

IChO 1972

Theorieaufgaben und Lösungen · Moskau, Sowjetunion · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1972/

Aufgabe 1: Gemisch zweier fester Elemente

Ein Gemisch zweier fester Elemente mit einer Masse von 1.52 g wurde mit einem Überschuss an Salzsäure behandelt. Dabei wurden 0.896 dm³ eines Gases freigesetzt, und es blieben 0.56 g eines Rückstands zurück, der sich auch im Säureüberschuss nicht löste.

In einem weiteren Versuch ließ man 1.52 g desselben Gemisches mit einem Überschuss einer 10 %igen Natriumhydroxidlösung reagieren. Dabei entwickelten sich ebenfalls 0.896 dm³ eines Gases, jedoch blieben 0.96 g eines ungelösten Rückstands zurück.

Im dritten Versuch wurden 1.52 g des ursprünglichen Gemisches unter Luftsabschluss auf eine hohe Temperatur erhitzt. Auf diese Weise entstand eine Verbindung, die sich vollständig in Salzsäure löste, wobei 0.448 dm³ eines unbekannten Gases freigesetzt wurden. Das gesamte erhaltene Gas wurde in ein geschlossenes, mit Sauerstoff gefülltes Gefäß mit einem Volumen von einem Liter eingeleitet. Nach der Reaktion des unbekannten Gases mit Sauerstoff sank der Druck im Gefäß auf ungefähr ein Zehntel ($T = \text{const}$).

Aufgabe:

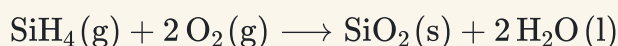
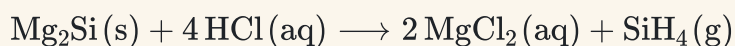
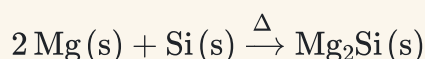
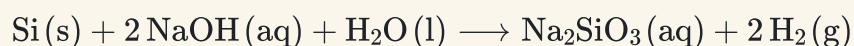
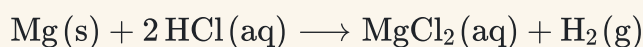
1.1 Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die oben beschriebenen Reaktionen auf und weisen Sie ihre Richtigkeit durch Berechnungen nach.

Berücksichtigen Sie bei der Lösung der Aufgabe, dass die Gasvolumina unter Normbedingungen (STP) gemessen wurden, und runden Sie die relativen Atommassen auf ganze Zahlen auf.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1** Das Gemisch enthält **0.96 g Magnesium** und **0.56 g Silicium**. Bei den ersten beiden Versuchen wird Wasserstoff, H₂, [H][H], freigesetzt. Beim Erhitzen entsteht Magnesiumsilicid, Mg₂Si, das bei der Behandlung mit Salzsäure Silan, SiH₄, [SiH₄], freisetzt. Die Reaktionen lauten:



Die berechneten Gasvolumina betragen jeweils **0.896, 0.896 und 0.448 dm³**. Bezogen auf den ursprünglichen Sauerstoffdruck beträgt der Enddruck unter Vernachlässigung des Wasserdampfes ungefähr $0.104p_0$, was einer **Abnahme um den Faktor 9.6** entspricht.

Lösung

1.1

Wir verwenden das molare Gasvolumen unter Normbedingungen (STP)

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

und die ganzzahligen Atommassen $A_r(\text{Mg}) = 24$ und $A_r(\text{Si}) = 28$.

Identifizierung der Elemente.

Bei jedem der ersten beiden Versuche entstehen

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.896}{22.4} = 0.0400 \text{ mol}.$$

Die in Säure bzw. Lauge gelösten Massen betragen

$$m_{\text{Säure}} = 1.52 - 0.56 = 0.96 \text{ g}, \quad m_{\text{Lauge}} = 1.52 - 0.96 = 0.56 \text{ g}.$$

Zur Bildung eines Mols Wasserstoff sind zwei Mol Elektronen erforderlich. Gibt ein Element also z Elektronen pro Atom ab, so erfüllt seine molare Masse M die Beziehung

$$\frac{M}{z} = \frac{m}{2n(\text{H}_2)}.$$

Für die mit Säure reagierende Komponente gilt

$$\frac{M}{z} = \frac{0.96}{2(0.0400)} = 12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Magnesium, das von der Oxidationsstufe 0 zur Oxidationsstufe +2 oxidiert wird, erfüllt diese Beziehung:

$$\frac{24}{2} = 12.$$

Es reagiert mit Salzsäure zu Magnesiumchlorid und Wasserstoff. Das berechnete Volumen beträgt

$$V_{\text{Säure}}(\text{H}_2) = \frac{0.96 \text{ g}}{24 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

Für die mit Lauge reagierende Komponente gilt

$$\frac{M}{z} = \frac{0.56}{2(0.0400)} = 7.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Silicium, das von 0 zu +4 im Silicat oxidiert wird, erfüllt

$$\frac{28}{4} = 7.$$

Silicium ist gegenüber Salzsäure beständig, reagiert jedoch mit wässriger Natriumhydroxidlösung, wobei lösliches Silicat und zwei Mol Wasserstoff pro Mol Silicium entstehen:

$$V_{\text{Laue}}(\text{H}_2) = 2 \frac{0.56 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

Magnesium wird unter den angegebenen alkalischen Bedingungen nicht in nennenswertem Maße angegriffen. Folglich bestehen die Rückstände nach der Säurebehandlung aus 0.56 g Silicium und nach der Laugenbehandlung aus 0.96 g Magnesium, wie gefordert.

