# 5e Internationale Chemieolympiade, Sofia 1973, Bulgarije

## Theorie

### Opgave 1

Bij nitreren van een hydroxyderivaat van benzeen ontstaat een verbinding met 49,0 massa-% zuurstof. Voor een volledige elektrolytische reductie van 0,458 g van deze verbinding is
4350 C lading nodig bij een rendement van 80 %.

##### Vraag

Bepaal de molecuul- en de structuurformule van de verbinding als gegeven is dat het product van de elektrochemische reductie een aromatisch hydroxyaminoderivaat is.

*F* (constante van Faraday) = 96500 C.

### Opgave 2

In een vat met een volume van 1 L zit bij een temperatuur van 406,5 K en een druk van 101325 Pa een mengsel van een gasvormige koolwaterstof en zuurstof. In het mengsel zit tweemaal zoveel zuurstof als nodig is voor reactie met de koolwaterstof. Na verbranding van de koolwaterstof is de druk in het vat (bij dezelfde temperatuur) toegenomen met 5 %.

##### Vraag

1. Geef de verhoudingsformule van de koolwaterstof in het mengsel, als gegeven is dat bij de verbranding 0,162 g water gevormd is.

### Opgave 3

Gelijke volumes (10 mL) 0,01 M oplossingen van CH3COOH en HClO worden gemengd en vervolgens verdund tot 100 mL. De zuurconstante van CH3COOH is 1,8⋅10−5 en die van HClO is 3,7⋅10−8.

##### Vragen

Bereken:

1. de ionisatiegraad van elk zuur in de oplossing
2. de ionisatiegraad van HClO als de verdunde oplossing geen CH3COOH zou bevatten
3. de pH van de oplossing met zowel CH3COOH als HClO.

### Opgave 4

Bij menging van twee onbekende stoffen in stoichiometrische verhouding wordt 1,25 g neerslag gevormd dat een zout bevat met een tweewaardig metaal M. Bij verhitting tot 1100 °C ontleedt het neerslag in 0,70 g vast metaaloxide en een ander, gasvormig, oxide. Na indampen van het filtraat blijft een droog residu achter met een massa van 2,0 g dat bij thermische ontleding bij 215 °C twee producten oplevert: een gasvormig oxide en 0,90 g waterdamp. Het gasmengsel heeft bij STP een totaalvolume van 1,68 L.

##### Vraag

1. Bepaal de onbekende verbindingen en geef voor de genoemde reacties de reactievergelijkingen.

### Opgave 5

Gebruik je kennis omtrent de eigenschappen van benzeen en zijn derivaten om de reactievergelijkingen te kunnen geven van reacties waarbij de ethylester van benzeen alsmede de *o*-, *m*- en *p*-aminobenzeencarbonzuren op de kortst mogelijke manier kunnen worden bereid.

### Opgave 6

Een gasmengsel van twee opeenvolgende koolwaterstoffen uit dezelfde homologe reeks heeft een 14,4 × zo grote dichtheid als waterstof. 16,8 L van dit mengsel wordt gehydreerd en men verkrijgt 350 g oplossing als de hydreringsproducten worden geabsorbeerd in water. 10 g van deze oplossing wordt verhit in aanwezigheid van zilver(I)oxide, bereid uit 70 cm3 1 M zilver(I)nitraatoplossing. Niet gereageerd Ag2O wordt opgelost in verdunde ammonia en het overgebleven neerslag wordt gefiltreerd. Het filtraat wordt aangezuurd met salpeterzuur en na toevoeging van een overmaat natriumbromide ontstaat 9,4 g neerslag.

Als het mengsel van de koolwaterstoffen die geen reactie gaven wordt gemengd met 50 % overmaat waterstof en geleid over een verhitte Pt-katalysator, neemt het uiteindelijke volume af tot 11,2 L. De gasvolumes worden gemeten bij STP.

##### Vragen

1. Welke koolwaterstoffen zaten er in het beginmengsel?
2. Geef de reactievergelijkingen van bovenvermelde reacties.
3. Bereken de samenstelling van het beginmengsel in volume-%.
4. Hoeveel % van elke koolwaterstof werd gehydreerd?

