

IChO 1975

Theorieaufgaben und Lösungen · Veszprém, Ungarn · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1975/

Aufgabe 1: Kristallisation von Alaun beim Eindampfen

Wie viele Gramm Alaun $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ kristallisieren aus 320 g einer bei 20 °C gesättigten $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung aus, wenn der Lösung bei 20 °C 160 g Wasser durch Verdampfen entzogen werden?

(Die bei 20 °C gesättigte Lösung enthält 5.50 % $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ als Massenanteil.)

Relative Atommassen:

$A_r(\text{K}) = 39.10$; $A_r(\text{Al}) = 26.98$; $A_r(\text{S}) = 32.06$; $A_r(\text{O}) = 16.0$; $A_r(\text{H}) = 1.01$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

1. Kaliumalaun, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, kristallisieren aus.

Lösung

1. Kaliumalaun ist Kaliumaluminiumsulfat-Dodecahydrat. Seine stöchiometrische SMILES-Darstellung mit unverbundenen Komponenten lautet $[\text{K}^+] \cdot [\text{Al}^{+3}] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$. Diese gibt seine Zusammensetzung wieder; sie legt weder das Kristallgitter noch die Koordinationsgeometrie fest. Wasser, H_2O , hat die SMILES-Darstellung O .

Die aus den angegebenen Atommassen berechneten molaren Massen sind

$$\begin{aligned} M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) &= 39.10 + 26.98 + 2(32.06 + 4 \times 16.0) \\ &= 258.20 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{H}_2\text{O}) &= 2(1.01) + 16.0 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) &= 258.20 + 12(18.02) \\ &= 474.44 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit beträgt der Massenanteil von wasserfreiem $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ in den Kristallen

$$f = \frac{258.20}{474.44}.$$

Zu Beginn enthält die Lösung

$$m_0(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = 0.0550(320 \text{ g}) = 17.60 \text{ g}.$$

Es sei x die Masse der gebildeten wasserhaltigen Kristalle. Durch Verdampfen werden 160 g Wasser entfernt, und durch Kristallisation wird der Flüssigkeit die Masse x entzogen, sodass die verbleibende Lösung die folgende Masse hat:

$$m_{\text{Lösung}} = 320 \text{ g} - 160 \text{ g} - x = 160 \text{ g} - x.$$

Die Kristalle entziehen der Lösung die Masse x an wasserfreiem Salz zusammen mit ihrem Kristallwasser. Da die verbleibende Lösung bei 20 °C gesättigt ist, beträgt ihr Salzmassenanteil weiterhin 0.0550. Daher gilt:

$$17.60 \text{ g} - \frac{258.20}{474.44}x = 0.0550(160 \text{ g} - x).$$

Auflösen ergibt:

$$x = \frac{17.60 \text{ g} - 0.0550(160 \text{ g})}{\frac{258.20}{474.44} - 0.0550} = 17.99 \text{ g} \approx \boxed{18.0 \text{ g}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Zusammensetzung einer Al-Zn-Si-Cu-Legierung

Eine für Versuchszwecke hergestellte Legierung enthält Aluminium, Zink, Silicium und Kupfer. Werden 1000 mg der Legierung in Salzsäure gelöst, so entstehen 843 cm³ Wasserstoff (0 °C, 101.325 kPa), und 170 mg eines ungelösten Rückstands bleiben zurück. Eine Probe von 500 mg der Legierung entwickelt bei der Reaktion mit einer NaOH-Lösung unter den oben genannten Bedingungen 517 cm³ Wasserstoff; auch in diesem Fall bleibt ein ungelöster Anteil zurück.

Aufgabe:

2.1 Berechnen Sie die Zusammensetzung der Legierung in Massenprozent.

Relative Atommassen:

$$A_r(\text{Al}) = 26.98; \quad A_r(\text{Zn}) = 65.37; \quad A_r(\text{Si}) = 28.09; \quad A_r(\text{Cu}) = 63.55.$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

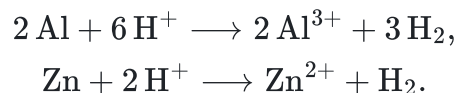
- 2.1** Die Legierung enthält ungefähr **61.8% Aluminium, 21.2% Zink, 12.0% Silicium und 5.0% Kupfer, jeweils bezogen auf die Masse.**

Lösung

2.1

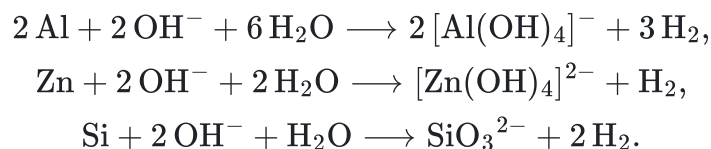
Aluminium und Zink lösen sich in Salzsäure unter Freisetzung von Wasserstoff. Silicium und Kupfer bleiben ungelöst, sodass der 170 mg schwere Rückstand aus der Säurebehandlung aus diesen beiden Elementen besteht.

Die ausgeglichenen Netto-Ionengleichungen lauten



Die Spezies sind Wasserstoffionen $[\text{H}^+]$, Aluminium(III)-Ionen $[\text{Al}^{3+}]$, Zink(II)-Ionen $[\text{Zn}^{2+}]$ und Wasserstoff $[\text{H}_2]$.

In Natronlauge lösen sich Aluminium und Zink aufgrund ihres amphoteren Verhaltens; auch Silicium reagiert unter Freisetzung von Wasserstoff. Kupfer bleibt ungelöst. Die ausgeglichenen Gleichungen lauten



Hier steht $[\text{OH}^-]$ für Hydroxid und O für Wasser. Die Produkte sind Tetrahydroxoaluminat(III), $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$; Tetrahydroxozinkat(II), $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; und formal Metasilicat, $[\text{SiO}_3]^{2-}$. Die beiden Hydroxokomplexe besitzen tetraedrisch koordinierte Metallzentren, was durch diese SMILES nicht spezifiziert wird. Die Siliciumgleichung verwendet die übliche Darstellung als Metasilicat; die Hydratation und die Verteilung der Spezies in wässriger Lösung ändern die Wasserstoffausbeute nicht. Somit erzeugt jedes Mol Aluminium in beiden Medien $3/2$ mol Wasserstoff, jedes Mol Zink 1 mol und jedes Mol Silicium ausschließlich in alkalischer Lösung 2 mol.