Bildung und Säurebehandlung der Verbindung.

Die Stoffmengen der Elemente betragen

$$n(\text{Mg}) = \frac{0.96}{24} = 0.040 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{0.56}{28} = 0.020 \text{ mol}.$$

Ihr Stoffmengenverhältnis beträgt genau 2 : 1 und entspricht damit Magnesiumsilicid, Mg_2Si . Beide Elemente werden daher beim Erhitzen vollständig umgesetzt.

Stoffmenge und Masse des Produkts betragen

$$\begin{aligned} n(\text{Mg}_2\text{Si}) &= 0.020 \text{ mol}, \\ m(\text{Mg}_2\text{Si}) &= 0.020(2 \times 24 + 28) = 1.52 \text{ g}. \end{aligned}$$

Bei der Behandlung mit Salzsäure wird das Magnesium in lösliches Magnesiumchlorid und das Silicium in Silan überführt. Ein Mol Magnesiumsilicid ergibt ein Mol Silan, sodass

$$\begin{aligned} n(\text{SiH}_4) &= 0.020 \text{ mol}, \\ V(\text{SiH}_4) &= 0.020 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Dies stimmt mit dem dritten Gasvolumen überein und erklärt, warum kein fester Rückstand zurückbleibt.

Reaktion mit Sauerstoff und Druckabnahme.

Silan verbrennt zu festem Siliciumdioxid und Wasser. Wenn das Wasser kondensiert ist, sind beide Produkte der Gasphase entzogen.

Setzt man für die ursprüngliche Sauerstofffüllung 1.00 dm^3 unter Normbedingungen (STP) an, so gilt

$$n_0(\text{O}_2) = \frac{1.00}{22.4} = 0.04464 \text{ mol}.$$

Bei der Verbrennung werden

$$n_{\text{verbraucht}}(\text{O}_2) = 2n(\text{SiH}_4) = 0.0400 \text{ mol}$$

verbraucht. Die verbleibende Sauerstoffmenge beträgt daher

$$n_f(\text{O}_2) = 0.04464 - 0.0400 = 0.00464 \text{ mol}.$$

Bei konstanter Temperatur und konstantem Gefäßvolumen ist der Druck proportional zur Stoffmenge des Gases:

$$\frac{p_f}{p_0} = \frac{n_f(\text{O}_2)}{n_0(\text{O}_2)} = \frac{1.00 - 2(0.448)}{1.00} = 0.104.$$

Daher gilt

$$\frac{p_0}{p_f} = \frac{1}{0.104} \approx 9.6,$$

was mit einer Druckabnahme auf ungefähr ein Zehntel übereinstimmt.

Die in den Reaktionen verwendeten molekularen und ionischen Darstellungen sind:

Stoff	SMILES
Wasserstoff, H_2	[H][H]
Chlorwasserstoff, HCl , in Wasser gelöst als Salzsäure	Cl; formale dissoziierte Darstellung: [H+] . [Cl-]
Natriumhydroxid, $NaOH$	[Na+] . [OH-]
Magnesiumchlorid, $MgCl_2$	[Mg+2] . [Cl-] . [Cl-]
Natriummetasilicat, Na_2SiO_3 , formale Darstellung	[Na+] . [Na+] . [O-] [Si] (=O) [O-]
Silan, SiH_4	[SiH4]
Sauerstoff, O_2	O=O
Wasser, H_2O	O

Silan besitzt eine tetraedrische Geometrie um das Siliciumatom. Die Metasilicatgleichung und die zugehörige SMILES-Darstellung sind konventionelle Darstellungen auf der Ebene der Zusammensetzung; die Speziation von Silicaten in wässriger Lösung umfasst Hydratation und Säure-Base-Gleichgewichte. Magnesiumsilicid und Siliciumdioxid (Silica) sind Feststoffe mit ausgedehnter Struktur, sodass für keines von beiden eine eindeutige molekulare SMILES-Darstellung existiert; Siliciumdioxid enthält ein Netzwerk verknüpfter Silicium-Sauerstoff-Tetraeder.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Gemisch aus Eisen und Eisenoxiden

Ein Gemisch aus metallischem Eisen und frisch hergestelltem Eisen(II)-oxid und Eisen(III)-oxid wurde in einem geschlossenen Gefäß unter Wasserstoffatmosphäre erhitzt. Bei der Umsetzung von 4.72 g des Gemisches entstehen 3.92 g Eisen und 0.90 g Wasser.

