

IChO 1968

Theorieaufgaben und Lösungen · Prag, Tschechoslowakei · 4 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1968/

Aufgabe 1: Zusammensetzung eines bestrahlten Wasserstoff-Chlor-Gemisches

Ein Gemisch aus Wasserstoff und Chlor wurde in einem geschlossenen Kolben bei konstanter Temperatur mit Streulicht bestrahlt. Nach einer gewissen Zeit war der Chlorgehalt gegenüber dem Ausgangsgemisch um 20 % gesunken, und das entstandene Gemisch hatte folgende Zusammensetzung: 60 Volumen-% Chlor, 10 Volumen-% Wasserstoff und 30 Volumen-% Chlorwasserstoff.

Aufgaben:

1.1 Welche Zusammensetzung hat das ursprüngliche Gasgemisch?

1.2 Wie werden Chlor, Wasserstoff und Chlorwasserstoff hergestellt?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

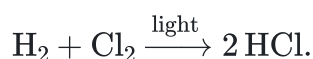
Antworten

- **1.1** Das Ausgangsgemisch enthielt **75 Volumen-% Chlor**, Cl_2 , ClCl , und **25 Volumen-% Wasserstoff**, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$.
- **1.2** Beispielhafte Herstellungsverfahren sind:
- **Chlor**: Oxidation konzentrierter Salzsäure mit Mangan(IV)-oxid; industriell durch Elektrolyse von Sole.
- **Wasserstoff**: Reaktion von Zink mit verdünnter Salzsäure; industriell durch Dampfreformierung mit anschließender Wassergas-Shift-Reaktion oder als Koppelprodukt der Soleelektrolyse.
- **Chlorwasserstoff**, HCl , $[\text{H}]\text{Cl}$: Reaktion von Natriumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure; industriell durch direkte Vereinigung von Wasserstoff und Chlor.

Lösung

1.1 Ausgangszusammensetzung

Die lichtinduzierte Reaktion lautet



Bei Gasen unter gleicher Temperatur und gleichem Druck sind die Volumenanteile gleich den Stoffmengenanteilen. Bei der Reaktion werden für jeweils zwei Mol gebildetes gasförmiges Produkt zwei Mol gasförmige Edukte verbraucht, sodass die Gesamtstoffmenge des Gases unverändert bleibt.

Als Berechnungsgrundlage dienen **100 mol des Endgemisches**:

$$n(\text{Cl}_2) = 60 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = 10 \text{ mol}, \quad n(\text{HCl}) = 30 \text{ mol}.$$

Das Ausgangsgemisch enthielt nur Wasserstoff und Chlor. Bei der Bildung von 30 mol Chlorwasserstoff wurden daher folgende Stoffmengen verbraucht:

$$n_{\text{verbraucht}}(\text{H}_2) = n_{\text{verbraucht}}(\text{Cl}_2) = \frac{30}{2} = 15 \text{ mol}.$$

Die Stoffmengenbilanz lautet:

Gas	Anfangsstoffmenge	Änderung	Endstoffmenge
Cl ₂	75 mol	−15 mol	60 mol
H ₂	25 mol	−15 mol	10 mol
HCl	0 mol	+30 mol	30 mol
Gesamt	100 mol	0 mol	100 mol

Somit gilt:

Ausgangsgemisch: 75 Volumen-% Cl₂ und 25 Volumen-% H₂.

Die relative Abnahme des Chlorgehalts beträgt

$$\frac{75 - 60}{75} \times 100\% = 20\%,$$

was mit der angegebenen Abnahme übereinstimmt.

1.2 Herstellung der Gase

Die Frage legt keinen Herstellungsmaßstab fest; daher werden beispielhafte Verfahren für das Labor und die Industrie angegeben.

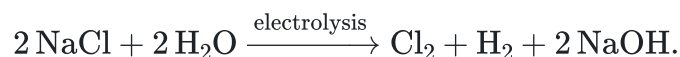
Chlor

Im Labor entsteht Chlor beim Erwärmen von Mangan(IV)-oxid mit konzentrierter Salzsäure:



Mangan wird von der Oxidationsstufe +4 auf +2 reduziert, während Chlor von −1 auf 0 oxidiert wird.

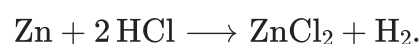
Industriell wird eine konzentrierte wässrige Natriumchloridlösung — Sole — elektrolysiert:



Chlor entsteht an der Anode und Wasserstoff an der Kathode. Die Elektrodenprodukte werden getrennt gehalten, damit die Gase aufgefangen werden können und nicht miteinander oder mit der Natronlauge reagieren.

