

IChO 1969

Theorieaufgaben und Lösungen · Katowice, Polen · 4 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1969/

Aufgabe 1: Elektrolyse einer Kaliumsulfatlösung

Eine Menge von 20 g Kaliumsulfat wurde in 150 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wurde anschließend elektrolysiert. Nach der Elektrolyse betrug der Massenanteil von Kaliumsulfat in der Lösung 15 %.

Aufgabe:

Welche Volumina an Wasserstoff und Sauerstoff wurden bei einer Temperatur von 20 °C und einem Druck von 101 325 Pa erhalten?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **Aufgabe 1:** Wasserstoff, H₂ ([H][H]): 49.0 dm³; Sauerstoff, O₂ (O=O): 24.5 dm³.

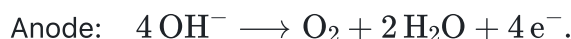
Lösung

Aufgabe 1

Es werden eine gewöhnliche Elektrolyse mit inerten Elektroden, eine Dichte des Wassers von 1.00 g cm⁻³, vernachlässigbare Verdunstung und ideales Gasverhalten angenommen.

Kaliumsulfat, K₂SO₄ ([K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]), dient als Elektrolyt und verbleibt in der Lösung. Wasser, H₂O (o), wird in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt.

Die unter Verwendung von Hydroxidionen, OH⁻ ([OH-]), formulierten Elektrodenreaktionen lauten



Durch Verdoppeln der Kathodenreaktion und anschließendes Addieren ergibt sich



Die Lösung verliert somit durch das Entweichen der gasförmigen Produkte an Masse, während die darin enthaltene Masse an Kaliumsulfat bei 20 g bleibt.

Die Anfangsmasse der Lösung beträgt

$$m_{\text{initial}} = 20 \text{ g} + (150 \text{ cm}^3)(1.00 \text{ g cm}^{-3}) = 170 \text{ g}.$$

Da die Lösung am Ende einen Massenanteil von 15% Kaliumsulfat aufweist, gilt

$$0.15 = \frac{20 \text{ g}}{m_{\text{final}}}, \quad m_{\text{final}} = \frac{20}{0.15} = 133.333 \dots \text{ g}.$$

Die Masse des zersetzten Wassers beträgt daher

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 170 - 133.333 \dots = 36.666 \dots \text{ g}.$$

Mit $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{36.666 \dots \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 2.037 \dots \text{ mol}.$$

Aus der Gesamtreaktion ergibt sich

$$n(\text{H}_2) = 2.037 \dots \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 1.0185 \dots \text{ mol}.$$

Bei $T = 293.15 \text{ K}$ und $p = 101\,325 \text{ Pa}$ wird $V = nRT/p$ mit $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angewendet:

$$V(\text{H}_2) = \frac{(2.037 \dots)(8.314)(293.15)}{101\,325} \text{ m}^3 = \boxed{49.0 \text{ dm}^3}.$$

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck nimmt Sauerstoff die Hälfte des Wasserstoffvolumens ein:

$$V(\text{O}_2) = \frac{1}{2} V(\text{H}_2) = \boxed{24.5 \text{ dm}^3}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Zwei Kalium-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen

Eine Verbindung **A** enthält 38.67 % Kalium, 13.85 % Stickstoff und 47.48 % Sauerstoff. Beim Erhitzen wird sie in eine Verbindung **B** umgewandelt, die 45.85 % Kalium, 16.47 % Stickstoff und 37.66 % Sauerstoff enthält.

Aufgabe:

2.1 Wie lauten die Verhältnisformeln der Verbindungen?

2.2 Geben Sie die entsprechende Reaktionsgleichung an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 2.1** **A** ist Kaliumnitrat, KNO_3 , SMILES $[\text{K}+] \cdot [\text{O}-] [\text{N}+] (= \text{O}) [\text{O}-]$. **B** ist Kaliumnitrit, KNO_2 , SMILES $[\text{K}+] \cdot [\text{O}-] \text{N}=\text{O}$.
- 2.2**



Das freigesetzte Gas ist molekularer Sauerstoff, SMILES $\text{O}=\text{O}$.