Als die gleiche Menge des Gemisches mit einem Überschuss an Kupfer(II)-sulfatlösung umgesetzt wurde, erhielt man 4.96 g eines festen Gemisches.

Aufgaben:

2.1 Berechnen Sie die Menge an 7.3 %iger Salzsäure ($\rho = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$), die zur vollständigen Auflösung von 4.72 g des Ausgangsgemisches benötigt wird.

2.2 Welches Gasvolumen wird unter Standardbedingungen (STP) freigesetzt?

Relative Atommassen:

$$A_r(O) = 16; \quad A_r(S) = 32; \quad A_r(Cl) = 35.5; \quad A_r(Fe) = 56; \quad A_r(Cu) = 64$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1: 70 g einer 7.3 %igen Salzsäurelösung**, entsprechend etwa 68 cm^3 .

- **2.2: Wasserstoff**, H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$: 0.448 dm^3 unter Standardbedingungen (STP), also etwa 0.45 L.

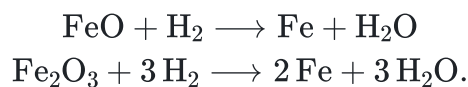
Lösung

2.1. Zusammensetzung des Gemisches und Säurebedarf

Die anfänglichen Stoffmengen an metallischem Eisen, Eisen(II)-oxid FeO und Eisen(III)-oxid Fe_2O_3 seien x, y, z mol in dieser Reihenfolge.

Die Zusammensetzung der Oxide lässt sich durch die ionischen SMILES $[\text{Fe}+2] \cdot [\text{O}-2]$ und $[\text{Fe}+3] \cdot [\text{Fe}+3] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$ darstellen. Diese geben die formalen Ionenverhältnisse wieder, nicht die Kristallstrukturen.

Wasserstoff reduziert beide Oxide zu Eisen, wobei Wasser, H_2O , SMILES o , entsteht:



Die gesamte Stoffmenge an Eisenatomen beträgt daher

$$x + y + 2z = \frac{3.92}{56} = 0.0700 \text{ mol}.$$

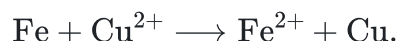
Aus der entstandenen Wassermenge ergibt sich die anfängliche Stoffmenge an Sauerstoffatomen:

$$y + 3z = \frac{0.90}{18} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Dies stimmt mit dem Massenverlust des Feststoffs überein:

$$4.72 - 3.92 = 0.80 \text{ g} = 0.0500 \text{ mol} \times 16 \text{ g mol}^{-1}.$$

Beim Versuch mit Kupfer(II)-sulfat löst sich metallisches Eisen auf, während eine äquimolare Menge Kupfer abgeschieden wird. Die gekürzte Ionengleichung lautet



Hier ist das Kupfer(II)-Ion Cu^{2+} , SMILES $[\text{Cu}+2]$, und das Eisen(II)-Ion Fe^{2+} , SMILES $[\text{Fe}+2]$.

Da die Oxide im festen Rückstand verbleiben, erhöht jedes Mol metallischen Eisens, das durch Kupfer ersetzt wird, die Masse des Rückstands um $64 - 56 = 8 \text{ g}$. Somit gilt

$$x = \frac{4.96 - 4.72}{64 - 56} = 0.0300 \text{ mol}.$$

Folglich gilt

$$y + 2z = 0.0700 - 0.0300 = 0.0400, \quad y + 3z = 0.0500,$$

woraus sich ergibt:

$$\boxed{x = 0.0300, \quad y = 0.0200, \quad z = 0.0100 \text{ mol}}.$$

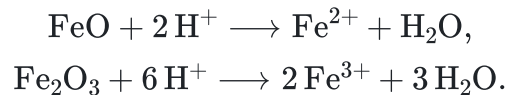
Die entsprechenden Massen betragen

$$m(\text{Fe}) = 1.68 \text{ g}, \quad m(\text{FeO}) = 1.44 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.60 \text{ g},$$

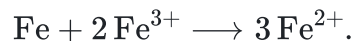
und ergeben zusammen 4.72 g.

Salzsäure ist eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff, HCl , SMILES c1 . Sie liefert Wasserstoffionen, H^+ , SMILES $[\text{H}^+]$, und Chloridionen, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}^-]$. Die Wasserstoffionen liegen in Lösung hydratisiert vor; die folgenden Gleichungen verwenden die übliche gekürzte Ionenschreibweise.

