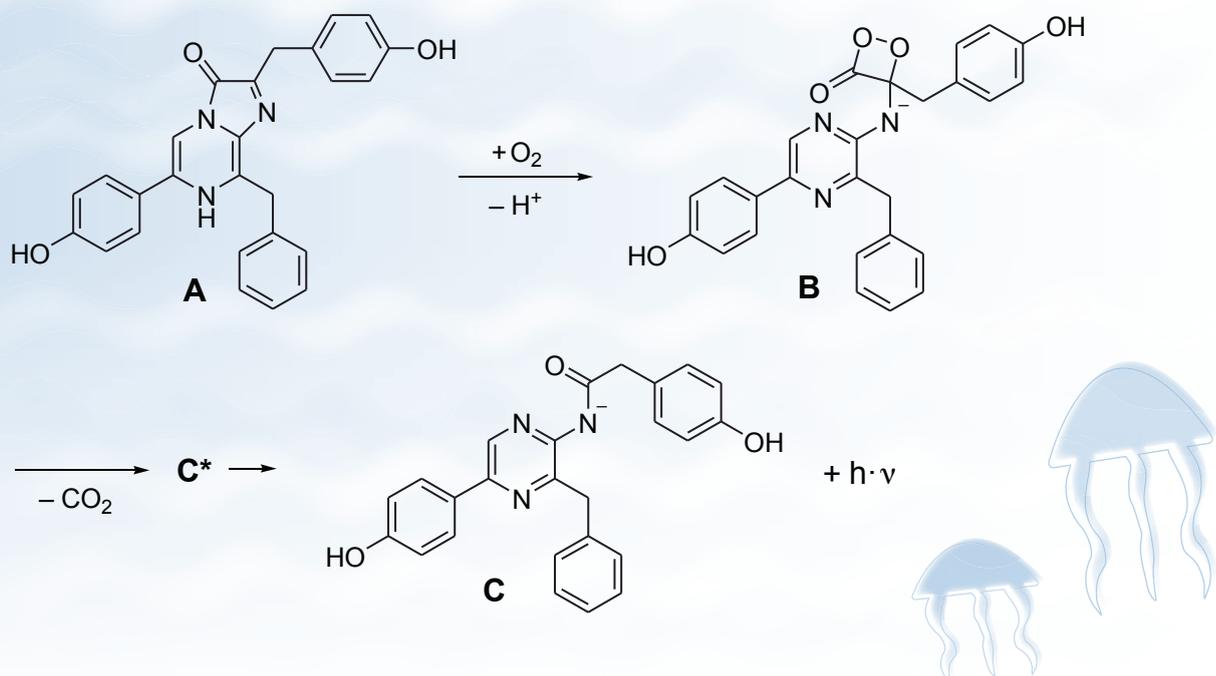
e) Berechnen Sie, wie viele Tonnen Calcium im ersten Meter unter der Wasseroberfläche weltweit wegen des CO_2 -Anstiegs aufgelöst wurden! Ordnen Sie die Menge sinnvoll ein! (Nehmen Sie bei Ihren Berechnungen einen Anstieg $\Delta c(\text{Ca}^{2+}) = 380 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und einen Erddurchmesser von 12.700 km an. Gehen Sie davon aus, dass damals ebenfalls zwei Drittel der Erdoberfläche von Wasser bedeckt waren.)

1.3 Coelenterazin – leuchtende Tiere unter Wasser (20 Punkte)

Nicht nur Glühwürmchen, sondern auch viele andere Tierarten machen sich chemische Reaktionen zu Nutze, bei denen ein Reaktionsprodukt leuchtet („Biolumineszenz“). In der Tiefsee lebt beispielsweise der Anglerfisch, der seine Beute mit einer leuchtenden Angel anlockt. Aber auch viele Quallen, Anemonen, Seefedern und weitere Tiere verwenden sogenannte Luciferine zur Kommunikation, Abschreckung oder zur Ablenkung. Im Allgemeinen läuft eine lumineszente Reaktion folgendermaßen ab:



Ein gut untersuchtes Beispiel eines Luciferins ist das blau leuchtende Coelenterazin **A**, das von einigen Bewohnern der Tiefsee genutzt wird. Entdeckt wurde es als Luciferin der Qualle *Aequoria victoria* und der Seefeder *Renilla reniformis*. Die Oxidation verläuft nach folgender Sequenz:

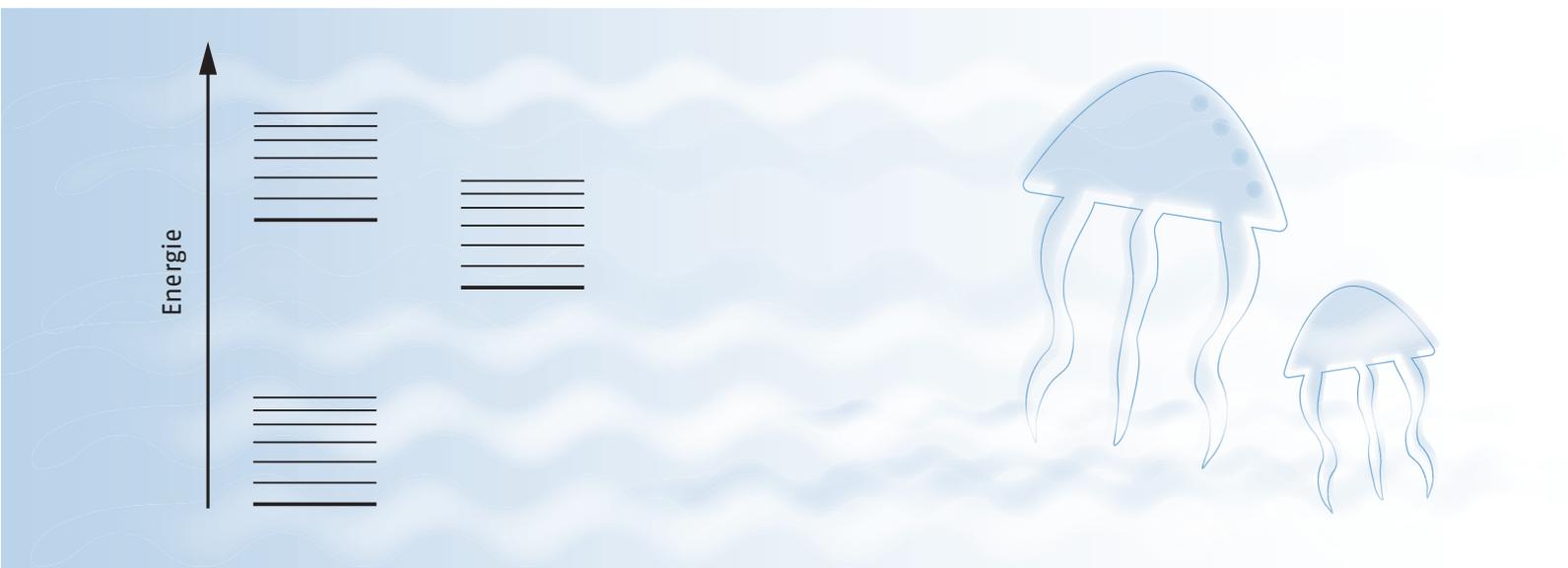


- a) Erklären Sie, welche Bedeutung das Sternchen (*) in den Reaktionen hat!
- b) Kennzeichnen/markieren Sie in der Strukturformel des Coelenterazins **A** die Atome, die bei der Reaktion zu **C** oxidiert werden!
- c) Kennzeichnen/markieren Sie in der Strukturformel **B** die CO₂-Gruppierung, die bei der Reaktion zu **C*** abgespalten wird!

Die Reaktion von **B** zu **C** setzt viel Energie frei, so dass zunächst **C*** entsteht.

- d) Welches Strukturelement in **B** ist für die große Energietönung verantwortlich? Erläutern Sie!

Die elektronischen Übergänge photochemischer Reaktionen werden in Jablonski-Termschemata veranschaulicht:



Für das Oxyluciferin **C** sind die Singulettzustände S_0 und S_1 sowie der Triplettzustand T_1 von Bedeutung.

- e) Erklären Sie, wodurch sich ein Singulett- von einem Triplett-Zustand unterscheidet!
- f) Ordnen Sie im obigen unbeschrifteten Jablonski-Schema die drei Schwingungsgrundzustände, die angeregten Schwingungszustände sowie die Zustände S_0 , S_1 und T_1 zu und beschriften Sie das Schema entsprechend!
- g) Geben Sie für alle möglichen Elektronenübergänge zwischen den Zuständen S_0 , S_1 und T_1 an, ob sie als „spinerlaubt“ bzw. „spinverboten“ bezeichnet werden! Geben Sie an, von welcher Emission aufgrund Ihrer Zuordnung wahrscheinlich die größte Strahlungsintensität zu erwarten sein sollte!

