

## 6<sup>e</sup> Internationale Chemieolympiade, Boekarest, 1974, Roemenië

### Theorie

#### Opgave 1

Het stroomcircuit voor de elektrochemische ontleding van water bevat een voltmeter, platina elektrodes en een batterij met 10 galvanische cellen in serie, elk met een klemspanning van 1,5 V en een interne weerstand van 0,4 Ω. De weerstand van de voltmeter is 0,5 Ω en de polarisatiespanning van de batterij is 1,5 V. Er loopt een stroom door de elektrolyt gedurende 8 uur, 56 minuten en 7 seconden. Het op deze manier gevormde waterstof wordt gebruikt voor de synthese van een andere stof. Hierbij ontstaat een gasvormige stof **A** die door een elektrochemische oxidatie via een oxide wordt omgezet in stof **B**.

Met stof **B** kan stof **C** gemaakt worden, die na reductie met waterstof stof **D** oplevert. Stof **D** reageert bij 180 °C met gec. zwavelzuur tot sulfanilzuur. Via diazotering en vervolgens koppeling met *p-N,N*-dimethylaniline ontstaat methyloranje, een azokleurstof.

#### Vragen

1. Geef de reactievergelijkingen van alle vermelde reacties.
2. Bereken de massa van product **D**.
3. Geef de juiste chemische naam van de indicator methyloranje. Geef met structuurformules aan welke veranderingen er optreden, afhankelijk van de concentratie  $\text{H}_3\text{O}^+$  in de oplossing. rel. atoommassa's

N = 14

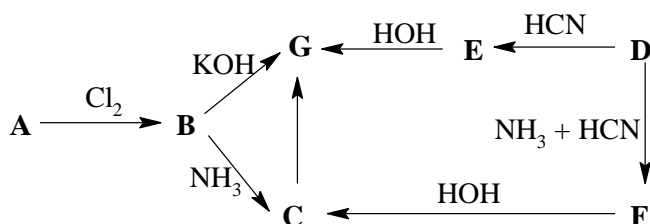
O = 16

C = 12

H = 1

#### Opgave 2

Stof **G** kan op verschillende manieren bereid worden volgens bijgaand schema.



Verbinding **A** bevat 48,60 massa% koolstof, 8,10 % waterstof en 43,30 % zuurstof. Deze reageert met vers bereid zilver(I)oxide tot een onoplosbaar zout. 1,81 g van dit zilver(I)zout wordt gevormd uit 0,74 g **A**.

Verbinding **D** bevat 54,54 % koolstof, 9,09 % waterstof en 36,37 % zuurstof. Het reageert met  $\text{NaHSO}_3$  tot een verbinding met 21,6 % zwavel.

#### Vragen

1. Geef de molecuul- en de structuurformules van stoffen **A** en **D**.
2. Geef de structuurformules van de stoffen **B**, **C**, **E**, **F** en **G**.
3. Deel de reacties in het schema aangegeven met pijlen in naar type en bespreek reacties **B** → **G** en **D** → **E** gedetailleerd.
4. Geef structuurformules van mogelijke isomeren van **G** en geef aan om welk type isomerie het gaat.

rel atoommassa's

C = 12

H = 1

O = 16

Ag = 108

Na = 23

S = 32

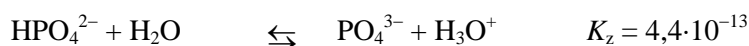
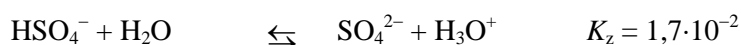
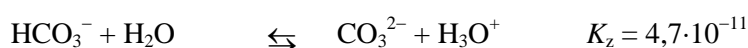
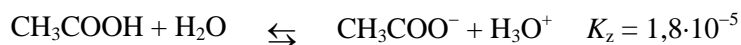
#### Opgave 3

De volgende 0,2 M oplossingen staan tot je beschikking.