Die SMILES der Salze geben die in einer Formeleinheit enthaltenen Ionen an; sie beschreiben nicht das Kristallgitter.

Lösung

2.1

Man betrachtet von jeder Verbindung eine Probe von 100.00 g. Die Massen der Elemente in Gramm entsprechen dann den angegebenen Prozentwerten. Mit den molaren Massen der Elemente

$$M(\text{K}) = 39.10, \quad M(\text{N}) = 14.01, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1},$$

berechnet man die jeweilige Stoffmenge aus $n = m/M$. Beispielsweise gilt für Kalium in **A**:

$$n(\text{K}) = \frac{38.67 \text{ g}}{39.10 \text{ g mol}^{-1}} = 0.9890 \text{ mol}.$$

Verbindung	$n(\text{K}), \text{ mol}$	$n(\text{N}), \text{ mol}$	$n(\text{O}), \text{ mol}$
A	0.9890	0.9886	2.968
B	1.173	1.176	2.354

Durch Division durch die Stoffmenge des Stickstoffs in der jeweiligen Verbindung erhält man die Atomzahlverhältnisse:

$$\mathbf{A}: \quad \text{K} : \text{N} : \text{O} \approx 1.000 : 1.000 : 3.002 \approx 1 : 1 : 3,$$

$$\mathbf{B}: \quad \text{K} : \text{N} : \text{O} \approx 0.9975 : 1.000 : 2.002 \approx 1 : 1 : 2.$$

Die Verhältnisformeln lauten daher



2.2

Beim Erhitzen zersetzt sich Kaliumnitrat zu Kaliumnitrit und Sauerstoff. Bei der Änderung der Formel bleiben Kalium und Stickstoff erhalten, während pro Formeleinheit ein Sauerstoffatom abgegeben wird. Folglich setzen zwei Formeleinheiten ein Molekül Sauerstoff frei:



Beide Seiten enthalten zwei Kaliumatome, zwei Stickstoffatome und sechs Sauerstoffatome.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Verbrennungsanalyse eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs

Eine Probe von 10 cm³ eines unbekannten gasförmigen Kohlenwasserstoffs wurde mit 70 cm³ Sauerstoff gemischt und das Gemisch mithilfe eines elektrischen Funkens entzündet. Nach Abschluss der Reaktion und Kondensation des Wasserdampfs war das Gasvolumen auf 65 cm³ gesunken. Dieses Gemisch reagierte anschließend mit einer Kaliumhydroxidlösung, wobei das Gasvolumen auf 45 cm³ sank.

Aufgabe:

Wie lautet die Summenformel des unbekannten Kohlenwasserstoffs, wenn die Gasvolumina unter Standardbedingungen für Temperatur und Druck (STP) gemessen wurden?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3. C_2H_2 : **Ethin (Acetylen)**, SMILES C#C.

Lösung

3. Der Kohlenwasserstoff habe die Summenformel C_xH_y . Seine vollständige Verbrennung erfolgt gemäß



Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck sind Gasvolumina proportional zu den Stoffmengen in Mol.

Nachdem Wasser, SMILES O, kondensiert ist, bestehen die verbleibenden Gase aus Kohlenstoffdioxid, SMILES O=C=O, und überschüssigem Sauerstoff, SMILES O=O.

Kaliumhydroxid, SMILES [K+] . [OH-], absorbiert Kohlenstoffdioxid. Bei einem Überschuss an Alkali lautet diese Reaktion



wobei Kaliumcarbonat, SMILES [K+] . [K+] . [O-]C(=O)[O-], entsteht.