Als **Berechnungsgrundlage dienen 1.000 g Legierung** sowie das molare Gasvolumen unter den angegebenen Bedingungen,

$$V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Der Versuch in alkalischer Lösung würde, von 500 mg auf 1000 mg Legierung hochgerechnet, folgendes Volumen liefern:

$$V_{\text{alkali}} = 2(517) = 1034 \text{ cm}^3.$$

Da Aluminium und Zink in beiden Medien dieselben Mengen Wasserstoff erzeugen, ist die zusätzliche Menge vollständig auf Silicium zurückzuführen:

$$\Delta V = 1034 - 843 = 191 \text{ cm}^3 = 0.191 \text{ dm}^3.$$

Folglich gilt

$$n_{\text{Si}} = \frac{\Delta V}{2V_m} = \frac{0.191}{2(22.414)} = 4.26073 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$m_{\text{Si}} = n_{\text{Si}} M_{\text{Si}} = (4.26073 \times 10^{-3})(28.09) = 0.119684 \text{ g}.$$

Der übrige Rückstand aus der Säurebehandlung besteht aus Kupfer:

$$m_{\text{Cu}} = 0.170 - 0.119684 = 0.050316 \text{ g}.$$

Die Gesamtmasse von Aluminium und Zink beträgt daher

$$m_{\text{Al}} + m_{\text{Zn}} = 1.000 - 0.170 = 0.830 \text{ g}.$$

Die Wasserstoffausbeute in Säure liefert eine zweite Gleichung:

$$\frac{3}{2} \frac{m_{\text{Al}}}{26.98 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{m_{\text{Zn}}}{65.37 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{0.843 \text{ dm}^3}{22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0376104 \text{ mol}.$$

Einsetzen von $m_{\text{Zn}} = 0.830 \text{ g} - m_{\text{Al}}$ und Auflösen ergibt

$$m_{\text{Al}} = 0.618212 \text{ g}, \quad m_{\text{Zn}} = 0.211788 \text{ g}.$$

Schließlich gilt

$$w_i = 100 \frac{m_i}{1.000 \text{ g}},$$

sodass sich die Zusammensetzung, auf 0.1 Prozentpunkte gerundet, wie folgt ergibt:

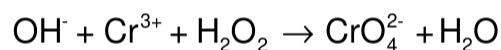
Element	Massenanteil in Prozent
Aluminium	61.8%
Zink	21.2%
Silicium	12.0%
Kupfer	5.0%
Gesamt	100.0%

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

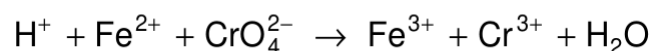
Aufgabe 3: Zusammensetzung einer Ag-Cu-Cr-Legierung

Eine Probe von 1500 mg einer Legierung, die Silber, Kupfer und Chrom enthält, wird aufgelöst, und die Lösung, die Ag^+ -, Cu^{2+} - und Cr^{3+} -Ionen enthält, wird auf genau 500 cm^3 verdünnt. Ein Zehntel des Volumens dieser Lösung wird für das weitere Vorgehen entnommen:

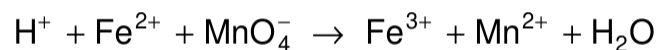
Nach der Abtrennung von Silber und Kupfer wird das darin enthaltene Chrom gemäß der folgenden, noch nicht ausgeglichenen Gleichung oxidiert:



Anschließend werden 25.00 cm^3 einer 0.100-molaren Fe(II)-Salzlösung zugegeben. Dabei läuft die folgende Reaktion ab (in nicht ausgeglichener Form angegeben):



Gemäß der nicht ausgeglichenen Gleichung:



wird ein Volumen von 17.20 cm^3 einer 0.020-molaren KMnO_4 -Lösung zur Oxidation des Fe(II)-Salzes benötigt, das in der Lösung nicht oxidiert wurde.

In einem weiteren Versuch wird ein Volumen von 200 cm^3 der Ausgangslösung elektrolysiert. Aufgrund von Nebenreaktionen beträgt die Stromausbeute der Elektrolyse für die betrachteten Metalle 90 %. Alle drei Metalle werden innerhalb von 14.50 Minuten quantitativ abgeschieden, indem ein Strom von 2 A durch die Lösung geleitet wird.

Aufgabe:

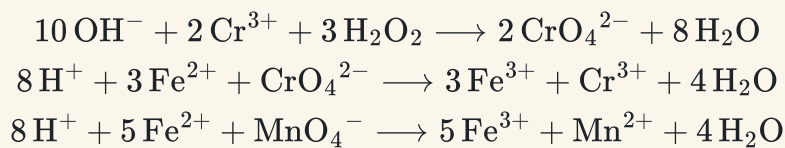
3.1 Gleichen Sie die drei chemischen Gleichungen aus und berechnen Sie die Zusammensetzung der Legierung in Massenprozent.