**A** HCl    **B** HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>    **C** CH<sub>3</sub>COOH    **D** NaOH  
**E** CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>    **F** CH<sub>3</sub>COONa    **G** HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>    **H** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Vragen

1. Bereken de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> concentratie in oplossing **G**.
2. Bereken de pH in oplossing **A**.
3. Geef de vergelijking voor de reactie tussen stoffen **B** en **E** en geef daarin de geconjugeerde zuur-baseparen aan.
4. Vergelijk de zuur-base-eigenschappen van stoffen **A**, **B** en **C** en ga na welke stof het meest basisch is. Motiveer je keuze.
5. Geef de vergelijking van de reactie tussen stoffen **B** en **G** en leg de verschuiving van het evenwicht uit.
6. Geef de vergelijking van de reactie tussen stoffen **C** en **E** en leg de verschuiving van het evenwicht uit.
7. Bereken hoeveel L **D**-oplossing nodig is om 20,0 cm<sup>3</sup> **H**-oplossing te neutraliseren.
8. Hoeveel L HCl(g) zou je hebben bij 202,65 kPa en 37 °C als alle HCl in 1 L **A**-oplossing in gastoestand zou overgaan?



rel atoommassa's

Na = 23

S = 32

O = 16

### Opgave 4

Een mengsel bevat twee organische verbindingen, **A** en **B**. In beide moleculen zit zuurstof en ze kunnen in willekeurige verhouding gemengd worden. Oxidatie van dit mengsel levert slechts een stof **C** die reageert met NaHSO<sub>3</sub>. De verhouding tussen de molaire massa van de stof die gevormd wordt bij de reactie met NaHSO<sub>3</sub> en die van stof **C** is 2,7931.

Het mengsel met **A** en **B** wordt in een eudiometer verbrand met een stoichiometrische hoeveelheid lucht (20 vol% O<sub>2</sub> en 80 vol% N<sub>2</sub>) en levert een gasmengsel met een totaalvolume bij STP van 5,432 dm<sup>3</sup>. Nadat het gasmengsel door een Ba(OH)<sub>2</sub>-oplossing is geleid, is het volume ervan afgenomen met 15,46 %.

### Vragen

1. Geef de structuurformules van **A** en **B**.
2. Bereken de molverhouding van de stoffen **A** en **B** in het mengsel.

C = 12

O = 16

S = 32

Na = 23

### Opgave 5

Een mengsel van twee metalen in verschillende groepen van het P.S. reageert bij verhitting met 56 cm<sup>3</sup> waterstof (bij STP) en geeft daarbij twee ionaire verbindingen. Deze verbindingen laat men reageren met 270 mg water. Hierbij wordt een basische oplossing gevormd met 30 massa-% hydroxiden en tegelijkertijd ontstaat er een hoeveelheid neerslag met een massa gelijk aan

59,05 % van de totale bij de reactie gevormde productmassa. Na filtratie neemt bij verhitten van het neerslag de massa met 27 mg af.

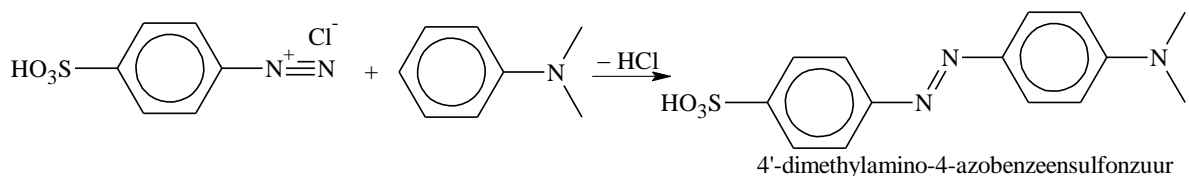
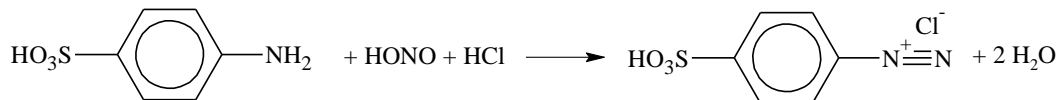
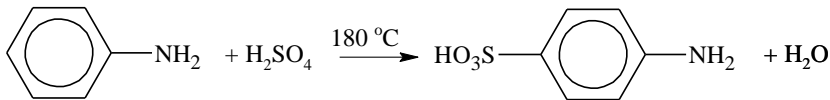
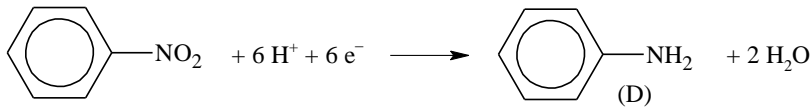
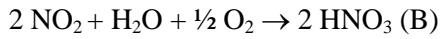
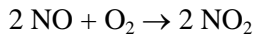
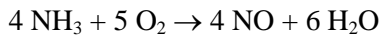
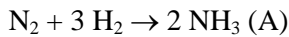
Als men een stoichiometrische hoeveelheid ammoniumcarbonaat toevoegt aan de basische oplossing, ontstaat een slecht oplosbaar neerslag en tegelijkertijd komt er ammonia vrij en de hoeveelheid hydroxiden in de oplossing neemt af tot 16,81 %.