## Uitwerkingen theorie

### Opgave 1

1. formule verbinding: C6HxOyNz

De verbinding is een hydroxynitroderivaat van benzeen:

C6H6−(y−2z)−z(OH)y−2z(NO2)z

1. vergelijking van de reductie:

R−NO2 + 6 H → R−NH2 + 2 H2O

Combineren massa verbinding:

*E* =  (1)

Hoeveelheid lading vereist voor elektrochemische reductie:

*Q* = 4350 C × 0,8 = 3480 C

Combineren massa verbinding:

*E* =  = 12,7

Met betrekking tot (1): *M*verbinding = 76,2 *z* (2)

1. % O = 

49 =  ⇒ *M*verbinding = 32,7 *y* (3)

c) *M*verbinding = 6 *M*(C) +*x M*(H) + *y* *M*(O) = *z M*(N)

*M*verbinding = 6 × 12 + *x* + 16 *y* + 14 *z*

Beschouw de algemene formule van het onbekende hydroxyderivaat van benzeen:

*x* = 6 − (*y* − 2*z*) − *z* + *y* − 2 *z*

*x* = 6 − *z* (4)

Dan: *M*verbinding = 72 + 6 − *z* + 16 *y* + 14 *z*

*M*verbinding = 78 + 16 *y* + 13 *z* (5)

Oplossen van (2), (3), (4) en (5) levert:

*M*verbinding = 229 g mol−1

*x* = 3; *y* = 7; *z* = 3

De molecuulformule van de verbinding is: C6H3O7N3 of C6H2(OH)(NO2)3

De verbinding is 2,4,6-trinitrofenol

### Opgave 2

Hoeveelheden reactanten en producten:

vergelijking: CxYy + (x + y/4) O2 → x CO2 + y/2 H2O

*n*(H2O) =  = 0,009 mol

*n*(CxHy) =  = 0,018/*y* mol (1)

*n*(O2) = (*x + y*/4) ×  =  × 0,018 mol (2)

*n*(CO2) = *x* ×  =  ⋅ 0,018 mol (3)

Voor reactie:

*n*(mengsel) =  = 0,03 mol

*n*(CxHy) + 2 *n*(O2) = 0,03 mol 9$)

Na reactie: *p* = 101,325 kPa × 1,05 = 106,4 kPa

*n*(mengsel) =  = 0,0315 mol

*n*(CO2) + *n*(O2) + *n*(H2O) = 0,0315 mol

*n*(CO2) + *n*(O2) = 0,0225 mol (5)

Als (1), (2) en (3) worden gesubstitueerd in (4) en (5) verkrijgt men een vergelijking van twee onbekenden. Deze levert bij oplossen x = 3 en y = 6

De verhoudingsformule van de onbekende koolwaterstof is C3H6

### Opgave 3

CH3COOH: *K*1, 1, *c*1; HClO:*K*2, 2, *c*2; *c*1 = *c*2 = 1⋅10−3 mol L−1

1. *K*1 =  (1)

*K*2=  (2)

*K*1 >> *K*2, dus ook 1 >> 2 en 1 + 2 ≈ 1

*K*1(1 − 1) = 

 + *K*1 1 − *K*1 = 0; 1 = 0,125

Als (2) wordt gedeeld door (1)



Na substitutie van 1: 2 = 2,94⋅10−4

2. 

2 << 1; *K*2 = ; 2 = 6,08⋅10−3

3. [H3O+] = 1*c* + 2*c* = (1 + 2)*c* = (0,125 + 2,94⋅10−4)⋅10−3 ≈ 1,25⋅10−4 mol L−1

pH = 3,9

### Opgave 4

1. droog residu: 2,0 g

H2O: 0,90 g d.w.z. 0,05 mol

oxide AxOy : 1,1 g

*n*(mengsel) =  = 0,075 mol

*n*(AxOy) = *n*(mengsel) − *n*(H2O) = 0,025 mol

*M*(AxOy) =  = 44 

Oplossing: 1. *y* = 1 en *x* ⋅ *M*(A) = 28  ⇒ *x* = 2; A = N ⇒ AxOy = N2O

1. *y* = 2 en *x* ⋅ *M*(A) = 12  ⇒ *x* = 1; A = C ⇒ AxOy = CO2

Omdat *n*(AxOy) : *n*(H2O) = 1 : 2 en *M*(droog residu) =  = 80 

is alleen de eerste oplossing juist:

NH4NO3 → N2O + 2 H2O

1. De neerslagreactie kan beschreven worden door de volgende vergelijking:

M(NO3)2 + (NH4)2B → MB + 2 NH4NO3

*M*(MB) = 100 ; *M*(MO) = 56 

*M*(M) = *M*(MO) − *M*(O) = 56 − 16 = 40 

M = Ca

* de ontledingstemperatuur van het neerslag: 1100 °C
* het product van de thermische ontleding: CaO
* molaire massa van het neerslag: 100 

conclusie: het neerslag is CaCO3

1. Reactie:

Ca(NO3)2 + (NH4)2CO3 → CaCO3 + 2 NH4NO3

### Opgave 5

1. Synthese van de ethylester van benzeencarbonzuur:



1. Synthese van *o*- en *p*-aminobenzeencarbonzuren:



1. synthese van *m*-aminobenzeencarbonzuur:



### Opgave 6

1. *M*r = 2 × 14,4 = 28,8

Bij beschouwing van de reactiviteit van de koolwaterstoffen en de waarde van *M*r kan het mengsel alleen maar bestaan uit CH≡CH (*M*r = 26) en CH3−CH≡CH (*M*r = 40)

2.

1. CH≡CH + H2O → CH3CHO
2. CH3−CH≡CH + H2O → CH3COCH3
3. 2 AgNO3 + 2 NH3 + 2 H2O → Ag2O + 2 NH4NO3
4. CH3CHO + Ag2O → CH3COOH + 2 Ag
5. Ag2O + 4 NH3 + H2O → 2 [Ag(NH3)2]OH
6. CH3COOH + NH3 → CH3COONH4
7. [Ag(NH3)2]OH + 3 HNO3→ AgNO3 + 2 NH4NO3 + H2O
8. CH3COONH4 + HNO3 → NH4NO3 + CH3COOH
9. NH3 + HNO3 → NH4NO3
10. AgNO3 + NaBr → AgBr + NaNO3
11. CH≡CH + 2 H2 → CH3−CH2−CH3

3. Volgens (11) en (12) en gezien de overmaat waterstof, zijn de hoeveelheden stof voor de katalytische hydrogenering:

*n*(mengsel) = 11,2/2 = 5,6 dm3, d.w.z. 0,25 mol

26 *x* + 40 × (0,25 − *x*) = 28,8 × 0,25 ⇒ *x* = 0,2

*n*(C2H2) = 0,2 mol en *n*(C3H4) = 0,05 mol

Voor hydrering:

*n*(mengsel) =  = 0,75 mol

*n*(AgNO3) = *cV* = 1 mol L−1 × 0,07 L = 0,07 mol

Volgens (3):

*n*(Ag2O) = 0,035 mol

*n*(AgBr) =  = 0,05 mol

Volgens (10), (7) en (5)

niet gereageerd: *n*(Ag2O) = 0,025 mol

gereageerd: *n*(Ag2O) = 0,035 − 0,025 = 0,01 mol

Door verdunnen zijn de gereageerde hoeveelheden *n*(CH3CHO) = *n*(C2H2) = 0,35 mol

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| in mol | hydrering | hydrogenering | totaal |
| C2H2 | 0,35 | 0,20 | 0,55 |
| C3H4 | 0,15 | 0,05 | 0,20 |
|  |  | som =  | 0,75 |

C2H2:  = 73,33 vol-%

C3H4:  = 26,67 vol-%

4. C2H2:  = 63,64 vol-%

C3H4:  = 75,0 vol-%

## Practicum

### Opgave 7

In twaalf genummerde reageerbuizen zitten de volgende zoutoplossingen:

AgNO3, BaCl2, (NH4)2CO3, NaCl, KI, ZnCl2, NH4Cl, Pb(NO3)2, Al(NO3)3, CrCl3, Cr(NO3)3, Hg(NO3)2.

De nummering van de reageerbuizen stemt niet overeen met de gegeven volgorde. Ga met zo min mogelijk handelingen na welk zout in welke reageerbuis zit. Geef elk zout het juiste buisnummer. Geef de bijbehorende reactievergelijkingen.

### Opgave 8

Zes reageerbuizen bevatten de volgende verbindingen:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Na2CO3 | of | NaHCO3 | NiCl2 | of | CuCl2 |
| AgNO3 | of | Pb(NO3)2 | ZnCl2 | of | Al(NO3)3 |
| ZnSO4 | of  | KI | NH4NO3 | of  | Ba(NO3)2 |

De nummering van de buizen komt niet overeen met de gegeven volgorde van de verbindingen. Ga met de beschikbare reagentia na welk zout in elke reageerbuis zit. Geef de bijbehorende reactievergelijkingen.

### Opgave 9

Er zijn drie genummerde reageerbuizen (1, 2 en 3). Ga met de beschikbare reagentia na wat er in elke reageerbuis zit en geef bij elk nummer de juiste formule van de verbinding. Geef de bijbehorende reactievergelijkingen.