

5^e 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 CH_3COOH en HClO worden gemengd en vervolgens verdund tot 100 mL. De zuurconstante van CH_3COOH is $1,8 \cdot 10^{-5}$ en die van HClO is $3,7 \cdot 10^{-8}$.

Vragen

Bereken:

1. de ionisatiegraad van elk zuur in de oplossing
2. de ionisatiegraad van HClO als de verdunde oplossing geen CH_3COOH zou bevatten
3. de pH van de oplossing met zowel CH_3COOH 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*-aminobenzeencarbonsuren op de kortst mogelijke manier kunnen worden bereid.

Opgave 6

Een gasmengsel van twee opeenvolgende koolwaterstoffen uit dezelfde homologe reeks heeft een $14,4 \times$ zo grote dichtheid als waterstof. 16,8 L van dit mengsel wordt gehydriseerd 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 cm^3 1 M zilver(I)nitraatoplossing. Niet gereageerd Ag_2O 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

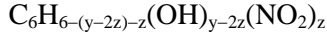
1. Welke koolwaterstoffen zaten er in het beginmengsel?
2. Geef de reactievergelijkingen van bovenvermelde reacties.
3. Bereken de samenstelling van het beginmengsel in volume-%.
4. Hoeveel % van elke koolwaterstof werd gehydreerd?

Uitwerkingen theorie

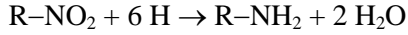
Opgave 1

a) formule verbinding: $C_6H_xO_yN_z$

De verbinding is een hydroxynitroderivaat van benzeen:



b) vergelijking van de reductie:



Combineren massa verbinding:

$$E = \frac{M_{\text{verbinding}}}{6z} \quad (1)$$

Hoeveelheid lading vereist voor elektrochemische reductie:

$$Q = 4350 \text{ C} \times 0,8 = 3480 \text{ C}$$

Combineren massa verbinding:

$$E = \frac{m}{\frac{3480}{F}} = 0,458 \times \frac{96500 \text{ C}}{3480 \text{ C}} = 12,7$$

Met betrekking tot (1): $M_{\text{verbinding}} = 76,2 z$ (2)

c) $\% O = \frac{y \cdot M(O) \cdot 100}{M_{\text{verbinding}}}$

$$49 = \frac{y \cdot 16 \cdot 100}{M_{\text{verbinding}}} \Rightarrow M_{\text{verbinding}} = 32,7 y$$
 (3)

c) $M_{\text{verbinding}} = 6 M(C) + x M(H) + y M(O) = z M(N)$

$$M_{\text{verbinding}} = 6 \times 12 + x + 16 y + 14 z$$

Beschouw de algemene formule van het onbekende hydroxyderivaat van benzeen:

$$x = 6 - (y - 2z) - z + y - 2 z$$

$$x = 6 - z$$
 (4)

Dan: $M_{\text{verbinding}} = 72 + 6 - z + 16 y + 14 z$

$$M_{\text{verbinding}} = 78 + 16 y + 13 z$$
 (5)

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

$$M_{\text{verbinding}} = 229 \text{ g mol}^{-1}$$

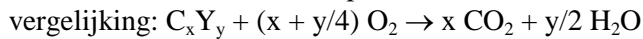
$$x = 3; y = 7; z = 3$$

De molecuulformule van de verbinding is: $C_6H_3O_7N_3$ of $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

De verbinding is 2,4,6-trinitrofenol

Opgave 2

Hoeveelheden reactanten en producten:



$$n(H_2O) = \frac{0,162 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0,009 \text{ mol}$$

$$n(C_xH_y) = \frac{0,009 \text{ mol}}{y/2} = 0,018/y \text{ mol}$$
 (1)

$$n(O_2) = (x + y/4) \times \frac{0,009 \text{ mol}}{y/2} = \frac{x + y/4}{y} \times 0,018 \text{ mol}$$
 (2)

$$n(CO_2) = x \times \frac{0,009 \text{ mol}}{y/2} = \frac{x}{y} \cdot 0,018 \text{ mol}$$
 (3)

Voor reactie:

$$n(\text{mengsel}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101,325 \times 1}{8,314 \times 406,5} = 0,03 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_x\text{H}_y) + 2 n(\text{O}_2) = 0,03 \text{ mol} \quad 9\text{\$})$$