Relative Atommassen: $A_r(\text{Cu}) = 63.55$; $A_r(\text{Ag}) = 107.87$; $A_r(\text{Cr}) = 52.00$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1** Die ausgeglichenen Gleichungen lauten:



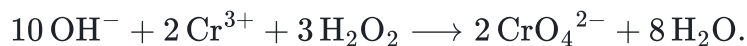
Die Zusammensetzung der Legierung in Massenprozent ist:

Silber: 30.6%,	Kupfer: 60.4%,	Chrom: 9.0%.
----------------	----------------	--------------

Lösung

3.1 — Ausgleichen der Reaktionsgleichungen

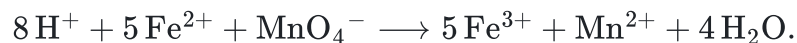
Bei der ersten Reaktion wird Chrom von der Oxidationsstufe +3 zur Oxidationsstufe +6 oxidiert und gibt dabei drei Elektronen pro Chromatom ab. Wasserstoffperoxid nimmt zwei Elektronen pro Molekül auf, da sein Sauerstoff von der Oxidationsstufe –1 zur Oxidationsstufe –2 übergeht. Daher reagieren zwei Chromionen mit drei Wasserstoffperoxidmolekülen. Das Ausgleichen von Sauerstoff, Wasserstoff und Ladung in alkalischer Lösung ergibt:



Bei der zweiten Reaktion wird Chrom von +6 zu +3 reduziert und nimmt dabei drei Elektronen auf, während jedes Eisen(II)-Ion ein Elektron abgibt. Folglich verbraucht ein Chromation drei Eisen(II)-Ionen:



Bei der dritten Reaktion wird Mangan von +7 zu +2 reduziert und nimmt dabei fünf Elektronen auf. Ein Permanganation oxidiert daher fünf Eisen(II)-Ionen:



Chromgehalt aus der Rücktitration

Das analysierte Aliquot hat das Volumen

$$V_{\text{aliquot}} = \frac{500}{10} = 50.0 \text{ cm}^3.$$

Unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen bis zur Berechnung der endgültigen Prozentwerte beträgt die anfänglich zugegebene Stoffmenge an Eisen(II)

$$n_{\text{Fe, added}} = (25.00 \times 10^{-3} \text{ L})(0.100 \text{ mol L}^{-1}) = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die bei der Rücktitration verbrauchte Stoffmenge an Permanganat beträgt

$$n_{\text{permanganate}} = (17.20 \times 10^{-3} \text{ L})(0.020 \text{ mol L}^{-1}) = 3.440 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Da jedes Permanganation fünf Eisen(II)-Ionen verbraucht, betrug die verbleibende Stoffmenge an Eisen(II)

$$n_{\text{Fe,remaining}} = 5(3.440 \times 10^{-4}) = 1.720 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Somit betrug die durch Chromat verbrauchte Stoffmenge

$$n_{\text{Fe,consumed}} = 2.500 \times 10^{-3} - 1.720 \times 10^{-3} = 7.80 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Drei Eisen(II)-Ionen reduzieren ein Chromation, sodass sich die Stoffmenge an Chrom im Aliquot wie folgt ergibt:

$$n_{\text{Cr,aliquot}} = \frac{7.80 \times 10^{-4}}{3} = 2.60 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Die gesamte Probe enthält daher

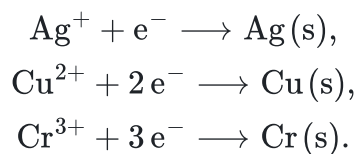
$$\begin{aligned} n_{\text{Cr}} &= 10n_{\text{Cr,aliquot}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol,} \\ m_{\text{Cr}} &= (2.60 \times 10^{-3} \text{ mol})(52.00 \text{ g mol}^{-1}) = 0.1352 \text{ g.} \end{aligned}$$

Damit gilt:

$$w_{\text{Cr}} = \frac{0.1352}{1.500} \times 100\% = 9.0133 \dots \%$$

Silber- und Kupfergehalt aus der Elektrolyse

Die kathodischen Abscheidungsreaktionen lauten



Somit erfordert die Abscheidung von einem Mol Silber, Kupfer bzw. Chrom ein, zwei bzw. drei Mol Elektronen.

Die insgesamt geflossene Ladung beträgt

$$Q = It = (2 \text{ A})(14.50 \times 60 \text{ s}) = 1740 \text{ C.}$$

Nur 90% dieser Ladung dienen der Abscheidung der Metalle:

$$Q_{\text{metals}} = 0.90(1740) = 1566 \text{ C.}$$

Mit der üblichen Faraday-Konstante $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ beträgt die für die Abscheidung aus dem 200 cm^3 -Anteil verbrauchte Stoffmenge an Elektronen

$$n_{e,200} = \frac{1566}{96485} = 0.0162305 \text{ mol.}$$

Es seien n_{Ag} , n_{Cu} und n_{Cr} die Stoffmengen der Metalle in der **gesamten ursprünglichen Probe**. Die Hochrechnung von 200 auf 500 cm^3 ergibt:

$$n_{\text{Ag}} + 2n_{\text{Cu}} + 3n_{\text{Cr}} = \frac{500}{200}(0.0162305) = 0.0405763 \text{ mol.}$$

Einsetzen der Stoffmenge an Chrom ergibt

$$n_{\text{Ag}} + 2n_{\text{Cu}} = 0.0405763 - 3(0.002600) = 0.0327763 \text{ mol.}$$

Silber und Kupfer haben zusammen die Masse

$$m_{\text{Ag}} + m_{\text{Cu}} = 1.500 - 0.1352 = 1.3648 \text{ g.}$$

Die Gleichung für ihre Massen lautet daher

$$(107.87 \text{ g mol}^{-1})n_{\text{Ag}} + (63.55 \text{ g mol}^{-1})n_{\text{Cu}} = 1.3648 \text{ g.}$$

Einsetzen von $n_{\text{Ag}} = 0.0327763 \text{ mol} - 2n_{\text{Cu}}$ und Auflösen ergibt

$$n_{\text{Cu}} \approx 0.0142636 \text{ mol}, \quad n_{\text{Ag}} \approx 0.00424909 \text{ mol.}$$

Folglich gilt:

$$m_{\text{Cu}} \approx 0.906451 \text{ g}, \quad m_{\text{Ag}} \approx 0.458349 \text{ g.}$$

Die Massenprozentwerte betragen

$$w_{\text{Ag}} = \frac{0.458349}{1.500} \times 100\% \approx \boxed{30.6\%},$$

$$w_{\text{Cu}} = \frac{0.906451}{1.500} \times 100\% \approx \boxed{60.4\%},$$

$$w_{\text{Cr}} \approx \boxed{9.0\%}.$$

Die berechneten Massen ergeben in der Summe 1.500 g, und die angegebenen Prozentwerte ergeben in der Summe 100.0%.