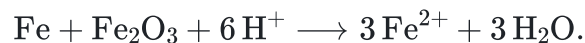
Die Oxide lösen sich gemäß



Das Eisen(III)-Ion, Fe^{3+} , hat den SMILES $[\text{Fe}+3]$. Entscheidend ist, dass es mit metallischem Eisen reagiert:



Somit entstehen aus den 0.0100 mol Fe_2O_3 insgesamt 0.0200 mol Eisen(III), wodurch 0.0100 mol metallisches Eisen **ohne Wasserstoffentwicklung** verbraucht werden. Die zusammengefasste Reaktion lautet



Das verbleibende Metall,

$$0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol},$$

reagiert mit der Säure:



Der gesamte Salzsäurebedarf beträgt daher

$$\begin{aligned}n(\text{HCl}) &= 2n(\text{FeO}) + 6n(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2n(\text{verbleibendes Fe}) \\ &= 2(0.0200) + 6(0.0100) + 2(0.0200) \\ &= 0.140 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Mit $M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$m(\text{HCl}) = 0.140 \times 36.5 = 5.11 \text{ g}.$$

Für eine Lösung mit einem Massenanteil von 7.3 % gilt

$$m_{\text{Lösung}} = \frac{5.11}{0.073} = 70.0 \text{ g},$$

und damit

$V_{\text{Lösung}} = \frac{70.0}{1.03} = 67.96 \text{ cm}^3 \approx 68 \text{ cm}^3.$

2.2. Volumen des freigesetzten Gases

Das Gas ist Wasserstoff. Nur das nach der Reduktion von Eisen(III) verbleibende Metall trägt zur Wasserstoffausbeute bei:

$$n(\text{H}_2) = 0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol}.$$

Mit dem üblichen molaren Volumen unter Standardbedingungen (STP) von $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ergibt sich

$V(\text{H}_2) = 0.0200 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3 = 448 \text{ cm}^3.$

Zur Kontrolle lautet die Gesamtreaktion der Auflösung für die ermittelten Mengenverhältnisse



Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 3: Elektrolyse einer Natriumchloridlösung mit Kupferelektroden

Ein Volumen von 200 cm^3 einer 2-normalen Natriumchloridlösung ($\rho = 1.10\text{ g cm}^{-3}$) wurde unter ständigem Rühren in einer Elektrolysezelle mit Kupferelektroden elektrolysiert. Die Elektrolyse wurde beendet, als an der Kathode 22.4 dm^3 eines Gases (unter Standardbedingungen, STP) freigesetzt worden waren.

Aufgabe:

3.1 Berechnen Sie den Massenanteil von NaCl in der Lösung nach der Elektrolyse in Prozent.

Relative Atommassen:

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5; \quad A_r(\text{Cu}) = 64.$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1** 12.7% NaCl Massenanteil in der verbleibenden flüssigen Lösung unter Annahme des nachstehend beschriebenen Kupfer(II)-hydroxid-Modells.

Lösung

3.1

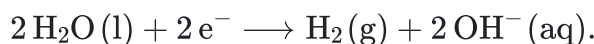
Natriumchlorid, NaCl (ionischer SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$), liefert ein Äquivalent pro Mol, sodass seine Anfangskonzentration 2 mol dm^{-3} beträgt. Somit gilt:

$$\begin{aligned} n_0(\text{NaCl}) &= 2\text{ mol dm}^{-3} \times 0.200\text{ dm}^3 = 0.400\text{ mol}, \\ m_0(\text{NaCl}) &= 0.400(23 + 35.5) = 23.4\text{ g}. \end{aligned}$$

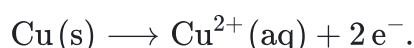
Die anfängliche Masse der Lösung beträgt

$$m_0(\text{Lösung}) = \rho V = 1.10\text{ g cm}^{-3} \times 200\text{ cm}^3 = 220\text{ g}.$$

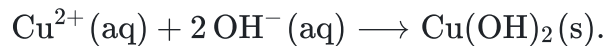
Das an der Kathode entstehende Gas ist **Wasserstoff**, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$. In wässriger Lösung wird Wasser, H_2O , o, anstelle von Natriumionen, Na^+ , $[\text{Na}^+]$, reduziert. Dabei entstehen Hydroxidionen, OH^- , $[\text{OH}^-]$:



Die Kupferelektrode ist eine aktive Anode. Bei der üblichen Betrachtung unter Annahme von Kupfer(II) geht Kupfer als **Kupfer(II)-Ionen**, Cu^{2+} , $[\text{Cu}^{2+}]$, in Lösung:

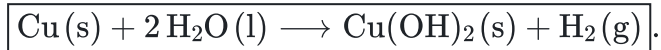


Durch das Rühren kommen die Kupfer(II)- und Hydroxidionen miteinander in Kontakt, wobei **Kupfer(II)-hydroxid**, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$, ausfällt:



Die ionischen SMILES mit unverbundenen Komponenten geben die Zusammensetzung und die Ladungen an; sie stellen kein Kristallgitter dar.

Die Addition dieser Reaktionen ergibt



Natriumionen und Chloridionen, Cl^{-} , $[\text{Cl}^{-}]$, sind Zuschauerionen, sodass die Masse des gelösten Natriumchlorids bei 23.4 g bleibt.