Somit beträgt das Volumen des gebildeten Kohlenstoffdioxids

$$V_{\text{CO}_2} = (65 - 45) \text{ cm}^3 = 20 \text{ cm}^3.$$

Aus jedem Mol Kohlenwasserstoff entstehen x Mol Kohlenstoffdioxid, also gilt

$$x = \frac{20 \text{ cm}^3}{10 \text{ cm}^3} = 2.$$

Das nach der Absorption verbleibende Gas ist nicht verbrauchter Sauerstoff. Daher gilt

$$V_{\text{O}_2, \text{ verbraucht}} = (70 - 45) \text{ cm}^3 = 25 \text{ cm}^3.$$

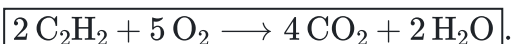
Aus der Verbrennungsgleichung folgt dann

$$x + \frac{y}{4} = \frac{25 \text{ cm}^3}{10 \text{ cm}^3} = 2.5.$$

Einsetzen von $x = 2$ ergibt

$$2 + \frac{y}{4} = 2.5 \implies y = 2.$$

Der Kohlenwasserstoff ist somit **Ethin (Acetylen)**, C_2H_2 , SMILES C#C, dessen ausgeglichene Verbrennungsgleichung lautet:



Zur Kontrolle: 10 cm³ Ethin verbrauchen 25 cm³ Sauerstoff und bilden 20 cm³ Kohlenstoffdioxid. Nach der Kondensation beträgt das Gasvolumen 45 + 20 = 65 cm³; nach der Absorption des Kohlenstoffdioxids verbleiben 45 cm³, was mit beiden Beobachtungen übereinstimmt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Aus Calciumcarbid und Wasser erhältliche Produkte

Calciumcarbid und Wasser sind die Grundrohstoffe für die Herstellung von:

- a) Ethanol
- b) Essigsäure
- c) Ethylen und Polyethylen
- d) Vinylchlorid
- e) Benzol

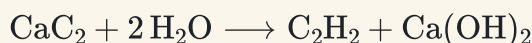
Aufgabe:

Geben Sie die grundlegenden chemischen Gleichungen für jede Reaktion an, durch die die oben genannten Verbindungen erhalten werden können.

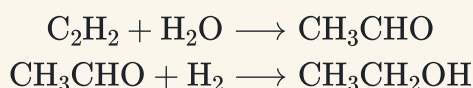
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

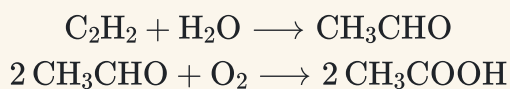
Alle Synthesewege beginnen mit der Bildung von Acetylen (Ethin), C#C:



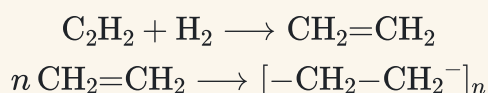
- **a) Ethanol**, CCO: Acetylen zu Ethanal hydratisieren, anschließend hydrieren.



- **b) Essigsäure**, CC(=O)O: Acetylen zu Ethanal hydratisieren, anschließend oxidieren.

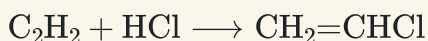


- **c) Ethylen (Ethen)**, C=C, und **Polyethylen**, SMILES der Wiederholungseinheit [*]CC[*]: Acetylen partiell hydrieren, anschließend polymerisieren.



Die Sterne im SMILES der Wiederholungseinheit kennzeichnen Verknüpfungen mit der sich fortsetzenden Kette; ein vollständiges molekulares SMILES würde eine festgelegte Kettenlänge und festgelegte Endgruppen erfordern.

- **d) Vinylchlorid (Chlorethen)**, C=CCl: Chlorwasserstoff an Acetylen addieren.



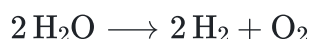
- **e) Benzol**, c1ccccc1: Acetylen cyclotrimerisieren.