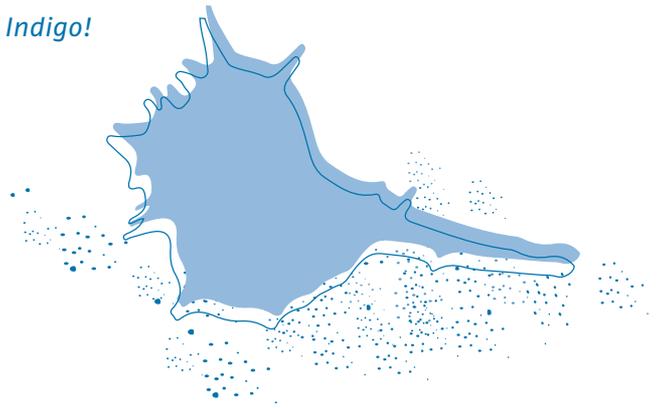
Das Leuchten von Coelenterazin erfolgt nur von einem Bruchteil aller Moleküle, die zur so genannten Quantenausbeute beitragen. Die meisten der elektronisch angeregten Moleküle gehen strahlungsfrei vom T_1 - bzw. S_1 -Zustand in den S_0 -Zustand über.

- h) Geben Sie an, wie die strahlungsfreien elektronischen Übergänge in den Grundzustand jeweils bezeichnet werden!

1.4 Purpur (25 Punkte)

Purpur ist ein blau-violetter Farbstoff, der schon in der Antike zur Färbung von Kleidungsstücken verwendet wurde. Er wurde damals durch Extraktion aus Meeresschnecken gewonnen. Da diese Methode sehr kostspielig war, stellten purpurne Kleidungsstücke ein Statussymbol dar. Im alten Rom war es beispielsweise nur den Senatoren vorbehalten, eine Toga mit einem purpurnen Streifen zu tragen.

- a) Erklären Sie kurz, wodurch es zur Farbigkeit von Stoffen kommt. Gehen Sie dabei auf die folgenden Fälle ein:
- Flammenfärbung bei Alkali- und Erdalkalimetallen
 - $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 - β -Carotin
- b) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Farbstoffe Purpur und Indigo!
- c) Erklären Sie folgende Begriffe kurz und prägnant:
- Chromophor
 - Auxochrom
 - Antiauxochrom
 - Bathochromer Effekt
 - Hypsochromer Effekt
- d) Zeichnen Sie eine mesomere Grenzstruktur, die das farbgebende chromophore System indigoider Verbindungen verdeutlichen kann!

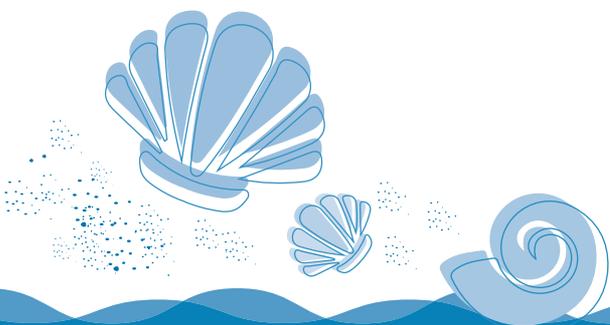


Purpur steht in einem Redoxgleichgewicht mit der farblosen Verbindung **U**. Während sich Purpur nur sehr schlecht in Wasser löst, ist Verbindung **U** gut wasserlöslich.

- e) Geben Sie die Reaktionsgleichung des Gleichgewichts zwischen Purpur und der Verbindung **U** an! Kennzeichnen Sie dabei über den Reaktionspfeilen, bei welcher Reaktion es sich um die Reduktion bzw. Oxidation handelt! Mit welchem Fachbegriff lässt sich Verbindung **U** relativ zu Purpur beschreiben?
- f) Erklären Sie, woran es liegen könnte, dass Purpur nur schlecht, Verbindung **U** jedoch gut in Wasser löslich sind!
- g) Erklären Sie, woran es liegen könnte, dass Purpur farbig ist, Verbindung **U** jedoch nicht!