Namen der Spezies und SMILES

Spezies	Name	SMILES
Ag^+	Silber(I)-Ion	[Ag+]
Cu^{2+}	Kupfer(II)-Ion	[Cu+2]
Cr^{3+}	Chrom(III)-Ion	[Cr+3]
OH^-	Hydroxidion	[OH-]
H_2O_2	Wasserstoffperoxid	OO
CrO_4^{2-}	Chromat	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
H_2O	Wasser	O
H^+	Wasserstoffion (Proton)	[H+]
Fe^{2+}	Eisen(II)-Ion	[Fe+2]
Fe^{3+}	Eisen(III)-Ion	[Fe+3]
MnO_4^-	Permanganat	[O-][Mn](=O)(=O)=O
Mn^{2+}	Mangan(II)-Ion	[Mn+2]
KMnO_4	Kaliumpermanganat	[K+] . [O-][Mn](=O)(=O)=O

Die SMILES der Ionen berücksichtigen die Solvation in wässriger Lösung nicht. Chromat und Permanganat weisen eine tetraedrische Anordnung der Sauerstoffatome auf; diese SMILES geben diese Geometrie nicht an und zeigen lediglich eine formale Darstellung ihrer delokalisierten Bindungsverhältnisse.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Verdünnung von Ameisensäure und Dissoziationsgrad

Der pH-Wert einer Lösung mit einem Massenanteil an Ameisensäure von 3 % ($\rho = 1.0049 \text{ g cm}^{-3}$) beträgt 1.97.

Aufgabe:

4.1 Um welchen Faktor muss die Lösung verdünnt werden, damit der Dissoziationsgrad auf das Zehnfache steigt?

Relative Atommassen: $A_r(\text{H}) = 1.01$; $A_r(\text{C}) = 12.01$; $A_r(\text{O}) = 16$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

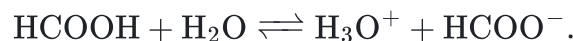
Antworten

- **4.1:** Der erforderliche Verdünnungsfaktor beträgt $117.6 \approx 118$: Das endgültige Lösungsvolumen muss ungefähr **das 118-Fache des Anfangsvolumens** betragen.

Lösung

4.1

Ameisensäure $\text{O}=\text{C}\text{O}$ reagiert mit Wasser O unter Bildung von Oxoniumionen $[\text{OH}_3^+]$ und Formationen $\text{O}=\text{C}[\text{O}^-]$:



Wir verwenden die übliche Näherung, bei der die Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzt werden, und vernachlässigen die Autoprotolyse des Wassers.

Die molare Masse der Ameisensäure beträgt

$$M = 2(1.01) + 12.01 + 2(16) = 46.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

Ein Liter der Ausgangslösung hat die Masse

$$m_{\text{Lösung}} = (1000 \text{ cm}^3)(1.0049 \text{ g cm}^{-3}) = 1004.9 \text{ g},$$

und enthält daher $0.03(1004.9) = 30.147 \text{ g}$ Ameisensäure. Ihre analytische Konzentration beträgt

$$c_1 = \frac{30.147 \text{ g}}{(46.03 \text{ g mol}^{-1})(1 \text{ L})} = 0.654942 \text{ mol L}^{-1}.$$

Die anfängliche Oxoniumionenkonzentration ergibt sich aus dem pH-Wert:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-1.97} \text{ mol L}^{-1} = 0.0107152 \text{ mol L}^{-1}.$$

Folglich beträgt der anfängliche Dissoziationsgrad

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{c_1} = \frac{0.0107152}{0.654942} = 0.0163605.$$

Der angestrebte endgültige Dissoziationsgrad beträgt somit

$$\alpha_2 = 10\alpha_1 = 0.163605.$$

Für eine analytische Säurekonzentration c und einen Dissoziationsgrad α gilt:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = c\alpha, \quad [\text{HCOOH}] = c(1 - \alpha).$$

Damit lautet die Säuredissoziationskonstante in Konzentrationsform

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Bei konstanter Temperatur ergibt sich daraus für die beiden Lösungen

$$\frac{c_1\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} = \frac{c_2(10\alpha_1)^2}{1 - 10\alpha_1}.$$

Durch Kürzen von α_1^2 und explizites Umstellen erhält man

$$c_1(1 - 10\alpha_1) = 100c_2(1 - \alpha_1),$$

also

$$\frac{c_1}{c_2} = 100 \frac{1 - \alpha_1}{1 - 10\alpha_1}.$$

Beim Verdünnen bleibt die gesamte Stoffmenge der Säure erhalten, sodass $c_1V_1 = c_2V_2$ gilt. Daher ist

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{c_1}{c_2} = 100 \frac{1 - 0.0163605}{1 - 0.163605} = 117.6047 \approx 118.$$

Die Faktoren $1 - \alpha$ müssen beibehalten werden, da der endgültige Dissoziationsgrad etwa 16.4% beträgt; die Näherung für einen kleinen Dissoziationsgrad würde einen ungenauen Verdünnungsfaktor von 100 ergeben.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Zwei aufeinanderfolgende Aldehyde einer homologen Reihe

Ein bestimmter Aldehyd **B** folgt in der homologen Reihe der Aldehyde unmittelbar auf einen Aldehyd **A**. Zu 100 g einer wässrigen Lösung mit einem Massenanteil von 23 % an Aldehyd **A** werden 19 g Aldehyd **B** gegeben. Die Zugabe von AgNO_3 in ammoniakalischer Lösung zu 2 g der Aldehydlösung führt zur Abscheidung von 4.35 g Silber.