1. Ga met bovenstaande gegevens na welke twee metalen in het beginmengsel zitten? En hoeveel g van beide metalen?



## Uitwerkingen theorie

### Opgave 1



$$2. \quad m = \frac{M}{F \cdot z} \cdot I \cdot t; \quad F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

$$I = \frac{b \cdot E_b - E_p}{R_v + b \cdot R_i} = \frac{10 \times 1,5 - 1,5}{0,5 + 10 \times 0,4} = 3 \text{ A}$$

$b$  = aantal batterijen;

$E_b$  = voltage van een batterij

$E_p$  = polarisatiespanning

$R_v$  = weerstand voltmeter

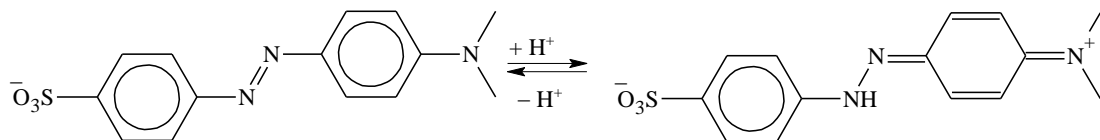
$R_i$  = interne weerstand batterij

$$m(\text{H}_2) = \frac{1 \text{ g mol}^{-1}}{96500 \text{ C mol}^{-1}} \times 3 \text{ A} \times 32167 \text{ s} = 1 \text{ g}$$

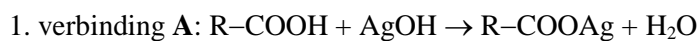
Uit de vergelijkingen volgt:  $1 \text{ g H}_2 \hat{=} 0,5 \text{ mol H}_2 \hat{=} 1/3 \text{ mol NH}_3 \hat{=} 1/3 \text{ mol HNO}_3 \hat{=} 1/3 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \hat{=} 1/3 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \text{ (D)}$

Massa van het product D: 31 g

3.



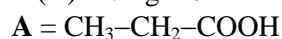
### Opgave 2



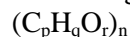
$$x : y : z = \frac{48,60}{12} : \frac{8,10}{1} : \frac{43,30}{16} = 1 : 2 : 0,67$$

Als  $n = 3$  dan is de formule van **A**:  $C_3H_6O_2$

$$M(\mathbf{A}) = 74 \text{ g mol}^{-1}$$



verbinding **D**:



$$p : q : r = \frac{54,54}{12} : \frac{9,09}{1} : \frac{36,37}{16} = 1 : 2 : 0,5$$

