

IChO 1976

Theorieaufgaben und Lösungen · Halle, Deutsche Demokratische Republik · 7 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1976/

Aufgabe 1: Peroxoverbindungen

1.1 Erläutern Sie anhand allgemein gebräuchlicher internationaler Symbole und Formeln, welche Verbindungen als Peroxoverbindungen bezeichnet werden. Geben Sie die Summenformeln von sechs solchen Verbindungen an.

1.2 Geben Sie die chemischen Gleichungen für zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des Peroxidgehalts in Calcium(II)-peroxid an.

1.3 Stellen Sie die folgenden chemischen Reaktionen durch chemische Gleichungen dar:

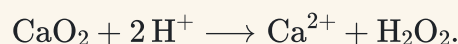
a) In Wasser gelöstes $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ wird mit einem Überschuss an Natriumhydroxidlösung versetzt. Es entsteht eine klare grüne Lösung. Bei Zugabe einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung ändert sich die Farbe der Lösung zu Gelb.

b) Wird eine wässrige Lösung einer violetten Manganverbindung mit einer Wasserstoffperoxidlösung versetzt, so entfärbt sich die entstehende Lösung, und ein Gas wird daraus freigesetzt.

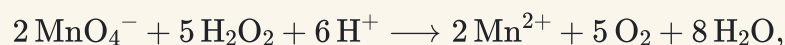
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

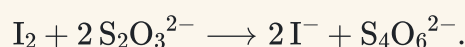
- 1.1** Peroxoverbindungen enthalten eine Peroxidgruppe mit einer Sauerstoff–Sauerstoff-Einfachbindung, formal O_2^{2-} , in der Sauerstoff die Oxidationsstufe -1 hat. Sechs Beispiele sind H_2O_2 , Na_2O_2 , CaO_2 , BaO_2 , H_2SO_5 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Ihre Namen und SMILES sind unten angegeben.
- 1.2** Durch Ansäuern wird Wasserstoffperoxid freigesetzt:



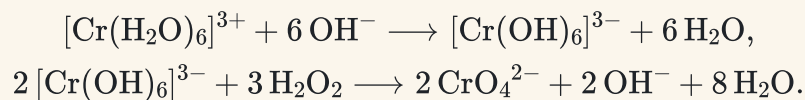
Es wird durch **Permanganometrie** bestimmt:



oder durch **Iodometrie** mit anschließender Thiosulfattitration:



- **1.3(a)** Unter Verwendung von Hexahydroxidochromat(III) zur Darstellung der gelösten grünen Chrom(III)-Spezies:



Das gelbe Produkt ist Chromat(VI).

- **1.3(b)** Die violette Spezies ist Permanganat. In saurem Medium reduziert Wasserstoffperoxid es zu nahezu farblosem Mangan(II), wobei Disauerstoff freigesetzt wird:



Lösung

1.1 — Bedeutung und Beispiele von Peroxoverbindungen

Das charakteristische Strukturmerkmal ist eine **Sauerstoff–Sauerstoff-Einfachbindung**, die zu einer Peroxidgruppe gehört. Im Peroxidion, O_2^{2-} , SMILES `[O-][O-]`, hat jedes Sauerstoffatom die Oxidationsstufe -1 . Dieselbe Oxidationsstufe besitzen die beiden Peroxidsauerstoffatome in Wasserstoffperoxid und in kovalent gebundenen Peroxogruppen.

Zu den Peroxoverbindungen zählen somit sowohl ionische Peroxide als auch molekulare Verbindungen, die eine Peroxidbindung enthalten.

Verbindung	Summenformel	SMILES
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	<code>OO</code>
Natriumperoxid	Na_2O_2	<code>[Na+] . [Na+] . [O-][O-]</code>
Calcium(II)-peroxid	CaO_2	<code>[Ca+2] . [O-][O-]</code>
Barium(II)-peroxid	BaO_2	<code>[Ba+2] . [O-][O-]</code>
Peroxomonoschwefelsäure	H_2SO_5	<code>OOS(=O)(=O)O</code>
Peroxodischwefelsäure	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	<code>OS(=O)(=O)OOS(=O)(=O)O</code>

Die letzten beiden Strukturen enthalten die Verknüpfungen $\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ beziehungsweise $\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}$. Nur ihre Peroxidsauerstoffatome haben die Oxidationsstufe -1 ; ihre übrigen Sauerstoffatome haben die Oxidationsstufe -2 .

Bei ionischen Feststoffen geben durch Punkte getrennte SMILES die Ionen und die Stöchiometrie der Formeleinheit an; sie beschreiben nicht das Kristallgitter.

1.2 — Zwei quantitative Peroxidbestimmungen

Säure wandelt die Peroxidgruppe im Calciumperoxid in Wasserstoffperoxid um:

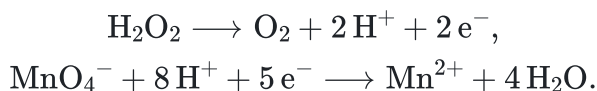


Folglich liefert ein Mol Calciumperoxid bei beiden Bestimmungsverfahren ein Mol Wasserstoffperoxid.

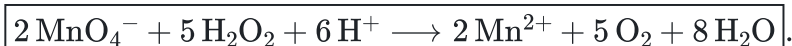
Methode 1: Permanganattitration in saurer Lösung

Wasserstoffperoxid wirkt als Reduktionsmittel. Sein Sauerstoff wird von -1 zu 0 oxidiert, während Mangan von $+7$ zu $+2$ reduziert wird.

Die Teilgleichungen lauten



Multipliziert man die erste Gleichung mit fünf und die zweite mit zwei und kürzt anschließend die Elektronen und die überschüssigen Wasserstoffionen, erhält man



Eine eingestellte Permanganatlösung wird zugegeben, bis eine schwache Rosafärbung bestehen bleibt, die einen geringfügigen Überschuss an Permanganat anzeigt.

Wenn ihre Konzentration c_{Mn} und das verbrauchte Volumen V_{Mn} beträgt, gilt

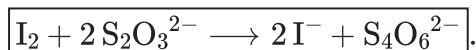
$$n_{\text{peroxide}} = \frac{5}{2} c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}.$$

Methode 2: Iodometrie

Hier wirkt Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. In saurer Lösung oxidiert es Iodid zu Iod:



Das freigesetzte Iod wird mit eingestellter Thiosulfatlösung titriert:



Ein Mol Peroxid setzt daher ein Mol Iod frei und verbraucht zwei Mol Thiosulfat. Für die Thiosulfatkonzentration c_{thio} und das verbrauchte Volumen V_{thio} gilt

$$n_{\text{peroxide}} = \frac{1}{2} c_{\text{thio}} V_{\text{thio}}.$$

In beiden Ausdrücken ergibt sich bei Verwendung von c in mol L^{-1} und V in L die Stoffmenge des Peroxids in mol. Es sind keine numerischen Titrationsdaten angegeben.

Die zusätzlichen molekularen und ionischen Spezies, die bei diesen Bestimmungen verwendet werden, sind:

Spezies	Name	SMILES
H^+	Wasserstoffion, Proton	[H+]
Ca^{2+}	Calcium(II)-Ion	[Ca+2]
H_2O	Wasser	O
O_2	Disauerstoff	O=O
MnO_4^-	Permanganation	[O-][Mn](=O)(=O)=O
Mn^{2+}	Mangan(II)-Ion	[Mn+2]
I^-	Iodidion	[I-]
I_2	Iod	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfation	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetrathionation	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

Permanganat ist tetraedrisch. Seine SMILES geben eine formale Bindungsdarstellung wieder, ohne die mesomere Delokalisierung zu beschreiben. Die SMILES von Disauerstoff kodieren dessen Triplett-Grundzustand nicht.