Wasserstoff

Im Labor reagiert Zink mit verdünnter Salzsäure:



Zink wird von 0 auf +2 oxidiert, und Wasserstoff wird von +1 auf 0 reduziert.

Wasserstoff wird auch industriell als kathodisches Produkt der Solelektrolyse gewonnen, wie oben gezeigt. Ein weiteres bedeutendes Verfahren ist die katalytische Reaktion von Methan mit Wasserdampf bei hoher Temperatur:



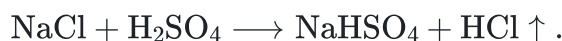
Das Kohlenstoffmonoxid wird anschließend in der Wassergas-Shift-Reaktion mit weiterem Wasserdampf umgesetzt:



Nach der Entfernung von Kohlenstoffdioxid und anderen Verunreinigungen wird Wasserstoff erhalten.

Chlorwasserstoff

Im Labor entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von Natriumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure gasförmiger Chlorwasserstoff:

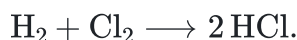


Bei stärkerem Erhitzen und einer ausreichenden Menge Natriumchlorid lautet die Gesamtreaktion



Die geringe Flüchtigkeit der Schwefelsäure ermöglicht es, den flüchtigen Chlorwasserstoff aus dem Gemisch auszutreiben.

Industriell kann Chlorwasserstoff durch kontrollierte direkte Vereinigung von Wasserstoff und Chlor hergestellt werden:



Durch Absorption des entstandenen Chlorwasserstoffgases in Wasser erhält man Salzsäure.

Namen und SMILES der weiteren oben verwendeten Stoffe

Für Salze und Feststoffe mit ausgedehnter Struktur geben die nachstehenden, durch Punkte getrennten Darstellungen die formale ionische Zusammensetzung der Formeleinheiten an; sie beschreiben weder ein einzelnes Molekül noch ein Kristallgitter oder eine Solvation.

Formel	Name	SMILES
H ₂ O	Wasser	O
MnO ₂	Mangan(IV)-oxid	[Mn+4].[O-2].[O-2]
MnCl ₂	Mangan(II)-chlorid	[Mn+2].[Cl-].[Cl-]
NaCl	Natriumchlorid	[Na+].[Cl-]
NaOH	Natriumhydroxid	[Na+].[OH-]
ZnCl ₂	Zinkchlorid	[Zn+2].[Cl-].[Cl-]
CH ₄	Methan	C
CO	Kohlenstoffmonoxid	[C-]#[O+]
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	O=C=O
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	OS(=O)(=O)O
NaHSO ₄	Natriumhydrogensulfat	[Na+].OS(=O)(=O)[O-]

Formel	Name	SMILES
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]

Zink, Zn, ist ein metallischer Feststoff; [zn] stellt ein einzelnes Zinkatom dar, nicht dessen Metallgitter.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Gleichungen dreier Redoxreaktionen

Stellen Sie die Gleichungen für die folgenden Reaktionen auf:

2.1 Oxidation von Chrom(III)-chlorid mit Brom in alkalischer Lösung (KOH).

2.2 Oxidation von Kaliumnitrit mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (H₂SO₄).

2.3 Einwirkung von Chlor auf Kalkwasser (Ca(OH)₂) in einem kalten Reaktionsgemisch.

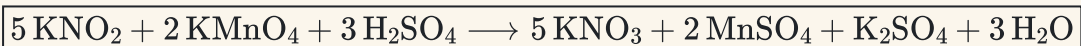
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

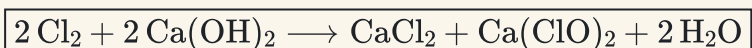
• 2.1



• 2.2



• 2.3



Lösung

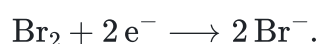
2.1

Brom oxidiert Chrom von der Oxidationsstufe +3 zur Oxidationsstufe +6. In alkalischer Lösung ist die entstehende Chrom(VI)-Spezies **Chromat**, CrO₄²⁻. Brom wird von der Oxidationsstufe 0 zur Oxidationsstufe -1 reduziert, wobei **Bromid**, Br⁻, entsteht.