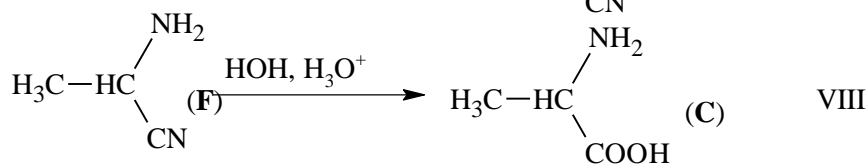
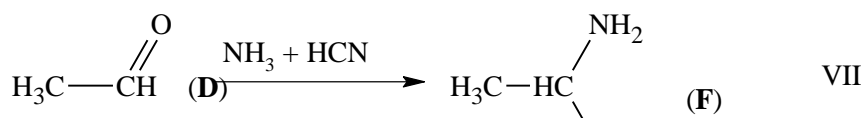
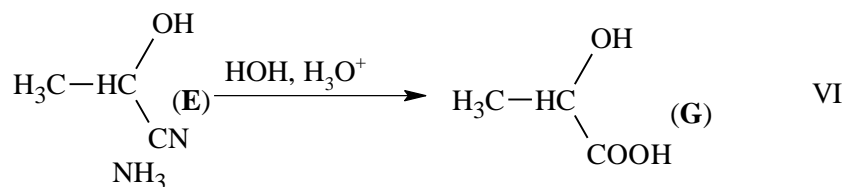
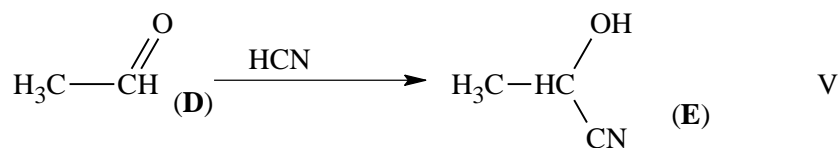
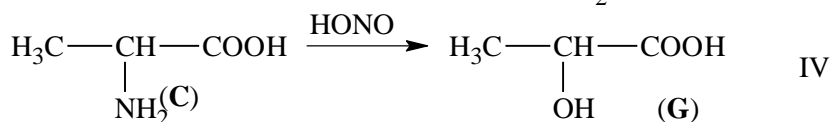
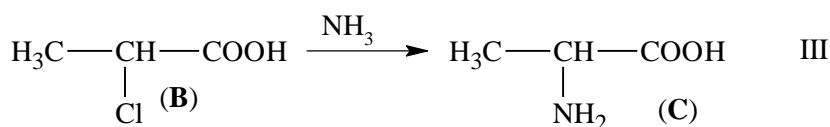
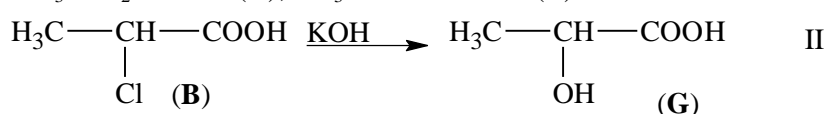
Als  $n = 2$  dan is de formule van **D**  $C_2H_4O$

$$M(\mathbf{D}) = 44 \text{ g mol}^{-1}$$



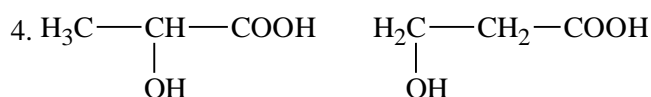
Reactie:  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ ; het reactieproduct bevat 21,6 % zwavel.

2.  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---COOH}$  (**A**);  $\text{CH}_3\text{---CHCl---COOH}$  (**B**)

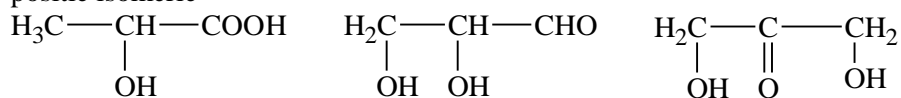


3.

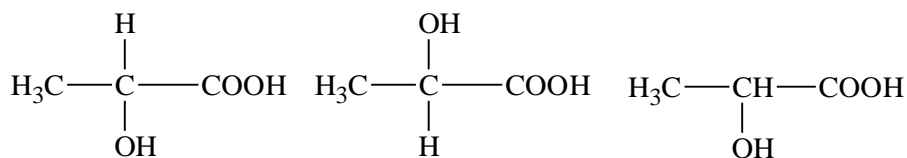
- I - substitutiereactie
- II - nucleofiele substitutiereactie
- III - nucleofiele substitutiereactie
- IV - substitutiereactie
- V - nucleofiele additiereactie
- VI - additiereactie, hydrolyse
- VII - additiereactie
- VIII - additiereactie, hydrolyse



positie isomerie



structuurisomerie



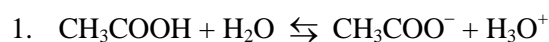
$d(+)$

$l(-)$

racemisch mengsel

stereoisomerie (optische isomerie)