1.3(a) — Chrom(III) in überschüssiger Lauge mit anschließender Oxidation

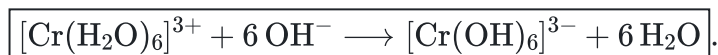
Das Ausgangssalz liefert das Hexaaquachrom(III)-Ion. Bei Zugabe von Hydroxid entsteht zunächst Chrom(III)-hydroxid:



Chrom(III)-hydroxid ist amphoter. In überschüssigem Hydroxid löst es sich unter Bildung eines grünen Hydroxokomplexes, der hier konventionsgemäß als Hexahydroxidochromat(III) dargestellt wird:

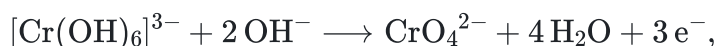


Die Addition dieser Gleichungen ergibt

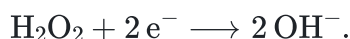


Wasserstoffperoxid oxidiert anschließend Chrom von +3 zu +6. In alkalischer Lösung ist das Chrom(VI)-Produkt gelbes Chromat.

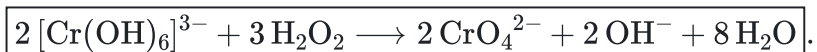
Die Oxidationsteilgleichung lautet



und die Teilgleichung für die Reduktion des Peroxids lautet



Zwei Chromzentren geben sechs Elektronen ab, die von drei Wasserstoffperoxidmolekülen aufgenommen werden. Durch Kombination der Teilgleichungen erhält man



Der Farbumschlag von Grün nach Gelb zeigt somit die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) an.

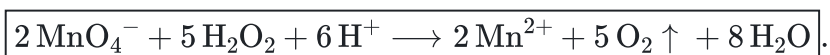
Spezies	Name	SMILES
OH^-	Hydroxidion	[OH-]
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hexaaquachrom(III)-Ion	[Cr+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Chrom(III)-hydroxid	[Cr+3].[OH-].[OH-].[OH-]
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	Hexahydroxidochromat(III)-Ion	[Cr+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]
CrO_4^{2-}	Chromat(VI)-Ion	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]

Die SMILES mit Donorpfilen beschreiben die Koordination von Sauerstoff an Chrom. Beide sechsfach koordinierten Chrom(III)-Komplexe werden als **oktaedrisch** dargestellt; Chromat ist **tetraedrisch**. Die SMILES von Chromhydroxid mit voneinander getrennten Komponenten sind eine stöchiometrische Darstellung des Feststoffs und keine diskrete Molekülstruktur.

1.3(b) — Reduktion von Permanganat durch Wasserstoffperoxid

Die charakteristische violette Farbe kennzeichnet das Permanganation, MnO_4^- . Seine Reduktion zu Mangan(II), das in verdünnter Lösung nahezu farblos ist, erklärt die Entfärbung.

Wasserstoffperoxid ist das Reduktionsmittel und wird zu Disauerstoff oxidiert, was die Gasentwicklung erklärt. Die Teilgleichungen sind dieselben wie bei der Permanganatbestimmung in 1.2 und ergeben



Somit verbrauchen jeweils zwei Mol Permanganat fünf Mol Wasserstoffperoxid und bilden fünf Mol Disauerstoff. Damit diese Gleichung das beschriebene Ergebnis wiedergibt, muss das Medium ausreichend sauer sein.

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 2: Formel eines Kristallhydrats

Eine Probe von 2.3793 g eines Kristallhydrats des Typs $M_xA_y \cdot zH_2O$, wobei M ein Metall ist, wurde mit einem Überschuss an $SOCl_2$ umgesetzt. Die bei der Reaktion entstandenen gasförmigen Produkte wurden in eine Bariumchloridlösung eingeleitet, die Salzsäure und Wasserstoffperoxid enthielt. Geringe Mengen an $SOCl_2$, die von den gasförmigen Produkten mitgeführt wurden, wurden durch Ausfrieren entfernt. Die Masse des aus der Lösung abgeschiedenen Niederschlags betrug 14.004 g. Sein Schwefelgehalt wurde zu 13.74 Massen-% bestimmt.

In einem weiteren Versuch wurden 1.1896 g der Ausgangssubstanz in Wasser gelöst und die Lösung auf ein Volumen von 100 cm^3 verdünnt. Zur Umsetzung eines Fünftels dieser Lösung wurden 10 cm^3 einer 0.2-molaren $AgNO_3$ -Lösung benötigt. Die Masse des bei der Titration gebildeten Niederschlags betrug 0.28664 g. (Der Endpunkt der Titration wurde konduktometrisch bestimmt.)

Aufgaben:

2.1 Berechnen Sie die Summenformel des Kristallhydrats. (Verwenden Sie die im beigefügten Periodensystem der Elemente angegebenen relativen Atommassen.)

2.2 Wenn bekannt ist, dass die Probe höchstens sieben Mol Wasser pro Mol Kristallhydrat enthalten kann, geben Sie ein Beispiel für ein anderes mögliches Hydrat an, das aufgrund dieser Einschränkung nicht in Betracht kommt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1** $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, **Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat**. SMILES zur Darstellung der Zusammensetzung: `[Co+2].[Cl-].[Cl-].O.O.O.O.O.O.`
- **2.2** Ein formaler Kandidat mit einem anderen Metall ist $SnCl_4 \cdot 12H_2O$, **Zinn(IV)-chlorid-Dodecahydrat**, das die Grenze überschreitet, da $12 > 7$. SMILES zur Darstellung der Zusammensetzung: `[Sn+4].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.`
Dieser Kandidat kommt jedoch nur näherungsweise infrage: Er stimmt nicht mit allen Zahlenangaben in deren angegebener Genauigkeit überein. Diese Abweichung wird weiter unten quantifiziert.

Diese SMILES mit unverbundenen Komponenten geben die Zusammensetzung wieder; sie legen weder die Koordination des Metalls noch die Positionen der Wassermoleküle oder die Kristallstruktur fest.

Lösung

2.1 — Identifizierung des Anions

Die bei der Titration eingesetzte Stoffmenge an Silbernitrat beträgt

$$n(\text{AgNO}_3) = (0.2 \text{ mol dm}^{-3})(0.010 \text{ dm}^3) = 0.0020 \text{ mol}.$$

Silbernitrat, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (=0) [\text{O}^-]$, liefert Silber(I)-Ionen, $[\text{Ag}^+]$. Die Niederschlagsmasse pro Mol zugegebenen Silbers beträgt

$$\frac{0.28664 \text{ g}}{0.0020 \text{ mol}} = 143.32 \text{ g mol}^{-1}.$$

Subtraktion der molaren Masse von Silber ergibt

$$143.32 - 107.87 = 35.45 \text{ g mol}^{-1},$$

wodurch Chlorid, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$, identifiziert wird. Der Niederschlag ist somit **Silberchlorid**, AgCl , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$:



Die gesamte Probe von 1.1896 g enthält

$$n(\text{Cl}^-) = 5(0.0020) = 0.0100 \text{ mol}.$$

Folglich enthält die Probe von 2.3793 g

$$n(\text{Cl}^-) = 0.0100 \frac{2.3793}{1.1896} = 0.02000084 \text{ mol} \simeq 0.02000 \text{ mol}.$$

Bestimmung des Wassers

Der Barium enthaltende Niederschlag ist **Bariumsulfat**, BaSO_4 , $[\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=0)(=0) [\text{O}^-]$. Sein berechneter Schwefelgehalt beträgt

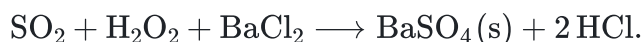
$$w(\text{S}) = \frac{32.06}{137.34 + 32.06 + 4(16.00)} = \frac{32.06}{233.40} = 0.13736,$$

also 13.736%, in Übereinstimmung mit den angegebenen 13.74%.