Mit dem molaren Gasvolumen unter Standardbedingungen (STP) ergibt sich

$$n(\text{H}_2) = \frac{22.4 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol}.$$

Die Gesamtreaktion verbraucht daher 2.00 mol Wasser:

$$m(\text{verbrauchtes Wasser}) = 2.00 \times 18.0 = 36.0 \text{ g}.$$

Folglich beträgt die Masse der **flüssigen Lösung** nach der Elektrolyse, ohne den Niederschlag,

$$m_f(\text{Lösung}) = 220 - 36.0 = 184 \text{ g}.$$

Gleichwertig dazu berücksichtigt die Massenbilanz 64 g Kupfer, das von der Anode in die Lösung übergeht, 98 g ausfallendes Hydroxid und 2 g entweichenden Wasserstoff:

$$m_f(\text{Lösung}) = 220 + 64 - 98 - 2 = 184 \text{ g}.$$

Damit ergibt sich

$$\boxed{w(\text{NaCl}) = \frac{23.4}{184} \times 100\% = 12.7\%}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Neutralisationswärme und Endtemperatur gemischter Lösungen

50 g einer 4%igen Natriumhydroxidlösung und 50 g einer 1.825%igen Salzsäure wurden bei einer Temperatur von 20 °C in einem wärmeisolierten Gefäß gemischt. Die Temperatur der so erhaltenen Lösung stieg auf 23.4 °C. Anschließend wurden dieser Lösung 70 g einer 3.5%igen Schwefelsäure mit einer Temperatur von 20 °C zugesetzt.

Aufgaben:

4.1 Berechnen Sie die Endtemperatur der entstandenen Lösung.

4.2 Bestimmen Sie die Masse des Trockenrückstands, der nach dem Eindampfen der Lösung verbleibt.

Verwenden Sie bei der Berechnung der ersten Aufgabe für die spezifische Wärmekapazität den Wert $c = 4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Relative Atommassen:

$A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{Na}) = 23$; $A_r(\text{S}) = 32$; $A_r(\text{Cl}) = 35.5$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1: $T_f = 24.0^\circ\text{C}$.
- 4.2: $m_{\text{dry}} = 3.55 \text{ g}$ wasserfreies Natriumsulfat, Na_2SO_4 , SMILES $[\text{Na}+] \cdot [\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, unter der Annahme, dass Chlorwasserstoff beim Eindampfen und Trocknen vollständig ausgetrieben wird.

Lösung

4.1

Die anfänglichen Reaktanten sind Natriumhydroxid, NaOH , SMILES $[\text{Na}+] \cdot [\text{OH}-]$, und Salzsäure, eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff, HCl , SMILES Cl .

Ihre Stoffmengen betragen

$$n(\text{NaOH}) = \frac{(50 \text{ g})(0.04)}{40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol},$$
$$n(\text{HCl}) = \frac{(50 \text{ g})(0.01825)}{36.5 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Bei der Neutralisation entstehen Natriumchlorid, NaCl , SMILES $[\text{Na}+] \cdot [\text{Cl}-]$, und Wasser, H_2O , SMILES O :



Salzsäure ist der limitierende Reaktant. Somit entstehen 0.0250 mol Wasser, und die gleiche Stoffmenge Natriumhydroxid bleibt übrig:

$$n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) = 0.0500 - 0.0250 = 0.0250 \text{ mol}.$$

Die bei dieser ersten Reaktion freigesetzte Wärme beträgt

$$Q_1 = mc\Delta T = (100 \text{ g})(4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})(3.4 \text{ K}) = 1424.6 \text{ J}.$$

Folglich ergibt sich aus dem Experiment die molare Neutralisationsenthalpie

$$\Delta_{\text{neut}}H = -\frac{1424.6 \text{ J}}{0.0250 \text{ mol}} \approx -57.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die zugesetzte Schwefelsäure, H_2SO_4 , SMILES $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, hat die Stoffmenge

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(70 \text{ g})(0.035)}{98 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Sie reagiert mit dem verbleibenden Natriumhydroxid im Stoffmengenverhältnis 1 : 1. Das formal entstehende Salz ist Natriumhydrogensulfat, NaHSO_4 , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$:



Es entstehen weitere 0.0250 mol Wasser. Bei Verwendung derselben molaren Neutralisationswärme und unter Vernachlässigung von Verdünnungseffekten gilt

$$Q_2 = Q_1 = 1424.6 \text{ J}.$$

Die abschließende Wärmebilanz muss die Erwärmung der zugesetzten Säurelösung von 20 °C berücksichtigen:

$$(100 \text{ g})c(T_f - 23.4^\circ\text{C}) + (70 \text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_2.$$

Gleichwertig lässt sich berücksichtigen, dass alle drei ursprünglichen Lösungen anfangs eine Temperatur von 20 °C hatten, sodass

$$(170 \text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_1 + Q_2.$$

Daher gilt

$$T_f - 20.0^\circ\text{C} = \frac{2849.2 \text{ J}}{(170 \text{ g})(4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})} = 4.0 \text{ K},$$