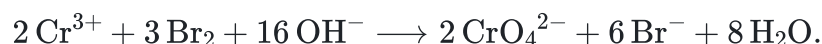
Die Teilgleichungen in alkalischer Lösung lauten



und



Durch Multiplikation der ersten Teilgleichung mit 2 und der zweiten mit 3 wird die Übertragung von sechs Elektronen ausgeglichen:



Durch Wiedereinfügen der Kalium- und Chloridionen als Zuschauerionen erhält man die Stoffgleichung in **2.1**. Die entstehenden Salze sind Kaliumchromat, Kaliumbromid und Kaliumchlorid.

2.2

Stickstoff wird von +3 im **Nitrit**, NO_2^- , zu +5 im **Nitrat**, NO_3^- , oxidiert und gibt dabei zwei Elektronen pro Stickstoffatom ab. Mangan wird von +7 im **Permanganat**, MnO_4^- , zu +2 in saurer Lösung reduziert und nimmt dabei fünf Elektronen pro Manganatom auf.

Die Teilgleichungen lauten



und



Durch Multiplikation der ersten Teilgleichung mit 5 und der zweiten mit 2 sowie anschließendes Kürzen der Elektronen, des Wassers und der Wasserstoffionen erhält man



Für die sechs Wasserstoffionen werden drei Formeleinheiten Schwefelsäure benötigt. Durch Wiedereinfügen der Kalium- und Sulfationen erhält man die Gleichung in **2.2**, wobei Kaliumnitrat, Mangan(II)-sulfat und Kaliumsulfat als Salze entstehen.

2.3

In einem kalten alkalischen Gemisch unterliegt Chlor einer **Disproportionierung**:

- Ein Chloratom wird von 0 zu -1 reduziert, wobei Chlorid entsteht.
- Das andere wird von 0 zu $+1$ oxidiert, wobei **Hypochlorit**, ClO^- , entsteht.

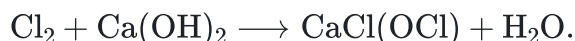
Somit entstehen Chlorid und Hypochlorit in gleichen Mengen. Durch Ausgleichen von Sauerstoff und Wasserstoff mit Hydroxid und Wasser erhält man



Calcium bleibt in der Oxidationsstufe +2. Bei Verwendung von Calciumhydroxid als Hydroxidquelle entstehen Calciumchlorid und Calciumhypochlorit:



Dieselbe Stöchiometrie lässt sich mithilfe der formalen Kurzschreibweise als gemischtes Salz darstellen:



Hier gibt Calciumchloridhypochlorit, $\text{CaCl}(\text{OCl})$, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^{-}] \cdot [\text{O}^{-}]\text{Cl}$, die Zusammensetzung der wässrigen Produkte aus Calcium, Chlorid und Hypochlorit wieder.

Namen und SMILES

Die Salze in diesen Gleichungen bestehen aus Ionen; die SMILES ihrer einzelnen Ionen sind nachstehend angegeben, wobei deren Mengenverhältnisse durch die chemischen Formeln festgelegt sind.

Molekül oder Ion	SMILES
Brom, Br_2	BrBr

Molekül oder Ion	SMILES
Chlor, Cl_2	<chem>ClCl</chem>
Wasser, H_2O	<chem>O</chem>
Schwefelsäure, H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Wasserstoffion, H^+	<chem>[H+]</chem>
Hydroxidion, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Kaliumion, K^+	<chem>[K+]</chem>
Calciumion, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Chrom(III)-Ion, Cr^{3+}	<chem>[Cr+3]</chem>
Mangan(II)-Ion, Mn^{2+}	<chem>[Mn+2]</chem>
Chloridion, Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>
Bromidion, Br^-	<chem>[Br-]</chem>
Chromat, CrO_4^{2-}	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
Nitrition, NO_2^-	<chem>[O-]N=O</chem>
Nitration, NO_3^-	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>
Permanganation, MnO_4^-	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>
Sulfation, SO_4^{2-}	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Hypochlorition, ClO^-	<chem>[O-]Cl</chem>

Diese SMILES beschreiben weder die Solvation noch die Strukturen der Ionenkristalle. Chromat, Permanganat und Sulfat weisen eine tetraedrische Anordnung der Sauerstoffatome um ihre Zentralatome auf; Nitrat ist trigonal-planar und Nitrit gewinkelt. Die SMILES der Oxoanionen zeigen repräsentative mesomere Grenzstrukturen und keine eindeutige Lokalisierung von Bindungen und Ladung.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Verbrennung von Gichtgas

Das aus einem Hochofen austretende Gas hat folgende Zusammensetzung:

12.0 Volumen-% CO_2	28.0 Volumen-% CO
3.0 Volumen-% H_2	0.6 Volumen-% CH_4
0.2 Volumen-% C_2H_4	56.2 Volumen-% N_2

Aufgaben:

3.1 Berechnen Sie den theoretischen Luftbedarf (in m^3), der für die vollständige Verbrennung von 200 m^3 des oben genannten Gases erforderlich ist, wenn sowohl das Gas als auch die Luft bei derselben Temperatur gemessen werden. (Der Sauerstoffgehalt der Luft beträgt etwa 20 Volumen-%).