Thionylchlorid setzt das Kristallwasser um:



Wasserstoffperoxid oxidiert das Schwefeldioxid, und Bariumsulfat fällt aus. Die Gesamtreaktion bei der Absorption lautet



Die molekularen Spezies und die Zusammensetzungen der Reagenzien in diesen Gleichungen sind:

Name	Formel	SMILES
Thionylchlorid	SOCl_2	<chem>O=S(Cl)Cl</chem>
Wasser	H_2O	<chem>O</chem>
Schwefeldioxid	SO_2	<chem>O=S=O</chem>
Chlorwasserstoff	HCl	<chem>Cl</chem>
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	<chem>OO</chem>
Bariumchlorid	BaCl_2	<chem>[Ba+2].[Cl-].[Cl-]</chem>

Somit liefert ein Mol Kristallwasser ein Mol Schwefeldioxid und schließlich ein Mol Bariumsulfat:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{14.004 \text{ g}}{233.40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.06000 \text{ mol}.$$

Die Entfernung des mitgeführten Thionylchlorids ist unerlässlich: Andernfalls würde seine Hydrolyse in der Absorptionslösung zusätzliches Sulfat erzeugen und zu einer Überschätzung des Kristallwassergehalts führen.

Das Stoffmengenverhältnis von Wasser zu Chlorid beträgt daher

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{Cl}^-)} = \frac{0.06000}{0.02000084} = 2.99987 \simeq 3.$$

Somit kommen **drei Wassermoleküle auf ein Chloridion**.

Identifizierung des Metalls

Mit $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$ ergeben sich für die Massen in der Probe von 2.3793 g

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0.06000(18.016) = 1.08096 \text{ g},$$

$$m(\text{Cl}) = 0.02000084(35.45) = 0.70903 \text{ g},$$

und damit

$$m_M = 2.3793 - 1.08096 - 0.70903 = 0.58931 \text{ g}.$$

Die Metallmasse pro Mol Chlorid beträgt

$$E_M = \frac{0.58931 \text{ g}}{0.02000084 \text{ mol}} = 29.464 \text{ g mol}^{-1}.$$

Für ein gewöhnliches Metallchlorid MCl_q , in dem das Metall die Oxidationsstufe $+q$ hat, gilt

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

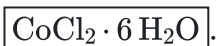
Für $q = 2$ gilt

$$A_r(M) \simeq 58.929,$$

wodurch **Cobalt**, $A_r(\text{Co}) \simeq 58.93$, identifiziert wird, das als Cobalt(II)-Ion, $[\text{Co}^{+2}]$, vorliegt. Die Anzahl der Wassermoleküle ist dann

$$z = 3(2) = 6.$$

Damit ergibt sich



Die berechnete molare Masse dient zur Überprüfung:

$$M = 58.93 + 2(35.45) + 6(18.016) = 237.926 \text{ g mol}^{-1},$$

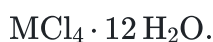
sodass 2.3793 g ungefähr 0.01000 mol entsprechen, die wie gefordert 0.02000 mol Chlorid und 0.06000 mol Wasser enthalten.

2.2 – Ein anderes Metall mit höherer Wertigkeit

Die aus den Analysen abgeleiteten Beziehungen lauten

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

Die Beschränkung auf sieben Wassermoleküle lässt daher für ein einfaches Chloridhydrat nur $q = 1$ oder $q = 2$ zu. Ein vierwertiges Metall würde zwölf Wassermoleküle erfordern:



Ein formales Beispiel mit einem anderen Metall ist **Zinn(IV)-chlorid-Dodecahydrat**, $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Seine zwölf Wassermoleküle schließen es aufgrund der genannten Einschränkung aus.

Es besteht jedoch eine zahlenmäßige Unstimmigkeit, wenn behauptet wird, dass dieses Hydrat die ursprünglichen Analysedaten exakt erfüllt. Die für ein vierwertiges Metall abgeleitete Atommasse beträgt

$$A_r(M) = 4(29.464) = 117.857,$$

während für Zinn $A_r(\text{Sn}) \simeq 118.69$ gilt.

Für die im zweiten Versuch gemessenen 0.0100 mol Chlorid hätte das vorgeschlagene Zinnhydrat die Masse

$$\begin{aligned} m &= \frac{0.0100}{4} [118.69 + 4(35.45) + 12(18.016)] \\ &= 1.191705 \text{ g}, \end{aligned}$$

anstelle von 1.1896 g. Die Differenz von ungefähr 2.1 mg übersteigt den Rundungsspielraum der angegebenen Probenmasse.

Somit liefert $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ein **formales Beispiel mit höherer Wertigkeit, das durch die Begrenzung des Kristallwassergehalts ausgeschlossen wird**, kann aber bei korrekter Darstellung nicht als exakte zweite Lösung aller vorliegenden Messdaten bezeichnet werden.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Technisches Eisen(II)-sulfid und Salzsäure

Eine Probe von 5 g technischem Eisen(II)-sulfid FeS , das 5 % metallisches Eisen enthält, reagierte mit Salzsäure.

Aufgaben:

3.1 Berechnen Sie das Volumen der gasförmigen Produkte unter STP-Bedingungen.

3.2 Welche Zusammensetzung (in Volumen-%) hat das Gasgemisch?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

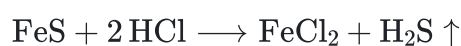
Antworten

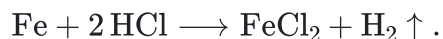
- **3.1** Das gesamte Gasvolumen beträgt unter STP-Bedingungen 1.31 L: 1.21 L Schwefelwasserstoff, H_2S (SMILES s), und 0.100 L Wasserstoff, H_2 (SMILES [H][H]).
- **3.2** Das Gemisch enthält 92.4% H_2S und 7.6% H_2 , bezogen auf das Volumen.

Lösung

3.1

Es wird eine vollständige Reaktion mit einer ausreichenden Menge Salzsäure angenommen. Die beiden Bestandteile reagieren gemäß





Die Säure protoniert den Sulfidbestandteil, wobei Schwefelwasserstoff entsteht. Metallisches Eisen wird zu Eisen(II) oxidiert und reduziert dabei Wasserstoffionen zu gasförmigem Wasserstoff. Somit entsteht aus jedem Mol FeS ein Mol H_2S und aus jedem Mol metallischem Eisen ein Mol H_2 .