Aufgaben:

5.1 Bestimmen Sie rechnerisch, welche Aldehyde verwendet wurden.

5.2 Geben Sie die Strukturformeln der Aldehyde an.

Relative Atommassen:

$$A_r(\text{C}) = 12.01; \quad A_r(\text{O}) = 16.00; \quad A_r(\text{H}) = 1.01; \quad A_r(\text{Ag}) = 107.87$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1** Unter der Annahme, dass die Oxidation beim Carboxylat endet, ist **A Methanal (Formaldehyd)**, $\text{C}=\text{O}$, und **B Ethanal (Acetaldehyd)**, $\text{CC}=\text{O}$.
- **5.2** Methanal: $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$. Ethanal: $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, $\text{CC}=\text{O}$.

Lösung

5.1 Rechnerische Identifizierung

Die endgültige Lösung enthält

$$m_A = 100 \text{ g} \times 0.23 = 23 \text{ g}, \quad m_B = 19 \text{ g},$$

und ihre Gesamtmasse beträgt

$$m_{\text{Lösung}} = 100 + 19 = 119 \text{ g}.$$

Die untersuchte Teilmenge enthält daher jeweils $2/119$ der beiden Aldehyde.

Die Oxidation eines Aldehyds zu seinem Carboxylat durch Silber(I) in ammoniakalischer Lösung wird durch folgende Gleichung beschrieben:



Bei diesem Endpunkt entstehen **aus einem Mol Aldehyd zwei Mol Silber**.

Das erhaltene Silber entspricht einer Stoffmenge von

$$n(\text{Ag}) = \frac{4.35 \text{ g}}{107.87 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0403263 \text{ mol}.$$

Somit beträgt die Gesamtstoffmenge der Aldehyde in der untersuchten Teilmenge

$$n_A + n_B = \frac{0.0403263}{2} = 0.0201632 \text{ mol}.$$

Aufeinanderfolgende Glieder der homologen Reihe der gesättigten, acyclischen Monoaldehyde unterscheiden sich um CH_2 , sodass

$$M_B - M_A = 12.01 + 2(1.01) = 14.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

Folglich gilt

$$\frac{2 \text{ g}}{119 \text{ g}} \left[\frac{23 \text{ g}}{M_A} + \frac{19 \text{ g}}{M_A + 14.03 \text{ g mol}^{-1}} \right] = 0.0201632 \text{ mol}.$$

Das Lösen dieser Gleichung unter Auswahl der positiven Lösung ergibt

$$M_A = 29.957 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_B = 43.987 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die allgemeine Summenformel lautet $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, wobei

$$M_n = (14.03n + 16.00) \text{ g mol}^{-1}.$$

Für A gilt

$$n = \frac{29.957 - 16.00}{14.03} = 0.9948 \approx 1.$$

Somit besitzt A ein Kohlenstoffatom und B zwei:

- **A:** CH₂O, Methanal (Formaldehyd), c=o; $M_A = 30.03 \text{ g mol}^{-1}$.
- **B:** C₂H₄O, Ethanal (Acetaldehyd), cc=o; $M_B = 44.06 \text{ g mol}^{-1}$.

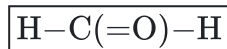
Mit diesen aus den Summenformeln berechneten molaren Massen lässt sich die Silberausbeute überprüfen:

$$m(\text{Ag}) = \frac{2}{119} \left(\frac{23}{30.03} + \frac{19}{44.06} \right) (2)(107.87) \text{ g} = 4.3407 \text{ g}.$$

Dies liegt nahe bei den angegebenen 4.35 g.

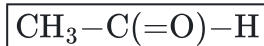
5.2 Strukturformeln

A — Methanal (Formaldehyd), c=o:



Sein Carbonylkohlenstoffatom ist über eine Doppelbindung mit einem Sauerstoffatom und über Einfachbindungen mit zwei Wasserstoffatomen verbunden.

B — Ethanal (Acetaldehyd), cc=o:

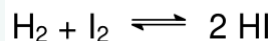


Sein Carbonylkohlenstoffatom ist über eine Doppelbindung mit einem Sauerstoffatom und über Einfachbindungen mit einem Wasserstoffatom und einer Methylgruppe verbunden.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Iodwasserstoff-Gleichgewicht bei 600 °C

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



beträgt bei 600 °C 70.0.

Aufgaben:

6.1 Wie viel Iod (in %) wird bis zum Erreichen des Gleichgewichts umgesetzt, wenn die Edukte in folgendem Verhältnis gemischt werden:

a) im Molverhältnis 1 : 1 bei 600 °C;

b) im Molverhältnis 2 : 1 bei 600 °C (die Stoffmenge an Wasserstoff ist doppelt so groß wie die an Iod).

6.2 Wie viele Mol Wasserstoff sollten mit einem Mol Iod gemischt werden, wenn bis zum Erreichen des Gleichgewichts bei 600 °C 99 % des Iods zu Iodwasserstoff umgesetzt werden sollen?

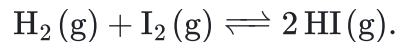
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1 a)** 80.7% des Iods werden umgesetzt.
- **6.1 b)** 95.1% des Iods werden umgesetzt.
- **6.2** Zu Beginn sind 6.59 mol **Wasserstoff** mit einem Mol Iod zu mischen.

Lösung

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung des Gleichgewichts lautet



Die beteiligten Stoffe sind Wasserstoff, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; Iod, I_2 , II ; und Iodwasserstoff, HI , $[\text{H}]\text{I}$.

Als Anfangsstoffmengen werden 1.00 mol Iod und r mol Wasserstoff angesetzt; zu Beginn ist kein Iodwasserstoff vorhanden. Mit x wird der Anteil des anfänglich vorhandenen Iods bezeichnet, der umgesetzt wird.