Na reactie: $p = 101,325 \text{ kPa} \times 1,05 = 106,4 \text{ kPa}$

$$n(\text{mengsel}) = \frac{pV}{RT} = \frac{106,4 \times 1}{8,314 \times 406,5} = 0,0315 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) + n(\text{O}_2) + n(\text{H}_2\text{O}) = 0,0315 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) + n(\text{O}_2) = 0,0225 \text{ mol} \quad (5)$$

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 C_3H_6

Opgave 3

CH_3COOH : K_1 , α_1 , c_1 ; HClO : K_2 , α_2 , c_2 ; $c_1 = c_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

$$1. K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)c \cdot \alpha_1 c}{(1 - \alpha_1)c} = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) \cdot \alpha_1 c}{(1 - \alpha_1)} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) \cdot \alpha_2 c}{(1 - \alpha_2)} \quad (2)$$

$K_1 \gg K_2$, dus ook $\alpha_1 \gg \alpha_2$ en $\alpha_1 + \alpha_2 \approx \alpha_1$

$$K_1(1 - \alpha_1) = \alpha_1^2 c$$

$$c\alpha_1^2 + K_1\alpha_1 - K_1 = 0; \alpha_1 = 0,125$$

Als (2) wordt gedeeld door (1)

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{(1 - \alpha_1)\alpha_2}{(1 - \alpha_2)\alpha_1}$$

Na substitutie van α_1 : $\alpha_2 = 2,94 \cdot 10^{-4}$

$$2. K_2 = \frac{\alpha_2^2 c}{1 - \alpha_2}$$

$$\alpha_2 \ll 1; K_2 = \alpha_2^2 c; \alpha_2 = 6,08 \cdot 10^{-3}$$

$$3. [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha_1 c + \alpha_2 c = (\alpha_1 + \alpha_2)c = (0,125 + 2,94 \cdot 10^{-4}) \cdot 10^{-3} \approx 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

pH = 3,9

Opgave 4

a) droog residu: 2,0 g

H_2O : 0,90 g d.w.z. 0,05 mol

oxide A_xO_y : 1,1 g

$$n(\text{mengsel}) = \frac{1,68 \text{ L}}{22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} = 0,075 \text{ mol}$$

$$n(\text{A}_x\text{O}_y) = n(\text{mengsel}) - n(\text{H}_2\text{O}) = 0,025 \text{ mol}$$

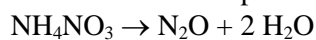
$$M(\text{A}_x\text{O}_y) = \frac{m}{n} = \frac{1,1 \text{ g}}{0,025 \text{ mol}} = 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Oplossing: 1. } y = 1 \text{ en } x \cdot M(\text{A}) = 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \Rightarrow x = 2; \text{ A} = \text{N} \Rightarrow \text{A}_x\text{O}_y = \text{N}_2\text{O}$$

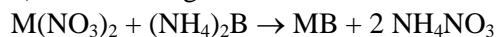
$$2. y = 2 \text{ en } x \cdot M(\text{A}) = 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \Rightarrow x = 1; \text{ A} = \text{C} \Rightarrow \text{A}_x\text{O}_y = \text{CO}_2$$

$$\text{Omdat } n(\text{A}_x\text{O}_y) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2 \text{ en } M(\text{droog residu}) = \frac{2,0 \text{ g}}{0,025 \text{ mol}} = 80 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

is alleen de eerste oplossing juist:



b) De neerslagreactie kan beschreven worden door de volgende vergelijking:



$$M(\text{MB}) = 100 \frac{\text{g}}{\text{mol}}; M(\text{MO}) = 56 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

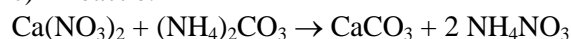
$$M(\text{M}) = M(\text{MO}) - M(\text{O}) = 56 - 16 = 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

M = Ca

- de ontledingstemperatuur van het neerslag: 1100 °C
- het product van de thermische ontleding: CaO
- molaire massa van het neerslag: 100 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

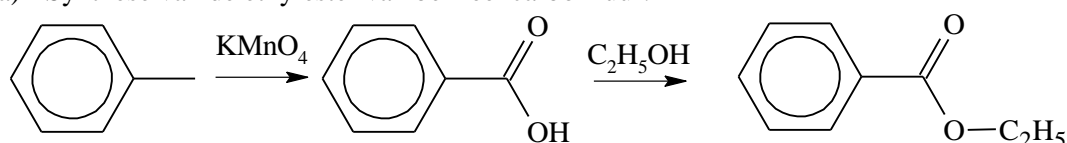
conclusie: het neerslag is CaCO₃

c) Reactie:

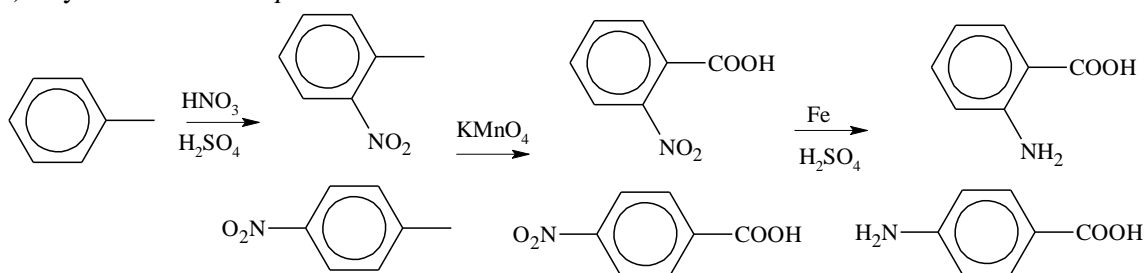


Opgave 5

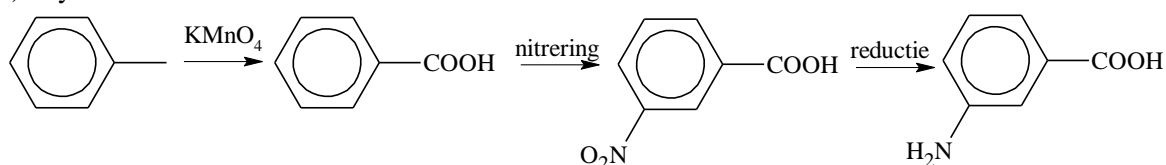
a) Synthese van de ethylester van benzeencarbonzuur:



b) Synthese van *o*- en *p*-aminobenzeencarbonzuren:



c) synthese van *m*-aminobenzeencarbonzuur:



Opgave 6

1. $M_r = 2 \times 14,4 = 28,8$

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:

$$n(\text{mengsel}) = 11,2/2 = 5,6 \text{ dm}^3, \text{ d.w.z. } 0,25 \text{ mol}$$

$$26x + 40 \times (0,25 - x) = 28,8 \times 0,25 \Rightarrow x = 0,2$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,2 \text{ mol en } n(\text{C}_3\text{H}_4) = 0,05 \text{ mol}$$

Voor hydrering:

$$n(\text{mengsel}) = \frac{16,8 \text{ dm}^3}{22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0,75 \text{ mol}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = cV = 1 \text{ mol L}^{-1} \times 0,07 \text{ L} = 0,07 \text{ mol}$$

Volgens (3):

$$n(\text{Ag}_2\text{O}) = 0,035 \text{ mol}$$

$$n(\text{AgBr}) = \frac{9,4 \text{ g}}{188 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,05 \text{ mol}$$

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

$$\text{niet gereageerd: } n(\text{Ag}_2\text{O}) = 0,025 \text{ mol}$$

$$\text{gereageerd: } n(\text{Ag}_2\text{O}) = 0,035 - 0,025 = 0,01 \text{ mol}$$

Door verdunnen zijn de gereageerde hoeveelheden $n(\text{CH}_3\text{CHO}) = n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,35 \text{ mol}$

in mol	hydrering	hydrogenering	totaal
C_2H_2	0,35	0,20	0,55
C_3H_4	0,15	0,05	0,20
		som =	0,75

$$\text{C}_2\text{H}_2: \frac{0,55}{0,75} \cdot 100 = 73,33 \text{ vol-\%}$$

$$\text{C}_3\text{H}_4: \frac{0,20}{0,75} \cdot 100 = 26,67 \text{ vol-\%}$$

$$4. \text{C}_2\text{H}_2: \frac{0,35}{0,55} \cdot 100 = 63,64 \text{ vol-\%}$$

$$\text{C}_3\text{H}_4: \frac{0,15}{0,20} \cdot 100 = 75,0 \text{ vol-\%}$$

Practicum

Opgave 7

In twaalf genummerde reageerbuisen zitten de volgende zoutoplossingen:

AgNO_3 , BaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaCl , KI , ZnCl_2 , NH_4Cl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, CrCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

De nummering van de reageerbuisen 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 reageerbuisen bevatten de volgende verbindingen:

Na_2CO_3	of	NaHCO_3	NiCl_2	of	CuCl_2
AgNO_3	of	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	ZnCl_2	of	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
ZnSO_4	of	KI	NH_4NO_3	of	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

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 reageerbuisen (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.