Zur chemischen Identifizierung: Chlorwasserstoff hat die SMILES-Darstellung Cl ; Salzsäure ist seine wässrige Lösung. Die formalen ionischen Darstellungen von Eisen(II)-sulfid und Eisen(II)-chlorid lauten $[\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{S}^{2-}]$ bzw. $[\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^{-}] \cdot [\text{Cl}^{-}]$. Diese geben die ionischen Bestandteile an, ohne die Kristallstruktur oder die Solvation in wässriger Lösung darzustellen.

Die Massen der Bestandteile betragen

$$m(\text{Fe}) = 5.00 \text{ g} \times 0.05 = 0.250 \text{ g},$$

$$m(\text{FeS}) = 5.00 - 0.250 = 4.750 \text{ g}.$$

Mit den gerundeten molaren Massen $M(\text{Fe}) = 56.0 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(\text{FeS}) = 88.0 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{4.750}{88.0} = 0.0539773 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.250}{56.0} = 0.00446429 \text{ mol}.$$

Unter konventionellen STP-Bedingungen, 0°C und 1 atm , wird für das molare Volumen eines idealen Gases 22.4 L mol^{-1} angesetzt. Daher gilt

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 0.0539773 \times 22.4 = 1.20909 \text{ L},$$

$$V(\text{H}_2) = 0.00446429 \times 22.4 = 0.10000 \text{ L}.$$

Somit ergibt sich

$$V_{\text{gesamt}} = 1.30909 \text{ L} \approx 1.31 \text{ L}.$$

3.2

Bei idealen Gasen sind bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die Volumenanteile gleich den Stoffmengenanteilen:

$$\text{Volumenanteil in \% von } \text{H}_2\text{S} = \frac{0.0539773}{0.0539773 + 0.00446429} \times 100 = 92.3611\%.$$

Das übrige Gas ist Wasserstoff:

$$\text{Volumenanteil in \% von } \text{H}_2 = 100 - 92.3611 = 7.6389\%.$$

Damit folgt

$$\text{H}_2\text{S} : 92.4\% \quad \text{H}_2 : 7.6\% \quad \text{bezogen auf das Volumen}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Vier natürliche stickstoffhaltige Substanzen

Vier häufig vorkommende Naturstoffe haben die folgenden Summenformeln (empirischen Formeln):

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	(A)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	(C)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	(B)	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	(D)

Die angegebenen Substanzen bilden bei der Reaktion mit einer Alkalihydroxidlösung Alkalisalze. In neutraler oder saurer Lösung findet die Reaktion jedoch am Stickstoffatom statt.

Aufgaben:

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

4.2 Welche der angegebenen Substanzen sind optisch aktiv und welche sind inaktiv?

4.3 Geben Sie die Formel der funktionellen Gruppe an, die für bestimmte Naturstoffe typisch ist und auch in dem Produkt enthalten ist, das bei der Reaktion zweier Moleküle der Verbindung **A** entsteht. Nennen Sie die Naturstoffklasse, zu der das oben genannte Produkt gehört.

4.4 Eine technisch wichtige cyclische organische Verbindung enthält ebenfalls die in Abschnitt 3 genannte funktionelle Gruppe.

a) Geben Sie die Strukturformel dieser cyclischen Verbindung an.

b) Geben Sie den charakteristischen Ausschnitt der Strukturformel einer makromolekularen Substanz an, die aus der genannten Verbindung erhalten werden kann.

c) Geben Sie den charakteristischen Ausschnitt der Strukturformel einer dazu isomeren makromolekularen Substanz an, die ebenfalls technisch wichtig ist.

d) Nennen Sie die Verbindungsklasse, zu der die oben genannten makromolekularen Substanzen gehören.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Im Folgenden werden die üblichen Zuordnungen zu Aminosäuren verwendet, wobei **B** α -Alanin und **C** β -Alanin ist. Diese Zuordnungen sind durch die angegebenen Informationen nicht eindeutig bestimmt. Die stereochemischen SMILES zeigen gegebenenfalls die üblichen natürlichen L-Formen.

In Fragment-SMILES kennzeichnet * die Verknüpfung mit dem Rest der Struktur.

• 4.1

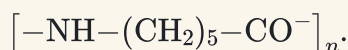
Verbindung	Name	Verkürzte Strukturformel	SMILES
A	Glycin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	<chem>NCC(=O)O</chem>
B	α -Alanin; übliche natürliche Form: L-(S)-Alanin	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	<chem>N[C@@H](C)C(=O)O</chem>
C	β -Alanin oder 3-Aminopropansäure	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	<chem>NCCC(=O)O</chem>
D	Phenylalanin; übliche natürliche Form: L-(S)-Phenylalanin	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	<chem>N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O</chem>

- **4.2 B und D** sind chiral und optisch aktiv, wenn sie nicht als Racemat vorliegen. **A und C** sind achiral und optisch inaktiv.

- **4.3** Die funktionelle Gruppe ist die **Amid- oder Peptidbindung**, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}^-$, Fragment-SMILES *C(=O)N*. Zwei Glycinmoleküle bilden **Glycylglycin**, NCC(=O)NCC(=O)O, ein **Dipeptid**. Peptide und Proteine enthalten diese Bindung.

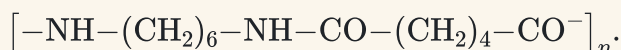
- **4.4(a) ϵ -Caprolactam**, O=C1CCCCCN1: ein siebengliedriger Ring mit einer NH-Gruppe, fünf CH_2 -Gruppen und einem Carbonylkohlenstoffatom.

- **4.4(b) Nylon-6**, auch Polycaprolactam genannt:



SMILES des Wiederholungsfragments: *NCCCCC(=O)*.

- **4.4(c) Nylon-6,6** oder Poly(hexamethylenadipamid):



SMILES des Wiederholungsfragments: *NCCCCCNC(=O)CCCC(=O)*.

- **4.4(d)** Beide Polymere sind **Polyamide**.

Lösung

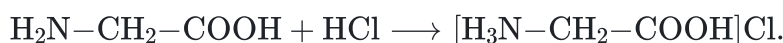
4.1 — Identifizierung und Strukturformeln

Die beabsichtigte Deutung ist, dass es sich bei den Substanzen um **Aminosäuren** handelt, die eine saure Carboxylgruppe und eine basische Aminogruppe enthalten.

Die Carboxylgruppe erklärt die Bildung von Alkalisalzen. Beispielsweise reagiert Glycin mit Natriumhydroxid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, zu Natriumglycinat, $[\text{Na}^+] \cdot \text{NCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, und Wasser, O :



Die Aminogruppe kann ein Proton aufnehmen. Bei Verwendung der ungeladenen Strukturdarstellung ergibt die Reaktion mit Chlorwasserstoff, HCl , Glycinhydrochlorid, $[\text{H}_3\text{N}^+]\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Diese Gleichungen beschreiben die Säure-Base-Eigenschaften, die den vorgeschlagenen Strukturen gemeinsam sind. Bei annähernd neutralem pH-Wert liegt Glycin überwiegend als **Zwitterion**, $[\text{NH}_3^+]\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, vor. Beim Ansäuern dieses Zwitterions wird daher dessen Carboxylatgruppe protoniert; die vorstehende Gleichung verwendet die übliche ungeladene Darstellung.