Stoff	Anfangsstoffmenge / mol	Gleichgewichtsstoffmenge / mol
H_2	r	$r - x$
I_2	1	$1 - x$
HI	0	$2x$

Bei 600 °C gilt

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 70.0.$$

Die Volumenfaktoren kürzen sich heraus, da die Summen der stöchiometrischen Koeffizienten auf beiden Seiten gleich sind:

$$70.0 = \frac{(2x/V)^2}{((r-x)/V)((1-x)/V)} = \frac{4x^2}{(r-x)(1-x)}.$$

6.1 a) Anfängliches Molverhältnis 1 : 1

Hier ist $r = 1$, also gilt

$$70.0 = \frac{4x^2}{(1-x)^2}.$$

Da $0 < x < 1$ ist, ergibt das Ziehen der positiven Quadratwurzel

$$\sqrt{70.0} = \frac{2x}{1-x}, \quad x = \frac{\sqrt{70.0}}{2 + \sqrt{70.0}} = 0.807073.$$

Somit gilt

$$\boxed{\text{Iodumsatz} = 80.7\%}.$$

6.1 b) Anfängliches Molverhältnis 2 : 1

Hier ist $r = 2$:

$$70.0 = \frac{4x^2}{(2-x)(1-x)}.$$

Durch Umformen erhält man

$$\begin{aligned} 70(2 - 3x + x^2) &= 4x^2, \\ 33x^2 - 105x + 70 &= 0. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$x = \frac{105 \pm \sqrt{1785}}{66}.$$

Die größere Lösung, 2.23105, ist nicht möglich, da der Iodumsatz 1 nicht überschreiten kann. Die physikalisch sinnvolle Lösung lautet

$$x = \frac{105 - \sqrt{1785}}{66} = 0.950769.$$

Somit gilt

$$\boxed{\text{Iodumsatz} = 95.1\%}.$$

6.2 Erforderliche Wasserstoffmenge für einen Iodumsatz von 99%

Man setzt $x = 0.99$. Bei einer Anfangsstoffmenge von einem Mol Iod betragen die Stoffmengen im Gleichgewicht

$$n(\text{I}_2) = 0.01 \text{ mol}, \quad n(\text{HI}) = 1.98 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = (r - 0.99) \text{ mol}.$$

Damit gilt

$$70.0 = \frac{1.98^2}{(r - 0.99)(0.01)}.$$

Auflösen nach der Anfangsstoffmenge an Wasserstoff ergibt

$$r = 0.99 + \frac{1.98^2}{70.0(0.01)} = 6.59057.$$

Somit gilt

$$\boxed{n_0(\text{H}_2) = 6.59 \text{ mol} \quad \text{pro 1 mol Iod.}}$$

Von diesem Wasserstoff reagieren 0.99 mol, und etwa 5.60 mol verbleiben im Gleichgewicht.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Oxidationsprodukte eines gesättigten Kohlenwasserstoffs

Ein bestimmter gesättigter Kohlenwasserstoff **A** wird durch katalytische Oxidation teilweise in einen sekundären Alkohol **B** und teilweise in ein Keton **C** umgewandelt. Bei der Oxidation mit Salpetersäure in Gegenwart eines Katalysators liefert das Keton eine Verbindung **D** mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Beim Erhitzen der Verbindung **D** in Gegenwart von Essigsäureanhydrid entsteht ein Keton **E**, wobei CO_2 und H_2O freigesetzt werden. Die Verbindungen **E** und **C** haben

ähnliche Strukturen, aber die Verbindung **E** enthält eine Methylengruppe weniger als das Keton **C**. Die Verbindung **D** ist einer der Ausgangsstoffe für die Herstellung einer wichtigen, durch Polykondensation gewonnenen Synthesefaser.

Aufgabe:

7.1 Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B**, **C**, **D** und **E** an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1:** Die Verbindungen sind:

Verbindung	Name	Strukturbeschreibung	SMILES
A	Cyclohexan	Sechsgliedriger Ring aus Methylengruppen	<chem>C1CCCCC1</chem>
B	Cyclohexanol	Sechsgliedriger Kohlenstoffring mit einer <chem>CH(OH)</chem> -Gruppe und fünf Methylengruppen	<chem>OC1CCCCC1</chem>
C	Cyclohexanon	Sechsgliedriger Ring mit einem Carbonylkohlenstoffatom und fünf Methylengruppen	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
D	Adipinsäure (Hexandisäure)	<chem>HOOC(CH2)4COOH</chem>	<chem>O=C(O)CCCC(=O)O</chem>
E	Cyclopentanon	Fünfgliedriger Ring mit einem Carbonylkohlenstoffatom und vier Methylengruppen	<chem>O=C1CCCC1</chem>

Lösung

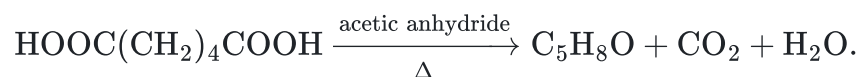
7.1

Der Hinweis auf die Faserherstellung identifiziert **D** als **Adipinsäure**, ein Monomer, das zur Herstellung von Nylon-6,6 verwendet wird. Ihre Struktur, HOOC(CH2)4COOH, entspricht genau der geforderten Summenformel C6H10O4. Ihre beiden Ungesättigtheitsgrade,

$$\text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 10}{2} = 2,$$

werden durch die beiden Carbonylgruppen der Carboxylgruppen erklärt.

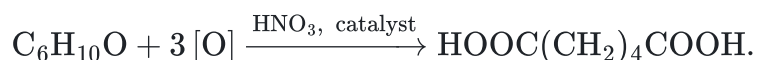
Beim Erhitzen in Gegenwart von **Essigsäureanhydrid**, CC(=O)OC(C)=O, geht Adipinsäure eine intramolekulare ketonische Decarboxylierung ein. Die vier Methylenkohlenstoffatome und ein Carboxylkohlenstoffatom bilden einen fünfgliedrigen Ketonring; das verbleibende Carboxylkohlenstoffatom wird als **Kohlenstoffdioxid**, O=C=O, abgespalten. Bei der ausgeglichenen Nettoreaktion entsteht außerdem **Wasser**, O:



Somit ist **E Cyclopentanon**.