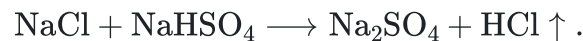
$T_f = 24.0^\circ\text{C}.$

4.2

Nach dem Mischen betragen die formalen Stoffmengen der Salze

$$n(\text{NaCl}) = 0.0250 \text{ mol}, \quad n(\text{NaHSO}_4) = 0.0250 \text{ mol}.$$

Beim Eindampfen und hinreichend gründlichen Erhitzen kann flüchtiger Chlorwasserstoff gemäß folgender Gleichung ausgetrieben werden:



Die beiden Salze liegen genau im erforderlichen Verhältnis vor. Nach vollständiger Entfernung des Chlorwasserstoffs verbleibt daher

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.0250 \text{ mol}.$$

Mit den angegebenen Atommassen ergibt sich

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2(23) + 32 + 4(16) = 142 \text{ g mol}^{-1},$$

und somit

$m_{\text{dry}} = (0.0250 \text{ mol})(142 \text{ g mol}^{-1}) = 3.55 \text{ g}.$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Kohlenwasserstoff, der ein einziges Bromierungsprodukt ergibt

Bei der Reaktion von Brom mit einem unbekannten Kohlenwasserstoff wurde nur ein Produkt erhalten. Seine Dichte war 5,207-mal so groß wie die der Luft.

Aufgabe:

5.1 Bestimmen Sie die Strukturformel des unbekannten Kohlenwasserstoffs.

Relative Atommassen: $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{Br}) = 80$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 5.1** Der Kohlenwasserstoff ist **2,2-Dimethylpropan (Neopentan)**, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, SMILES: CC(C)(C)C. Sein zentrales Kohlenstoffatom ist an vier Methylgruppen gebunden.

Lösung

5.1

Bei Gasen unter gleicher Temperatur und gleichem Druck ist das Dichteverhältnis gleich dem Verhältnis der molaren Massen. Setzt man für Luft die übliche mittlere molare Masse von 29.0 g mol^{-1} an, so hat das bromierte Produkt die molare Masse

$$M_{\text{Produkt}} = 5.207 M_{\text{Luft}} \approx 5.207 \times 29.0 \approx 151 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bereits zwei Bromatome würden einen Beitrag von 160 g mol^{-1} liefern. Folglich enthält das Produkt **ein Bromatom**, und eine gewöhnliche Addition von Brom an eine Mehrfachbindung ist ausgeschlossen. Bei der Reaktion wird ein Wasserstoffatom durch Brom substituiert.

Wir schreiben die Formel des Produkts als $\text{C}_n\text{H}_m\text{Br}$. Mit den angegebenen Atommassen ergibt sich

$$12n + m + 80 = 151, \quad 12n + m = 71.$$

Für ein neutrales Molekül, das Kohlenstoff, Wasserstoff und ein Bromatom enthält, beträgt die maximale Anzahl an Wasserstoffatomen $m = 2n + 1$. Somit gilt

$$0 \leq 71 - 12n \leq 2n + 1,$$

woraus folgt:

$$5 \leq n \leq \frac{71}{12} < 6.$$

Daher sind $n = 5$ und $m = 11$: Das Produkt hat die Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$, und der ursprüngliche Kohlenwasserstoff hat die Formel C_5H_{12} .

Es gibt drei Konstitutionsisomere dieses Kohlenwasserstoffs:

Kohlenwasserstoff	SMILES	Anzahl der konstitutionsisomeren Monobromierungsprodukte
Pentan	<chem>CCCCC</chem>	3
2-Methylbutan	<chem>CC(C)CC</chem>	4
2,2-Dimethylpropan (Neopentan)	<chem>CC(C)(C)C</chem>	1

Pentan besitzt drei nicht äquivalente Wasserstoffpositionen: die endständigen Methylgruppen, die benachbarten Methylengruppen und die zentrale Methylengruppe. 2-Methylbutan besitzt vier nicht äquivalente Wasserstoffpositionen.

In **Neopentan** trägt das zentrale Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff, und alle vier Methylgruppen sind äquivalent. Der Austausch eines beliebigen seiner zwölf Wasserstoffatome ergibt daher dasselbe Produkt.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung der Monobromierung unter radikalischen Bedingungen lautet



Hier bildet Brom, BrBr , **1-Brom-2,2-dimethylpropan (Neopentylbromid)**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{CBr}$, zusammen mit Bromwasserstoff, $[\text{H}]\text{Br}$. Das organische Produkt ist achiral, sodass keine stereochemische Unterscheidung erforderlich ist.