Die Strukturzuordnungen ergeben sich wie folgt:

- **A:** Auf eine Carboxylgruppe entfallen ein Kohlenstoffatom und beide Sauerstoffatome. Das verbleibende Kohlenstoffatom kann die Aminogruppe tragen, sodass sich Aminoessigsäure, **Glycin**, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, ergibt. Ihre Formel lautet $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$.
- **B und C:** Bei einer Aminosäure mit drei Kohlenstoffatomen kann sich die Aminogruppe am Kohlenstoffatom 2 oder 3 befinden, wobei die Nummerierung am Carboxylkohlenstoff beginnt. Diese Strukturen entsprechen **α -Alanin** beziehungsweise **β -Alanin**, beide mit der Formel $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$.
- **D:** Der Ungesättigtheitsgrad beträgt, wenn die angegebene Formel als Molekülformel aufgefasst wird,

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 + 1 - 11}{2} = 5.$$

Auf einen Phenylring entfallen vier Ungesättigtheitsgrade und auf die Carbonylgruppe einer Carboxylgruppe der fünfte. Die häufig vorkommende natürliche Aminosäure **Phenylalanin**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH(NH}_2\text{)—COOH}$, hat genau die erforderliche Formel $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

Die strukturellen und stereochemischen SMILES sind in der Antworttabelle angegeben.

4.2 — Optische Aktivität

Bei **B** ist das α -Kohlenstoffatom an vier verschiedene Substituenten gebunden:



Bei **D** lauten die entsprechenden Substituenten:



Jedes Molekül besitzt daher ein stereogenes Kohlenstoffatom und tritt als Enantiomerenpaar auf. Die üblichen natürlichen L-Formen haben beide die *S*-Konfiguration.

Bei **A** trägt das Kohlenstoffatom, an dem die Aminogruppe sitzt, zwei identische Wasserstoffsubstituenten. Bei **C** sind beide Kohlenstoffatome, die nicht zur Carbonylgruppe gehören, Bestandteil von Methylengruppen. Keines der beiden Moleküle ist chiral.

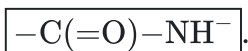
Somit **können B und D optisch aktiv sein**, während **A und C inaktiv sind**. Eine racemische Probe von B oder D wäre ebenfalls optisch inaktiv.

4.3 — Kondensation zweier Moleküle von A

Unter Bedingungen, die die Peptidbildung ermöglichen, reagiert die Carboxylgruppe eines Glycinmoleküls mit der Aminogruppe eines anderen unter Abspaltung eines Wassermoleküls:



Das Produkt ist **Glycylglycin**, ein Dipeptid. Die neu gebildete Verknüpfung ist



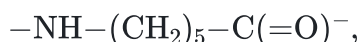
Zur Darstellung zeichnet man ein Carbonylkohlenstoffatom, das direkt an das Stickstoffatom einer NH -Gruppe gebunden ist, wobei das Carbonylkohlenstoffatom und das Stickstoffatom jeweils mit der übrigen Molekülstruktur verbunden sind.

Dies ist eine **Amidbindung**, die als **Peptidbindung** bezeichnet wird, wenn sie Aminosäurereste verbindet. Glycylglycin gehört zu den **Peptiden**; dieselbe Bindung verknüpft Aminosäurereste in Proteinen.

4.4(a) — Die technisch wichtige cyclische Verbindung

Das gesuchte industriell verwendete cyclische Amid ist **ϵ -Caprolactam**, O=C1CCCCCN1 .

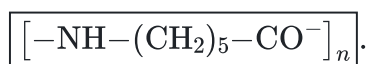
Sein Ring lässt sich durch die Sequenz



beschreiben, wobei das Carbonylkohlenstoffatom wieder an das Stickstoffatom gebunden ist. Der Ring enthält somit sieben Atome: ein Stickstoffatom, fünf Methylenkohlenstoffatome und ein Carbonylkohlenstoffatom. Das Sauerstoffatom liegt außerhalb des Rings.

4.4(b) — Aus der cyclischen Verbindung erhaltenes Polymer

Durch ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolactam entsteht **Nylon-6**:



Jede Wiederholungseinheit enthält eine Amidbindung und fünf aufeinanderfolgende Methylengruppen.

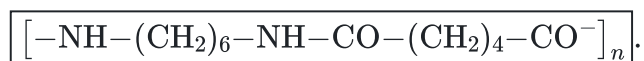
Für eine lineare Kette mit Amino- und Carboxylendgruppen lässt sich die hydrolytische Polymerisation insgesamt ausdrücklich durch die ausgeglichene Gleichung



darstellen, wobei $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ϵ -Caprolactam bezeichnet. Die endständigen H^- und $-\text{OH}$ vervollständigen die Amino- und Carboxylendgruppen.

4.4(c) — Ein isomeres technisch wichtiges Polymer

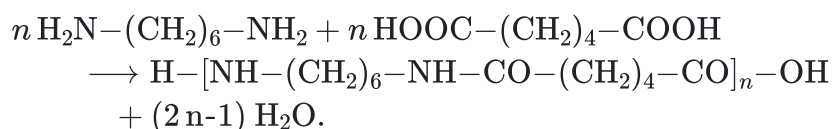
Das entsprechende industrielle Beispiel ist **Nylon-6,6**:



Es entsteht aus:

- **Hexan-1,6-diamin**, auch Hexamethyldiamin genannt, NCCCCCN ;
- **Adipinsäure** oder Hexandisäure, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCCC}(\text{O})\text{O}$.

Für eine lineare Kette, die aus jeweils n Molekülen beider Monomere gebildet wird, lautet die ausgeglichene Kondensationsgleichung



Die $2n$ Monomermoleküle werden durch $2n - 1$ Amidbindungen miteinander verknüpft, wobei $2n - 1$ Wassermoleküle freigesetzt werden.

Eine Wiederholungseinheit von Nylon-6 hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$. Zwei solcher Wiederholungseinheiten haben daher die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, die mit derjenigen einer Wiederholungseinheit von Nylon-6,6 übereinstimmt. Die Verknüpfung ihrer Atome unterscheidet sich, was die in der Aufgabe angesprochene Isomeriebeziehung erklärt.

4.4(d) — Einordnung

Beide synthetischen Polymere enthalten wiederkehrende $-\text{CO}-\text{NH}-$ -Bindungen in ihren Hauptketten und sind daher **Polyamide**.

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 5: Organische Verbindungen A-H aus einem Ester $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$

- Die Verbindungen **B** und **E** entstehen, wenn eine organische Substanz **A** (Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$) mit Natronlauge reagiert (Verseifung).
- Die Substanz **B** kann in einem zweistufigen Prozess zu einer Substanz **C** oxidiert werden.
- Die Substanz **C** liefert bei der Reaktion mit Brom ein Substitutionsprodukt **D**, das durch Reaktion mit Natronlauge zu einer Substanz **E** hydrolysiert werden kann.
- Die Substanz **E** ergibt bei der Reaktion mit einer stöchiometrischen Menge Salzsäure eine Verbindung **F** (40.0 % C, 6.66 % H, der Rest ist Sauerstoff).

- e) Die Substanz **F** ist ein wichtiges Stoffwechselprodukt in biologischen Prozessen.
- f) Beim Stehenlassen der Verbindung **F** wird aus zwei Mol der Substanz ein Mol Wasser abgespalten, wobei eine instabile Verbindung **G** entsteht.
- g) Die Substanz **F** kann auch aus einer stickstoffhaltigen Verbindung **H** durch eine einstufige Reaktion mit salpetriger Säure gewonnen werden. Bei quantitativem Reaktionsverlauf entstehen aus 4.45 g der Substanz **H** 4.5 g der Substanz **F**.