Da **C** eine ähnliche Struktur besitzt, aber eine zusätzliche Methylengruppe enthält, **muss C Cyclohexanon sein**. Sein sechsgliedriger Ring enthält fünf Methylengruppen und ein Carbonylkohlenstoffatom, während Cyclopentanon vier Methylengruppen und ein Carbonylkohlenstoffatom enthält.

Die Oxidation von Cyclohexanon mit **Salpetersäure**, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)_2$, spaltet eine der Carbonylgruppe benachbarte Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung und öffnet den Ring unter Bildung von Adipinsäure:

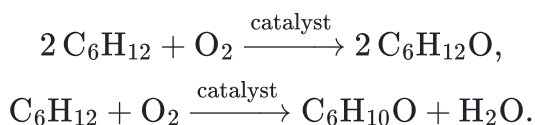


Hier steht $[\text{O}]$ für ein formales Sauerstoffatomäquivalent, das vom Oxidationsmittel bereitgestellt wird. In dieser ausgeglichenen Oxidationsgleichung bleiben die stickstoffhaltigen Reduktionsprodukte wie in der Aufgabenstellung unbestimmt.

Der entsprechende sekundäre Alkohol **B** ist daher **Cyclohexanol**. Das Kohlenstoffatom, das seine Hydroxygruppe trägt, ist an zwei weitere Kohlenstoffatome gebunden, wodurch es sich um einen sekundären Alkohol handelt. Die Oxidation dieser Gruppe liefert das Keton:



Schließlich ist der gesättigte Kohlenwasserstoff mit diesem unveränderten sechsgliedrigen Kohlenstoffgerüst **Cyclohexan**, **A**. Seine katalytische Oxidation mit **Sauerstoff**, $\text{O}=\text{O}$, liefert Cyclohexanol und Cyclohexanon gemäß den folgenden ausgeglichenen Gesamtreaktionen:



Alle fünf Strukturen erfüllen somit die Bedingungen der Oxidationsfolge, des Verlusts einer Methylengruppe zwischen **C** und **E** sowie des Hinweises auf die Synthesefaser.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Tabelle der Moleküleigenschaften und isoelektronische Spezies

a) Kennzeichnen Sie diejenigen Moleküle, für die die auf der linken Seite der Tabelle aufgeführten Aussagen zutreffen, durch ein „+“ im entsprechenden Feld.

Aussage	Molekül			
	C_2H_4	N_2H_4	H_2O_2	H_2F_2
Es gibt eine kovalente Bindung zwischen zwei gleichen Atomen				
Das Molekül enthält eine Doppelbindung				
Das Molekül ist planar				
Das Molekül ist polar				
Im Molekül gibt es auch eine Wasserstoffbrückenbindung				
Es besitzt gegenüber Wasser basische Eigenschaften				

b) Die folgende Aussage und die Tabelle sind unvollständig. Ergänzen Sie an den durch Punkte gekennzeichneten Stellen das fehlende Wort beziehungsweise die fehlenden Formeln.

Aussage: Die Elektronenstrukturen der Moleküle (Ionen), die in der Tabelle untereinander stehen, sind

CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₃ ²⁻		C ₂ O ₄ ²⁻	
NH ₄ ⁺	N ₂ H ₆ ²⁺		NO ₂ ⁺		N ₂

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- a) Setzen Sie die „+“-Zeichen wie folgt. Leere Felder kennzeichnen falsche Aussagen.

Aussage	C ₂ H ₄	N ₂ H ₄	H ₂ O ₂	H ₂ F ₂
Es gibt eine kovalente Bindung zwischen zwei gleichen Atomen	+	+	+	
Das Molekül enthält eine Doppelbindung	+			
Das Molekül ist planar	+			+
Das Molekül ist polar		+	+	+
Im Molekül gibt es auch eine Wasserstoffbrückenbindung				+
Es besitzt gegenüber Wasser basische Eigenschaften		+		

- b) Fehlendes Wort: **identisch**, im beabsichtigten Sinne, dass die entsprechenden Spezies **isoelektronisch** sind und analoge Lewis-Elektronenstrukturen aufweisen.

Eine in sich stimmige Ergänzung lautet:

CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₃ ²⁻	CO ₂	C ₂ O ₄ ²⁻	C ₂ ²⁻
NH ₄ ⁺	N ₂ H ₆ ²⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁺	N ₂ O ₄	N ₂

Kohlenstoffmonoxid, CO, ist ebenfalls eine gültige Antwort für die letzte Lücke.

Lösung

a)

Die durch die vier Formeln dargestellten Strukturen sind:

Spezies	Name	SMILES	Relevante Struktur
C ₂ H ₄	Ethen (Ethylen)	C=C	Zwei trigonal-planare Kohlenstoffatome, die durch eine Doppelbindung verbunden sind; alle sechs Atome liegen in einer Ebene.
N ₂ H ₄	Hydrazin	NN	Eine Stickstoff–Stickstoff-Einfachbindung; jedes Stickstoffatom ist pyramidal koordiniert. Die Gleichgewichtskonformation ist nichtplanar und liegt in gauche-Stellung vor.

Spezies	Name	SMILES	Relevante Struktur
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	OO	Eine Sauerstoff–Sauerstoff-Einfachbindung und eine nichtplanare, windschiefe Gleichgewichtskonformation.
H ₂ F ₂	Fluorwasserstoff-Dimer	[H]F. [H]F	Zwei Fluorwasserstoff-Einheiten, die durch eine Wasserstoffbrückenbindung in einer planaren Gleichgewichtsanordnung verbunden sind.

Die übliche SMILES-Notation legt diese Konformationen nicht fest und codiert auch nicht die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Komponenten des Fluorwasserstoff-Dimers.