Seine molare Masse bestätigt das Ergebnis:

$$M(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}) = (5 \times 12 + 11 \times 1 + 80) \text{ g mol}^{-1} = 151 \text{ g mol}^{-1},$$
$$\frac{151}{29.0} = 5.2069 \approx 5.207.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Organische Verbindungen A-D anhand von Elementaranalyse und Titration

Die organische Verbindung **A** besteht zu 41.38 % aus Kohlenstoff, zu 3.45 % aus Wasserstoff und im Übrigen aus Sauerstoff. Beim Erhitzen mit Ethanol in Gegenwart einer Säure liefert die Verbindung **A** eine neue Substanz **B**, die 55.81 % Kohlenstoff, 6.97 % Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

Die Ausgangsverbindung **A** liefert bei der Reaktion mit Bromwasserstoff das Produkt **C**, das beim Kochen in Wasser die Substanz **D** ergibt, die 35.82 % Kohlenstoff, 4.48 % Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Zur Umsetzung von 2.68 g der Substanz **D** wurden 20 cm³ einer 2 N Kaliumhydroxidlösung benötigt.

Aufgaben:

6.1 Bestimmen Sie die Strukturformeln aller oben genannten Substanzen **A**, **B**, **C** und **D**.

Nutzen Sie die Beobachtung, dass die Verbindung **A** beim Erhitzen Wasser abspaltet.

6.2 Stellen Sie die chemischen Gleichungen für die oben genannten Reaktionen auf.

Relative Atommassen: $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{K}) = 39$.

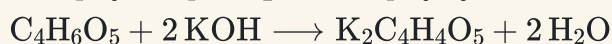
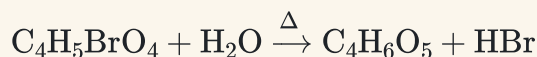
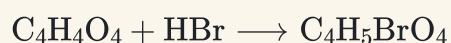
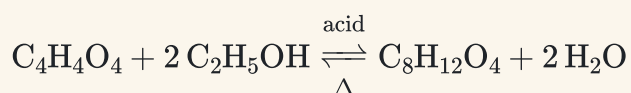
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1** Die Verbindungen sind:

Verbindung	Identifizierung und Summenformel	Struktur als SMILES
A	Maleinsäure , (<i>Z</i>)-But-2-endisäure, $C_4H_4O_4$	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
B	Maleinsäurediethylester , Diethyl-(<i>Z</i>)-but-2-endioat, $C_8H_{12}O_4$	<chem>CCOC(=O)/C=C\C(=O)OCC</chem>
C	Racemische 2-Brombernsteinsäure , 2-Brombutandisäure, $C_4H_5BrO_4$	Gleiche Mengen von <chem>O=C(O)[C@H](Br)CC(=O)O</chem> und <chem>O=C(O)[C@@H](Br)CC(=O)O</chem>
D	Racemische Äpfelsäure , 2-Hydroxybutandisäure, $C_4H_6O_5$	Gleiche Mengen von <chem>O=C(O)[C@H](O)CC(=O)O</chem> und <chem>O=C(O)[C@@H](O)CC(=O)O</chem>

- **6.2** Die ausgeglichenen Gleichungen in molekularer Form lauten:



Die letzten beiden organischen Produkte sind Dikaliummalat beziehungsweise Maleinsäureanhydrid; ihre Strukturen werden unten angegeben.

Lösung

6.1 — Identifizierung von A–D

Für eine Probe von 100 g jeder Verbindung ergeben sich die Sauerstoffmassen aus der Differenz. Die Division der Elementmassen durch die angegebenen relativen Atommassen ergibt:

Verbindung	Sauerstoffanteil in Prozent	$n(C)/\text{mol}$	$n(H)/\text{mol}$	$n(O)/\text{mol}$	Einfachstes Verhältnis und Verhältnisformel
A	55.17	3.4483	3.450	3.4481	1 : 1 : 1, CHO
B	37.22	4.6508	6.970	2.3263	2 : 3 : 1, C_2H_3O
D	59.70	2.9850	4.480	3.7313	4 : 6 : 5, $C_4H_6O_5$

Ermittlung der Summenformeln. Die säurekatalysierte Reaktion mit Ethanol deutet auf eine Veresterung hin. Jede veresterte Carboxylgruppe nimmt insgesamt C_2H_4 auf, während die Anzahl der Sauerstoffatome unverändert bleibt.

A habe die Summenformel $C_nH_nO_n$. Aus der Verhältnisformel von B und der unveränderten Anzahl an Sauerstoffatomen folgt dann für B die Formel $C_{2n}H_{3n}O_n$. Die Zunahme um n Kohlenstoffatome erfordert die Veresterung von $n/2$ Carboxylgruppen. Diese Gruppen enthalten sämtliche n Sauerstoffatome in A.

Der Ungesättigtheitsgrad von A beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2n + 2 - n}{2} = \frac{n}{2} + 1.$$

Die $n/2$ Carbonylgruppen der Carboxylgruppen erklären alle bis auf einen Ungesättigtheitsgrad. Die verbleibende Ungesättigkeit ist die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung, an die Bromwasserstoff addiert wird.