3.2 Bestimmen Sie die Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte, wenn das Gas mit einem Luftüberschuss von 20 % verbrannt wird.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** Der theoretische Luftbedarf beträgt 173 m^3 .
- **3.2:** Bei einem Luftüberschuss von 20 % ergeben sich näherungsweise folgende Zusammensetzungen der Verbrennungsprodukte:

Produkt: Name, Formel, SMILES	Feuchtbasis (Volumen-%)	Trockenbasis (Volumen-%)
Kohlenstoffdioxid, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	21.8	22.3
Wasser, H_2O , O	2.4	Entfernt
Sauerstoff, O_2 , $\text{O}=\text{O}$	1.8	1.9
Stickstoff, N_2 , $\text{N}\#\text{N}$	74.0	75.8

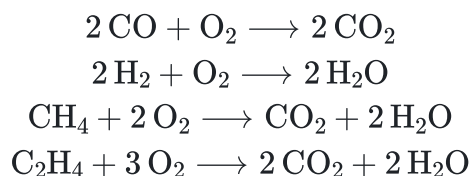
Die Zusammensetzung auf Feuchtbasis setzt voraus, dass das gesamte Wasser als Dampf vorliegt; die Zusammensetzung auf Trockenbasis schließt Wasser aus.

Lösung

3.1

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck sind die Volumina idealer Gase proportional zu ihren Stoffmengen. Daher geben ausgeglichene Reaktionsgleichungen auch die Volumenverhältnisse der reagierenden Gase an.

Die brennbaren Bestandteile sind Kohlenstoffmonoxid (CO , $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$), Wasserstoff (H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$), Methan (CH_4 , C) und Ethen (C_2H_4 , $\text{C}=\text{C}$). Die Reaktionen ihrer vollständigen Verbrennung lauten:



Das bereits vorhandene Kohlenstoffdioxid benötigt keinen Sauerstoff, und Stickstoff wird als inert betrachtet.

Für 200 m^3 Gichtgas:

Brennbares Gas	Anfangsvolumen (m^3)	Sauerstoffbedarf je Volumeneinheit Gas	Benötigter Sauerstoff (m^3)
CO	$200(0.280) = 56.0$	$1/2$	28.0
H_2	$200(0.030) = 6.0$	$1/2$	3.0
CH_4	$200(0.006) = 1.2$	2	2.4
C_2H_4	$200(0.002) = 0.4$	3	1.2

Damit gilt:

$$V_{\text{O}_2, \text{required}} = 28.0 + 3.0 + 2.4 + 1.2 = 34.6 \text{ m}^3.$$

Da Luft 20 Volumen-% Sauerstoff enthält, gilt:

$$V_{\text{air, theoretical}} = \frac{34.6}{0.20} = 173 \text{ m}^3.$$

3.2

Ein Überschuss von 20 % bedeutet, dass das 1.20-Fache des theoretischen Luftbedarfs zugeführt wird:

$$V_{\text{air, supplied}} = 1.20(173) = 207.6 \text{ m}^3.$$

Unter der Annahme, dass die übrigen 80 % der Luft aus Stickstoff bestehen, werden damit folgende Volumina zugeführt:

$$V_{\text{O}_2, \text{supplied}} = 0.20(207.6) = 41.52 \text{ m}^3,$$

$$V_{\text{N}_2, \text{air}} = 0.80(207.6) = 166.08 \text{ m}^3.$$

Alle folgenden Produktvolumina beziehen sich auf dieselbe Referenztemperatur und denselben Referenzdruck, wobei Wasser als Dampf betrachtet wird.