Purpur verdankt seinen Namen der Gewinnung aus Meeresschnecken. Eine weitverbreitete Gattung ist dabei die Meeresschnecke Herkuleskeule *Bolinus brandaris*. 1909 sammelte der Chemiker Paul Friedländer 12000 dieser Schnecken und extrahierte daraus 1,4 g des Farbstoffs Purpur.

- h) Berechnen Sie, wieviel Mol Purpur sich in einem Kilogramm „Schnecke“ befinden! (Nehmen Sie dabei an, dass der Purporgehalt jeder Schnecke gleich groß ist und eine Schnecke 20 g wiegt.)

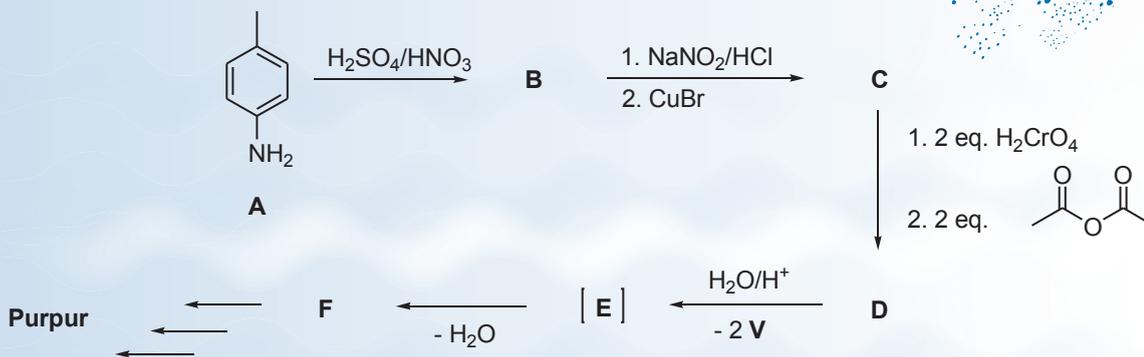


1.5 Purpursynthese (18 Punkte)

Purpur kann nicht durch direkte Bromierung von Indigo dargestellt werden, da sich anstelle des gewünschten Purpurs unter anderem die beiden Farbstoffe 5,5'-Dibromindigo und 5,5', 7,7'-Tetrabromindigo bilden.

- a) Zeichnen Sie die Strukturformeln der beiden Farbstoffe 5,5'-Dibromindigo und 5,5', 7,7'-Tetrabromindigo! Begründen Sie die Position der Bromsubstituenten in den Reaktionsprodukten anhand der dirigierenden Effekte der am Benzolring befindlichen Substituenten und begründen Sie die Erstsitution in den 5,5'-Positionen!

Anstelle der direkten Bromierung von Indigo muss zur Darstellung von Purpur ein aufwändigerer Syntheseweg beschritten werden. Das zugrunde liegende Syntheschema ist im Folgenden abgebildet:



- b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **B** bis **F** an! Nennen Sie, um welche Verbindung es sich bei **V** handelt! (Hinweis: Bei Verbindung **B** handelt es sich um 4-Amino-2-nitrotoluol. Bei Verbindung **D** handelt es sich **nicht** um eine Carbonsäure!)

Bei der zweistufigen Reaktion von **B** zu **C** bildet sich im ersten Schritt eine reaktive Spezies **W** aus Natriumnitrit und Salzsäure.

- c) Geben Sie den Mechanismus der Bildung der reaktiven Spezies **W** an! Unter welchem Namen ist die Umsetzung von **B** zu **C** bekannt?

Die Umsetzung von **C** mit H_2CrO_4 würde ohne die Zugabe von Essigsäureanhydrid die Carbonsäure **X** als Reaktionsprodukt ergeben. Stattdessen entsteht in Gegenwart von Essigsäureanhydrid ein Derivat **D** eines Aldehyds.

- d) Zeichnen Sie die Strukturformel der Carbonsäure **X**!

Bei Verbindung **E** handelt es sich um ein instabiles Intermediat, welches schnell unter Abspaltung von Wasser zu Verbindung **F** reagiert.

- e) Geben Sie an, zu welcher Stoffklasse Verbindung **E** gehört! Erläutern Sie, warum Verbindung **E** instabil ist! Unter welchem Namen ist diese Gegebenheit bekannt?