Die Addition von Bromwasserstoff mit anschließender Hydrolyse der Kohlenstoff–Brom-Bindung entspricht insgesamt der Addition eines Wassermoleküls an diese Doppelbindung. Daher gilt

$$M_D = M_A + 18 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Kohlenstoffmasse pro Mol bleibt unverändert. Mit den Kohlenstoffanteilen ergibt sich

$$0.4138M_A = 0.3582(M_A + 18),$$

also

$$M_A = \frac{0.3582(18)}{0.4138 - 0.3582} = 115.96 \text{ g mol}^{-1} \approx 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

Da die Formelmass der Verhältnisformel von A $12 + 1 + 16 = 29$ beträgt, gilt

$$n = \frac{116}{29} = 4.$$

Folglich gilt



Insbesondere enthält A $n/2 = 2$ Carboxylgruppen.

Überprüfung von D durch Titration. Das Kaliumhydroxid liefert

$$n_{\text{eq}} = (20 \times 10^{-3} \text{ L})(2 \text{ eq L}^{-1}) = 0.040 \text{ eq}.$$

Somit beträgt das Neutralisationsäquivalent von D

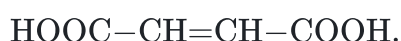
$$E_D = \frac{2.68 \text{ g}}{0.040 \text{ eq}} = 67 \text{ g eq}^{-1}.$$

Seine molare Masse beträgt

$$M_D = 4(12) + 6(1) + 5(16) = 134 \text{ g mol}^{-1}.$$

D liefert daher $134/67 = 2$ Säureäquivalente pro Mol, was zwei Carboxylgruppen bestätigt. Sein fünftes Sauerstoffatom gehört zur alkoholischen Hydroxygruppe, die durch die Hydrolyse eingeführt wurde. Diese alkoholische Gruppe wird bei der Titration der Carbonsäure in wässriger Lösung nicht neutralisiert.

Bestimmung der Konnektivität und Stereochemie. Der Hinweis auf das Verhalten beim Erhitzen identifiziert die Anordnung, die die direkte Bildung eines fünfgliedrigen cyclischen Anhydrids ermöglicht:

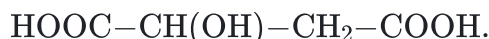


Die beiden Carboxylgruppen müssen auf **derselben Seite** der Doppelbindung liegen. Somit ist A **Maleinsäure**, das *Z*-Isomer. Dem trans-Isomer, der Fumarsäure, $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{O}$, fehlt die für einen direkten Ringschluss erforderliche Geometrie.

Die Veresterung beider Carboxylgruppen ergibt **Maleinsäurediethylester B**, wobei die *Z*-Doppelbindung erhalten bleibt. Die Addition von Bromwasserstoff ergibt **2-Brombernsteinsäure C**:



Der Austausch von Brom gegen eine Hydroxygruppe ergibt **Äpfelsäure D**:

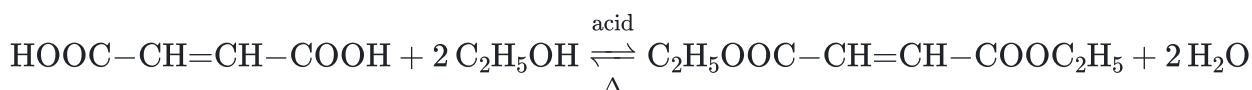


C und D enthalten jeweils ein Stereozentrum. Da das Ausgangsmaterial und die Reaktionsbedingungen achiral sind, sind beide Produkte racemische Gemische, die durch die beiden enantiomeren SMILES in der Antworttabelle dargestellt werden.

6.2 — Reaktionsgleichungen

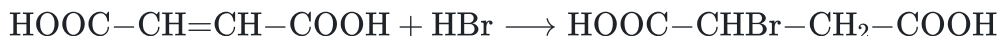
Die niedermolekularen Reagenzien und Produkte sind Ethanol CCO , Bromwasserstoff Br , Wasser O und Kaliumhydroxid $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Veresterung, A $\rightarrow$ B:



Beide Alkenstrukturen weisen *Z*-Geometrie auf.

Addition von Bromwasserstoff, A $\rightarrow$ C:



Wasserstoff und Brom werden an die Doppelbindung addiert. Aufgrund der Symmetrie von A sind die beiden Alken-Kohlenstoffatome äquivalent.

Hydrolyse beim Kochen in Wasser, C $\rightarrow$ D:



Neutralisation von D:



Das Produkt ist **racemisches Dikaliummalat**, dargestellt durch gleiche Mengen von $[\text{K}^+] \cdot$

$[\text{K}^+] \cdot \text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ und $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot \text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Thermische Dehydratisierung von A:



Das Produkt ist **Maleinsäureanhydrid**, Furan-2,5-dion, $\text{O}=\text{C}1\text{OC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}1$. Es enthält einen fünfgliedrigen Ring aus den beiden Alken-Kohlenstoffatomen, den beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen und dem verbrückenden Anhydrid-Sauerstoffatom.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.