Aufgaben:

5.1 Geben Sie sämtliche Gleichungen für die oben genannten chemischen Reaktionen an.

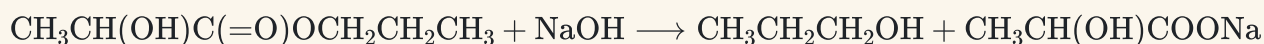
5.2 Geben Sie die Strukturformeln der organischen Verbindungen **A – H** an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

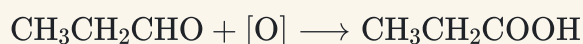
Antworten

- 5.1.** Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen, entsprechend der Aufgabenstellung bezeichnet, lauten:

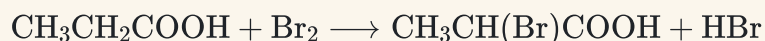
(a) Verseifung



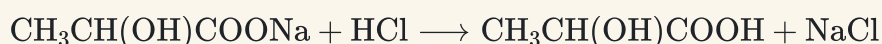
(b) Zwei aufeinanderfolgende Oxidationen



(c) Bromierung und alkalische Hydrolyse



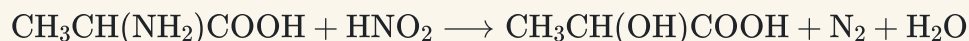
(d) Ansäuern



(f) Intermolekulare Veresterung



(g) Desaminierung mit salpetriger Säure



Dabei bezeichnet $[\text{O}]$ ein von einem Oxidationsmittel bereitgestelltes Sauerstoffatom-Äquivalent. Das Zwischenprodukt in (b) ist **Propanal**, $\text{CCC}=\text{O}$. Aussage (e) liefert einen Hinweis zur Identifizierung und gibt keine zusätzliche Reaktion an.

- 5.2.** Die organischen Verbindungen sind:

Verbindung	Name	Halbstrukturformel	SMILES
A	Propan-1-yl-2-hydroxypropanoat; <i>n</i> -Propyllactat	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CC(O)C(=O)OCCC</chem>
B	Propan-1-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	<chem>CCCO</chem>

Verbindung	Name	Halbstrukturformel	SMILES
C	Propansäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	<chem>CCC(=O)O</chem>
D	2-Brompropansäure	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}$	<chem>CC(Br)C(=O)O</chem>
E	Natrium-2-hydroxypropanoat; Natriumlactat	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-, \text{Na}^+$	<chem>CC(O)C(=O)[O-].[Na+]</chem>
F	2-Hydroxypropansäure; Milchsäure	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
G	Lactoylmilchsäure; 2-[(2-Hydroxypropanoyl)oxy]propansäure	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)OC(C)C(=O)O</chem>
H	2-Aminopropansäure; Alanin	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	<chem>CC(N)C(=O)O</chem>

Lösung

5.1. Reaktionsfolge und Identifizierung

Die Verseifung in (a) weist **A** als Ester aus: **B** ist seine Alkoholkomponente, und **E** ist das Natriumsalz seiner Säurekomponente.

Die zweistufige Oxidation in (b) entspricht der charakteristischen Reaktionsfolge primärer Alkohol $\rightarrow$ Aldehyd $\rightarrow$ Carbonsäure. Dabei bleibt das Kohlenstoffgerüst erhalten. Auch bei der Bromierung, Hydrolyse und dem Ansäuern in (c)–(d) bleibt dieses Gerüst erhalten. Somit enthalten **B**, **C**, **D**, **E** und **F** alle dieselbe Anzahl an Kohlenstoffatomen.

Beträgt diese Anzahl n , so enthält der Ester **A** n Kohlenstoffatome aus seiner Alkoholkomponente und n aus seiner Säurekomponente. Daher gilt:

$$2n = 6, \quad n = 3.$$

Der primäre Alkohol **B** mit drei Kohlenstoffatomen ist folglich **Propan-1-ol**. Seine Oxidation ergibt zunächst **Propanal** und anschließend **Propansäure C**, wie in den beiden ausgeglichenen Gleichungen zu (b) dargestellt.

In (c) ersetzt die α -Bromierung von Propansäure ein Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom neben der Carboxylgruppe, wobei **2-Brompropansäure D** entsteht. Dies ist als die übliche Hell–Volhard–Zelinsky-Reaktion unter geeigneten, durch Phosphor unterstützten Bedingungen zu verstehen, beispielsweise unter Verwendung von Phosphortribromid, $\text{Br}_3\text{P}(\text{Br})\text{Br}$, mit anschließender wässriger Aufarbeitung.

Die Behandlung von **D** mit wässriger Natronlauge ersetzt Brom durch eine Hydroxygruppe und neutralisiert die Carboxylgruppe. Daher werden **zwei Äquivalente Natriumhydroxid** benötigt: eines für die Substitution und eines für die Neutralisation. Das Produkt **E** ist Natriumlactat.

In (d) protoniert ein Äquivalent Salzsäure die Carboxylatgruppe, wodurch **Milchsäure F** entsteht. Ihre Zusammensetzung lässt sich unabhängig überprüfen. Für eine Probe von 100 g erhält man unter Verwendung der üblichen gerundeten molaren Atommassen:

$$n(\text{C}) = \frac{40.0 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = \frac{6.66 \text{ g}}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 6.66 \text{ mol},$$

$$n(\text{O}) = \frac{53.34 \text{ g}}{16 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol}.$$

Somit beträgt das Atomzahlenverhältnis näherungsweise

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 2 : 1.$$

Die Verhältnisformel lautet CH_2O . Da **F** drei Kohlenstoffatome besitzt, lautet seine Molekülformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, was mit Milchsäure und dem Hinweis auf den Stoffwechsel in (e) übereinstimmt.

In (f) enthält Milchsäure sowohl eine Alkoholgruppe als auch eine Carboxylgruppe. Die Carboxylgruppe eines Moleküls verestert die Alkoholgruppe eines anderen Moleküls unter Abspaltung eines Wassermoleküls. Die dabei entstehende Verbindung **G**, Lactoylmilchsäure, hat die Formel



Sie ist ein **offenkettiges Monoester-Dimer**, in dem eine freie Alkoholgruppe und eine freie Carboxylgruppe erhalten bleiben. Ihre Bildung lässt sich durch Hydrolyse umkehren. Die Bildung eines cyclischen Diesters würde die Abspaltung von zwei Wassermolekülen aus zwei Milchsäuremolekülen erfordern.

In (g) wandelt salpetrige Säure eine primäre Aminogruppe unter Stickstoffentwicklung in eine Hydroxygruppe um. Ersetzt man die Hydroxygruppe der Milchsäure durch eine Aminogruppe, so lässt sich **H** daher als **Alanin** identifizieren.

Unter Verwendung gerundeter molarer Atommassen gilt:

$$M(\text{H}) = M(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2) = 89 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{F}) = M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die ausgeglichene Desaminierungsgleichung ergibt eine Umsetzung im Stoffmengenverhältnis 1 : 1:

$$n(\text{H}) = \frac{4.45 \text{ g}}{89 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Folglich gilt:

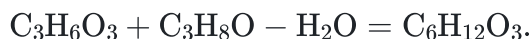
$$m(\text{F}) = 0.0500 \text{ mol} \times 90 \text{ g mol}^{-1} = 4.50 \text{ g},$$

was mit den angegebenen 4.5 g übereinstimmt.