Lösung

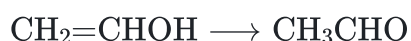
Die gemeinsame Ausgangsreaktion ist die Hydrolyse von Calciumcarbid. Wasser protoniert dessen Acetylidkomponente, wobei Acetylen freigesetzt wird und Calciumhydroxid zurückbleibt. Die Stoffe sind Calciumcarbid, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{C}^-] \# [\text{C}^-]$; Wasser, O ; und Calciumhydroxid, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$. Die SMILES der Salze mit unverbundenen Komponenten stellen ionische Formeleinheiten dar, keine diskreten Moleküle.

Wasserstoff, $[\text{H}] [\text{H}]$, und Sauerstoff, $\text{O}=\text{O}$, sind Hilfsreagenzien bei den nachstehenden Synthesewegen. Sie können auch durch Elektrolyse aus Wasser gewonnen werden:



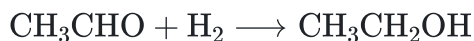
a) Ethanol

Die durch Quecksilber(II)-Ionen, $[\text{Hg}^{+2}]$, katalysierte Hydratisierung von Acetylen in saurer wässriger Lösung ergibt Ethanal (Acetaldehyd), $\text{CC}=\text{O}$. Das zunächst gebildete Enol ist Vinylalkohol (Ethenol), $\text{C}=\text{CO}$, der sich durch Keto-Enol-Tautomerie umlagert:



Somit lautet die Nettogleichung der Hydratisierung $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$.

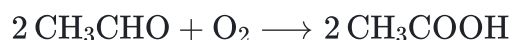
Die katalytische Hydrierung von Ethanal, beispielsweise an Nickel, reduziert dessen Carbonylgruppe zu einem primären Alkohol:



Das Gerüst aus zwei Kohlenstoffatomen bleibt erhalten, und es entsteht Ethanol.

b) Essigsäure

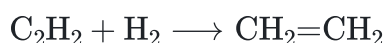
Zunächst wird Ethanal durch dieselbe Hydratisierungsreaktion wie in (a) hergestellt. Durch Oxidation wird dessen Aldehydgruppe in eine Carboxylgruppe umgewandelt:



Jedes Ethanalmolekül nimmt ein Sauerstoffatom auf, sodass ein Sauerstoffmolekül zwei Ethanalmoleküle oxidiert.

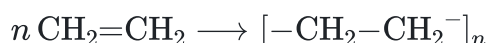
c) Ethylen und Polyethylen

Bei der selektiven katalytischen Hydrierung wird ein Wasserstoffmolekül unter teilweiser Aufhebung der Dreifachbindung des Acetylens addiert:



Der Katalysator und die Reaktionsbedingungen müssen begünstigen, dass die Reaktion auf der Stufe des Ethylens stehen bleibt.

Anschließend wird Ethylen einer Additionspolymerisation unterzogen, beispielsweise bei hoher Temperatur und hohem Druck mit radikalischer Initiierung:



Die Doppelbindungen werden zu Einfachbindungen, während sich die Monomere zu einer Kette verbinden. Jedes Monomer trägt eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Wiederholungseinheit bei, ohne dass ein kleines Molekül abgespalten wird.

d) Vinylchlorid

Chlorwasserstoff, HCl , wird an die Dreifachbindung des Acetylens addiert. Ein herkömmlicher Katalysator ist Quecksilber(II)-chlorid, HgCl_2 :



Die Addition eines Äquivalents ergibt eine Doppelbindung mit einem Chlorsubstituenten: Vinylchlorid. Chlorwasserstoff liefert das Chlor, das in den beiden Grundrohstoffen nicht enthalten ist.

e) Benzol

Beim Erhitzen an einem geeigneten Katalysator, beispielsweise Aktivkohle, durchlaufen drei Acetylenmoleküle eine Cyclotrimerisierung:



Ihre sechs Kohlenstoffatome bilden den aromatischen Sechsring des Benzols. Alle sechs Wasserstoffatome bleiben erhalten, und es muss kein Koppelprodukt entstehen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.