Das Kohlenstoffdioxid setzt sich aus dem ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffdioxid und dem aus Kohlenstoffmonoxid, Methan und Ethen gebildeten Kohlenstoffdioxid zusammen:

$$\begin{aligned} V_{\text{CO}_2} &= 200(0.120) + 56.0 + 1.2 + 2(0.4) \\ &= \boxed{82.0 \text{ m}^3}. \end{aligned}$$

Wasser entsteht aus Wasserstoff, Methan und Ethen:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 6.0 + 2(1.2) + 2(0.4) = \boxed{9.2 \text{ m}^3}.$$

Das Volumen des nicht verbrauchten Sauerstoffs beträgt:

$$V_{\text{O}_2} = 41.52 - 34.6 = \boxed{6.92 \text{ m}^3}.$$

Stickstoff stammt sowohl aus dem Brenngas als auch aus der zugeführten Luft:

$$V_{\text{N}_2} = 200(0.562) + 166.08 = \boxed{278.48 \text{ m}^3}.$$

Somit beträgt das gesamte Produktvolumen auf Feuchtbasis:

$$V_{\text{wet}} = 82.0 + 9.2 + 6.92 + 278.48 = 376.6 \text{ m}^3.$$

Der jeweilige Volumenanteil auf Feuchtbasis wird in Prozent wie folgt berechnet:

$$\text{Volumenanteil der Spezies } i = \frac{V_i}{376.6 \text{ m}^3} \times 100\%.$$

Zum Beispiel:

$$\text{Volumenanteil von CO}_2 \text{ auf Feuchtbasis} = \frac{82.0}{376.6} \times 100\% \approx 21.8\%.$$

Für die Zusammensetzung auf Trockenbasis wird das Wasser ausgeschlossen:

$$V_{\text{dry}} = 376.6 - 9.2 = 367.4 \text{ m}^3.$$

Durch Division der Volumina von Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Stickstoff durch 367.4 m^3 ergeben sich die oben angegebenen Prozentwerte auf Trockenbasis.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Identifizierung einer organischen Säure anhand von Titration und Dampfdichte

Zur Neutralisation von 0.19 g einer organischen Säure, deren Dampf eine dreißigmal so hohe Dichte wie gasförmiger Wasserstoff hat, werden 31.7 cm^3 einer 0.1 -normalen NaOH -Lösung benötigt.

Aufgabe:

4.1 Geben Sie den Namen und die Strukturformel der Säure an.

(Bei der gesuchten Säure handelt es sich um eine häufig vorkommende organische Säure.)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1 Essigsäure (Ethansäure)**, Strukturformel $\text{CH}_3\text{--C(=O)--OH}$; SMILES: CC(=O)O.

Lösung

4.1

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck sind die Dichten von Gasen proportional zu ihren molaren Massen. Gasförmiger Wasserstoff, H_2 , SMILES [H][H], hat eine molare Masse von ungefähr 2 g mol^{-1} . Daher hat die Säure die molare Masse

$$M_{\text{Säure}} = 30M_{\text{H}_2} \approx 30 \times 2 = 60 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die eingesetzte Basenmenge, ausgedrückt in Äquivalenten, beträgt

$$n_{\text{eq}} = NV = (0.1 \text{ eq L}^{-1}) (31.7 \times 10^{-3} \text{ L}) = 3.17 \times 10^{-3} \text{ eq}.$$

Damit beträgt die Äquivalentmasse der Säure

$$E = \frac{0.19 \text{ g}}{3.17 \times 10^{-3} \text{ eq}} \approx 59.9 \text{ g eq}^{-1}.$$

Die Anzahl der neutralisierbaren Protonen pro Molekül ist folglich

$$z = \frac{M_{\text{Säure}}}{E} \approx \frac{60}{59.9} \approx 1.$$

Die geringe Abweichung von einer exakten ganzen Zahl ist auf die Rundung der angegebenen Daten zurückzuführen. Die Säure ist daher **einprotonig**.

Die häufig vorkommende organische Säure, die diese Bedingungen erfüllt, ist **Essigsäure (Ethansäure)**, SMILES CC(=O)O. Ihre Summenformel lautet $C_2H_4O_2$, woraus sich ergibt:

$$M = (2 \times 12 + 4 \times 1 + 2 \times 16) \text{ g mol}^{-1} = 60 \text{ g mol}^{-1}.$$

Ihre Strukturformel lautet $CH_3-C(=O)-OH$: eine Methylgruppe, die an eine Carboxylgruppe gebunden ist. Das Proton der Carboxylgruppe wird gemäß folgender Gleichung neutralisiert:



Dabei ist Natriumhydroxid $[Na^+] \cdot [OH^-]$, Natriumacetat CC(=O)[O-].[Na+] und Wasser O. Diese Reaktion bestätigt die erforderliche 1 : 1-Stöchiometrie zwischen Säure und Base.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.