Der Vollständigkeit halber sind die anorganischen Spezies in den Gleichungen Natriumhydroxid $[\text{Na}^+]$. $[\text{OH}^-]$, Wasser O, Brom BrBr , Bromwasserstoff Br , Natriumbromid $[\text{Na}^+]$. $[\text{Br}^-]$, Chlorwasserstoff (wässrige Salzsäure) Cl , Natriumchlorid $[\text{Na}^+]$. $[\text{Cl}^-]$, salpetrige Säure $\text{ON}=\text{O}$ und Stickstoff $\text{N}\#\text{N}$.

5.2. Strukturformeln

Die Strukturen sind in der Antworttabelle angegeben. Insbesondere ergibt die Verknüpfung der Carboxylgruppe der Milchsäure mit der Alkoholkomponente Propan-1-ol die Verbindung **A**, *n*-Propyllactat. Ihre Molekülformel ermöglicht eine abschließende Überprüfung:



E ist ein ionisches Natriumcarboxylat; das Natrium ist nicht kovalent an das organische Gerüst gebunden.

G enthält eine Esterbindung zwischen den beiden Milchsäureeinheiten.

In der Aufgabe ist keine Stereochemie vorgegeben, daher lassen die SMILES die absoluten Konfigurationen offen. Unter üblichen achiralen Bedingungen ergibt die Bromierung von **C** racemisches **D**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Gasthermometer

Die Temperatur in einem größeren Raum soll mit einem Gasthermometer gemessen werden. Dazu wurde ein Glasrohr mit einem Innenvolumen von 80 cm^3 bei einer Temperatur von 20 °C und einem Druck von 101.325 kPa mit Stickstoff gefüllt. Anschließend wurde das Rohr langsam und gleichmäßig durch den gesamten Raum bewegt. Aufgrund der Wärmeausdehnung entweicht das Gas bei der höheren Temperatur aus dem Rohr und wird über einer Flüssigkeit aufgefangen, deren Dampfdruck vernachlässigbar ist. Das Gesamtvolumen des aus dem Rohr entwichenen Gases betrug bei einer Temperatur von 20 °C und einem Druck von 101.325 kPa 35 cm^3 .

Aufgaben:

6.1 Mit wie vielen Mol Stickstoff wurde das Glasrohr gefüllt?

6.2 Wie viele Mol Stickstoff entwichen bei der höheren Temperatur aus dem Rohr?

6.3 Berechnen Sie die mittlere Temperatur im untersuchten Raum unter der Annahme, dass die Wärmeausdehnung des Glasrohrs vernachlässigbar ist.

6.4 Ändert sich etwas, wenn anstelle von reinem Stickstoff ein Gemisch aus 50 Volumen-% Stickstoff und 50 Volumen-% Wasserstoff verwendet wird?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1** Zu Beginn: $3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Stickstoff, N_2 , $\text{N}\#\text{N}$.
- **6.2** Entwichener Stickstoff: $1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- **6.3** Die ermittelte Raumtemperatur beträgt ungefähr $521 \text{ K} = 248 \text{ °C}$.
- **6.4** Die ermittelte Temperatur und die Gesamtstoffmengen bleiben für ein ideales, nicht reagierendes Gemisch unverändert. Bei einem Gemisch, das gut durchmischt bleibt, tragen Stickstoff und Wasserstoff, H_2 , $[\text{H}]$, jeweils zu Beginn $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol}$ und zum entwichenen Gas $7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}$ bei.

Lösung

Die Gase werden als ideal betrachtet, und es wird angenommen, dass ihr Druck während der Ausdehnung gleich dem angegebenen Atmosphärendruck bleibt. Es gilt

$$pV = nRT, \quad R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

mit der Bezugstemperatur

$$T_0 = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

6.1

Das anfängliche Stickstoffvolumen beträgt

$$V_0 = 80 \text{ cm}^3 = 0.080 \text{ L}.$$

Daher gilt

$$n_0 = \frac{pV_0}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.080 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 3.3259 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Somit ergibt sich

$$\boxed{n_0 \approx 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

6.2

Das entwichene Gas wird bei derselben Bezugstemperatur und demselben Druck gemessen. Da der Dampfdruck der zum Auffangen verwendeten Flüssigkeit vernachlässigbar ist, ist keine Dampfdruckkorrektur erforderlich.

$$n_{\text{escaped}} = \frac{pV_{\text{escaped}}}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.035 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 1.4551 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Daraus folgt

$$\boxed{n_{\text{escaped}} \approx 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

6.3

Die im Rohr verbleibende Stoffmenge beträgt

$$n_{\text{remaining}} = n_0 - n_{\text{escaped}} = 1.8708 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Da sich beide gemessenen Volumina auf dieselbe Temperatur und denselben Druck beziehen, gilt

$$\frac{n_{\text{remaining}}}{n_0} = \frac{80 - 35}{80} = \frac{45}{80}.$$

Das Glasrohr behält sein Volumen von 80 cm^3 bei. Die Anwendung der idealen Gasgleichung auf den Anfangszustand und den erwärmten Zustand ergibt

$$pV_0 = n_0RT_0 = n_{\text{remaining}}RT.$$

Folglich gilt

$$T = T_0 \frac{n_0}{n_{\text{remaining}}} = 293.15 \text{ K} \times \frac{80}{45} = 521.16 \text{ K}.$$

Die Umrechnung in Grad Celsius ergibt

$$t = (521.16 - 273.15) ^\circ\text{C} = 248.01 ^\circ\text{C}.$$

Damit lautet das vorgesehene Messergebnis des Thermometers

$$\boxed{T \approx 521 \text{ K}, \quad t \approx 248 ^\circ\text{C}}.$$

6.4

Für ein ideales Gemisch aus Stickstoff, N_2 , $\text{N}\#\text{N}$, und Wasserstoff, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$, gilt

$$pV = (n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2})RT.$$

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck sind die Volumenanteile gleich den Stoffmengenanteilen. Das angegebene Gemisch hat daher die Stoffmengenanteile

$$x_{\text{N}_2} = x_{\text{H}_2} = 0.50.$$

Die ideale Gasgleichung hängt von der **Gesamtstoffmenge des Gases** ab, unabhängig von der Art seiner Moleküle. Somit bleiben die anfängliche Gesamtstoffmenge, die entwichene Gesamtstoffmenge und die ermittelte Temperatur unverändert.

Die Stoffmenge des Stickstoffs selbst halbiert sich. Unter der Annahme, dass das entweichende Gas dieselbe Zusammensetzung wie das gut durchmischte Gas im Rohr hat, gilt für jede Komponente

$$n_{i,0} = \frac{n_0}{2} \approx 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

und

$$n_{i,\text{escaped}} = \frac{n_{\text{escaped}}}{2} \approx 7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Bleiakkumulator

Die Dichte einer Schwefelsäurelösung in einem geladenen Bleiakkumulator soll $\rho = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$ betragen; dies entspricht einer Lösung mit einem Massenanteil von 36.87 % H_2SO_4 . In einem entladenen Bleiakkumulator soll sie den Wert von $\rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$ nicht unterschreiten; dies entspricht einer 14.35%igen Schwefelsäurelösung.