1. Kovalente Bindung zwischen zwei gleichen Atomen.

Ethen enthält eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung, Hydrazin eine Stickstoff–Stickstoff-Bindung und Wasserstoffperoxid eine Sauerstoff–Sauerstoff-Bindung. Das Fluorwasserstoff-Dimer enthält kovalente Wasserstoff–Fluor-Bindungen und eine Wasserstoffbrückenbindung; es besitzt keine kovalente Fluor–Fluor- oder Wasserstoff–Wasserstoff-Bindung.

2. Doppelbindung.

Nur Ethen enthält eine Doppelbindung: Seine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung besteht aus einer σ -Bindung und einer π -Bindung.

3. Planarität.

Ethen ist planar, weil die Kohlenstoffatome trigonal-planar koordiniert sind und ihre parallelen p -Orbitale die π -Bindung bilden. Das Fluorwasserstoff-Dimer ist ebenfalls planar, muss aber nicht als gerade Kette dargestellt werden. Hydrazin und Wasserstoffperoxid besitzen nichtplanare Gleichgewichtsstrukturen.

4. Polarität.

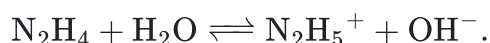
Aufgrund seiner Symmetrie besitzt Ethen kein permanentes molekulares Dipolmoment. Die Bindungsdipole und Elektronenverteilungen in Hydrazin, Wasserstoffperoxid und dem Fluorwasserstoff-Dimer gleichen sich nicht aus, sodass diese drei Spezies polar sind.

5. Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der aufgeführten Spezies.

Nur das Fluorwasserstoff-Dimer enthält eine Wasserstoffbrückenbindung als Bestandteil des angegebenen Aggregats: Ein kovalent an ein Fluoratom gebundenes Wasserstoffatom wechselwirkt mit dem anderen Fluoratom. Einzelne Hydrazin- und Wasserstoffperoxidmoleküle enthalten keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung. Ihre Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen **zwischen getrennten Molekülen** zu bilden, rechtfertigt kein „+“ in dieser Zeile.

6. Basische Eigenschaften gegenüber Wasser.

Hydrazin nimmt über ein freies Elektronenpaar an einem Stickstoffatom ein Proton von Wasser auf:



Hier steht O für Wasser, $[\text{NH}_3^+]$ für das Hydrazinium-Ion und $[\text{OH}^-]$ für das Hydroxid-Ion. Die Bildung von Hydroxid erklärt die basische Reaktion der Lösung. Ethen wirkt gegenüber Wasser nicht in nennenswertem Maße als Base; Wasserstoffperoxid und Fluorwasserstoff zeigen in Wasser saures Verhalten.

b)

Für eine Spezies mit der vorzeichenbehafteten Ladung q , ausgedrückt in Einheiten der Elementarladung, beträgt die Gesamtzahl der Elektronen

$$N_e = \sum_{\text{Atome}} Z - q.$$

Eine positive Ladung bedeutet somit, dass Elektronen entfernt werden, und eine negative Ladung, dass Elektronen hinzugefügt werden.

Ersetzt man ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom, erhöht sich die Kernladung um eins. Erhöht man gleichzeitig die positive Ladung der Spezies um eins, bleibt ihre Elektronenzahl erhalten. Die konsequente Anwendung dieses Prinzips ergibt alle sechs Paare in der vervollständigten Tabelle.

Obere Spezies: Name und SMILES	Untere Spezies: Name und SMILES	Überprüfung der Gesamtelektronenzahl
Methan, CH ₄ : C	Ammonium-Ion, NH ₄ ⁺ : [NH4+]	6 + 4 = 7 + 4 - 1 = 10
Ethan, C ₂ H ₆ : CC	Hydrazin-1,2-diium-Ion, N ₂ H ₆ ²⁺ : [NH3+][NH3+]	2(6) + 6 = 2(7) + 6 - 2 = 18
Carbonat-Ion, CO ₃ ²⁻ : [O-]C(=O)[O-]	Nitrat-Ion, NO ₃ ⁻ : [O-][N+](=O)[O-]	6 + 3(8) + 2 = 7 + 3(8) + 1 = 32
Kohlenstoffdioxid, CO ₂ : O=C=O	Nitronium-Ion, NO ₂ ⁺ : O=[N+]=O	6 + 2(8) = 7 + 2(8) - 1 = 22
Oxalat-Ion, C ₂ O ₄ ²⁻ : [O-]C(=O)C(=O)[O-]	Distickstofftetraoxid, N ₂ O ₄ : [O-][N+](=O)[N+](=O)[O-]	2(6) + 4(8) + 2 = 2(7) + 4(8) = 46
Acetylid-Dianion (Ethindiid), C ₂ ²⁻ : [C-]#[C-]	Distickstoff, N ₂ : N#N	2(6) + 2 = 2(7) = 14

Die SMILES zeigen repräsentative Lewis-Strukturen; sie codieren nicht die mesomere Delokalisierung in den sauerstoffhaltigen Gruppen.

Die einander entsprechenden Paare besitzen dieselbe Anzahl an Valenzelektronen und analoge Bindungsanordnungen. Insbesondere sind Kohlenstoffdioxid und das Nitronium-Ion linear, während sowohl das Acetylid-Dianion als auch Distickstoff eine Dreifachbindung und ein freies Elektronenpaar an jedem Atom besitzen.

Kohlenstoffmonoxid, CO, SMILES [C-]#[O+], besitzt ebenfalls eine Dreifachbindung und ein freies Elektronenpaar an jedem Atom, und es gilt

$$N_e = 6 + 8 = 14.$$

Es eignet sich daher ebenfalls als Ergänzung für die letzte Lücke.

„Identisch“ beschreibt hier die beabsichtigte Übereinstimmung hinsichtlich der Elektronenzahl und der Lewis-Struktur; es bedeutet nicht, dass die Orbitalenergien, Bindungsstärken oder andere physikalische Eigenschaften identisch sind.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.