(Die Faraday-Konstante F beträgt 26.8 Ah mol^{-1} .)

Aufgaben:

7.1 Geben Sie die Gleichung der elektrochemischen Gesamtreaktion an, die im Bleiakkumulator beim Laden und Entladen abläuft.

7.2 Berechnen Sie die Massen an H_2O und H_2SO_4 , die gemäß der Gleichung in Nr. 1 verbraucht oder gebildet werden.

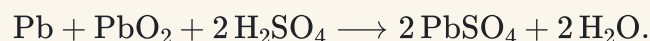
7.3 Berechnen Sie die Masse an H_2SO_4 , die einem Bleiakkumulator mit einer Kapazität von 120 Ah zugegeben werden muss, damit der Gehalt an H_2SO_4 innerhalb des in der Aufgabe angegebenen Bereichs liegt.

7.4 Berechnen Sie die Differenz der Volumina der Schwefelsäurelösungen in einem geladenen und einem entladenen Bleiakkumulator mit einer Kapazität von 120 Ah.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1** Entladen:



Beim Laden läuft die umgekehrte Reaktion ab.

- **7.2** Pro Reaktionsumsatz gemäß der angegebenen Gleichung, entsprechend 53.6 Ah, werden beim Entladen 196 g H_2SO_4 **verbraucht** und 36.0 g H_2O **gebildet**. Dies entspricht 3.66 bzw. 0.672 g Ah^{-1} . Für 120 Ah betragen diese Massen 439 g und 80.6 g. Beim Laden kehren sich Verbrauch und Bildung um.

- **7.3** Die erforderliche Mindestanfangsmasse an reiner H_2SO_4 beträgt

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 634 \text{ g},$$

enthalten in ungefähr 1.72 kg Elektrolyt im geladenen Zustand.

- **7.4**

$$V_{\text{charged}} - V_{\text{discharged}} = 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3 = 0.106 \text{ L}.$$

Das Elektrolytvolumen nimmt beim Entladen ab.

Lösung

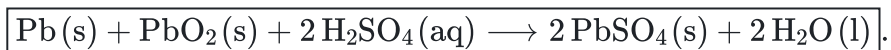
7.1

Beim Entladen wird metallisches Blei von der Oxidationsstufe 0 zur Oxidationsstufe +II oxidiert, während Blei in Blei(IV)-oxid von +IV zu +II reduziert wird. An beiden Elektroden bildet sich Blei(II)-sulfat.

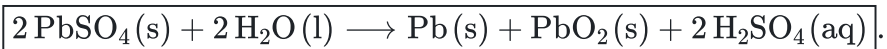
Die Teilreaktionen beim Entladen lauten:



Durch Addition ergibt sich die Gesamtreaktion beim Entladen:



Beim Laden treibt eine äußere Stromquelle die umgekehrte Reaktion an:



Die hier verwendeten molekularen und ionischen Spezies sind Schwefelsäure, OS(=O)(=O)O ; Wasser, O ; das Sulfat-Ion, $[\text{O-}] \text{S(=O)(=O)} [\text{O-}]$; und das Wasserstoff-Ion, $[\text{H+}]$. Das Wasserstoff-Ion in wässriger Lösung bezeichnet ein solvatisiertes Proton. Blei, Blei(IV)-oxid und Blei(II)-sulfat sind ausgedehnte feste Phasen; molekulare SMILES beschreiben ihre Kristallgitter nicht.

7.2

Verwendet werden die molaren Massen

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bei der Gesamtreaktion gemäß der angegebenen Gleichung fließen zwei Mol Elektronen durch den äußeren Stromkreis. Die entsprechende Ladung beträgt

$$Q_0 = (2 \text{ mol})(26.8 \text{ Ah mol}^{-1}) = 53.6 \text{ Ah}.$$

Bei diesem Reaktionsumsatz werden beim Entladen

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (2 \text{ mol})(98.0 \text{ g mol}^{-1}) = 196 \text{ g}$$

verbraucht und

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (2 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) = 36.0 \text{ g}$$

gebildet.

Somit wird pro Mol übertragener Elektronen ein Mol Säure verbraucht und ein Mol Wasser gebildet. Für eine Ladung Q gilt:

$$m_{\text{verbrauchte Säure}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{SO}_4), \quad m_{\text{gebildetes Wasser}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{O}).$$

Pro Amperestunde betragen diese Massen

$$\frac{98.0}{26.8} = 3.66 \text{ g Ah}^{-1}, \quad \frac{18.0}{26.8} = 0.672 \text{ g Ah}^{-1}.$$

Für die in den folgenden Teilaufgaben betrachtete Entladung um 120 Ah gilt:

$$n(e^-) = \frac{120 \text{ Ah}}{26.8 \text{ Ah mol}^{-1}} = 4.47761 \text{ mol}.$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} a \equiv m_{\text{verbrauchte Säure}} &= 4.47761(98.0) = 438.806 \text{ g}, \\ b \equiv m_{\text{gebildetes Wasser}} &= 4.47761(18.0) = 80.5970 \text{ g}. \end{aligned}$$

Beim Laden wird dieselbe Masse an Wasser verbraucht und dieselbe Masse an Säure zurückgebildet.

7.3

Sei m_c die Masse des Elektrolyten im geladenen Akkumulator. Die anfängliche Säuremasse beträgt

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687m_c.$$

Nach dem Entladen beträgt die Säuremasse $0.3687m_c - a$. Da Säure verbraucht und Wasser gebildet wird, ergibt sich für die Gesamtmasse des Elektrolyten

$$m_d = m_c - a + b = m_c - 358.209 \text{ g}.$$

Die Mindestanfangsmasse ergibt sich, wenn bei der Entladung um 120 Ah genau die zulässige untere Säurekonzentration erreicht wird:

$$\frac{0.3687m_c - a}{m_c - a + b} = 0.1435.$$

Durch Umstellen erhält man:

$$m_c = \frac{a - 0.1435(a - b)}{0.3687 - 0.1435} = \frac{438.806 - 0.1435(358.209)}{0.2252} = 1720.26 \text{ g}.$$

Die erforderliche Anfangsmasse an reiner Schwefelsäure beträgt daher

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687(1720.26) = 634.261 \text{ g},$$

also

$$\boxed{m_{\text{acid},c} = 634 \text{ g}}.$$

Zur Kontrolle: Nach dem Entladen enthält der Elektrolyt

$$634.261 - 438.806 = 195.455 \text{ g}$$

Säure in 1362.05 g Lösung, woraus sich ergibt:

$$\frac{195.455}{1362.05} \times 100\% = 14.35\%.$$

7.4

Mit den angegebenen Dichten und unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen bis zur abschließenden Subtraktion ergibt sich:

$$V_c = \frac{m_c}{\rho_c} = \frac{1720.26 \text{ g}}{1.28 \text{ g cm}^{-3}} = 1343.95 \text{ cm}^3.$$

Die Elektrolytmasse im entladenen Zustand beträgt

$$m_d = 1720.26 - 438.806 + 80.5970 = 1362.05 \text{ g},$$

sodass das Volumen beträgt:

$$V_d = \frac{m_d}{\rho_d} = \frac{1362.05 \text{ g}}{1.10 \text{ g cm}^{-3}} = 1238.23 \text{ cm}^3.$$

Damit folgt:

$$V_c - V_d = 105.725 \text{ cm}^3 \approx 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.