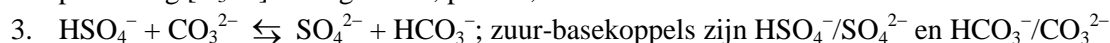
### Opgave 3



$$K_z = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = (1,8 \cdot 10^{-5} \times 0,2)^{1/2} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$2. \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2 \cdot 10^{-3}; \text{pH} = 0,7$$

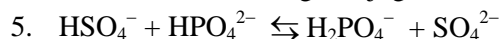


4. Door vergelijken van ionisatieconstanten krijgt men:

$$K_z(\text{HCl}) > K_z(\text{HSO}_4^-) > K_z(\text{CH}_3\text{COOH})$$

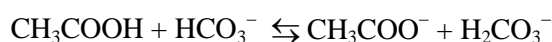
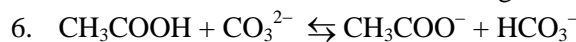
De sterkte van de zuren t.o.v. water neemt in de gegeven volgorde af.

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  is de sterkste geconjugeerde base en  $\text{Cl}^-$  is de zwakste.



$$K_z(\text{HSO}_4^-) > K_z(\text{HPO}_4^{2-})$$

Het evenwicht is verschoven in de richting van  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$



$$K_z(\text{CH}_3\text{COOH}) > K_z(\text{H}_2\text{CO}_3^-) > K_z(\text{HCO}_3^-)$$

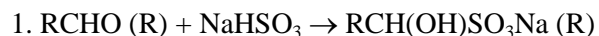
Het evenwicht is verschoven in de richting van  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{CO}_3^-$

$$7. n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c \cdot V = 0,2 \text{ mol L}^{-1} \times 0,02 \text{ L} = 0,004 \text{ mol}$$

$$V(0,2 \text{ M NaOH}) = \frac{n}{c} = \frac{0,008 \text{ mol}}{0,2 \text{ mol L}^{-1}} = 0,04 \text{ L}$$

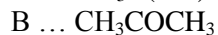
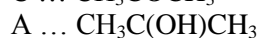
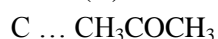
$$8. V(\text{HCl}) = \frac{nRT}{V} = \frac{0,2 \times 8,314 \times 310}{202,65} = 2,544 \text{ L}$$

### Opgave 4



$$M(\text{C}) \quad M(\text{NaHSO}_3) = 104 \quad M = M(\text{C}) + 104$$

$$\frac{M(\text{C}) + 104}{M(\text{C})} = 2,7931 \quad M(\text{C}) = 58 \text{ g mol}^{-1}$$

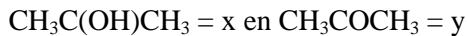


2. Het gasmengsel kan onder standaardomstandigheden alleen  $\text{CO}_2$  en  $\text{N}_2$ . Koolstofdioxide wordt in een bariumhydroxide-oplossing geabsorbeerd en dus:

$$(a) V(\text{CO}_2) = 5,432 \text{ L} \times 0,1546 = 0,84 \text{ L}$$

- (b)  $V(\text{N}_2) = 5,432 \text{ L} \times 0,84 = 4,592 \text{ L}$   
 (c)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3 + 9/2 (\text{O}_2 + 4 \text{N}_2) \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 18 \text{N}_2$   
 (d)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 4(\text{O}_2 + 4 \text{N}_2) \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 16 \text{N}_2$

Stel de hoeveelheden van de stoffen:



Uit de vergelijkingen (a), (c) en (d) volgt:

(e)  $3x \cdot 22,4 + 3y \cdot 22,4 = 0,84$

Uit de vergelijkingen (b), (c) en (d) volgt:

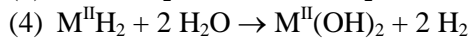
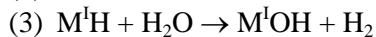
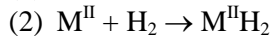
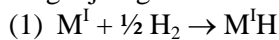
(f)  $18x \cdot 22,4 + 16y \cdot 22,4 = 4,592$

Oplossen van (e) en (f) geeft:

$x = 0,0025 \text{ mol}; y = 0,01 \text{ mol}; x/y = 1/4$

### Opgave 5

Ionaire hydriden worden gevormd door reactie van alkalimetalen of aardalkalimetalen met waterstof. In het mengsel zit een alkalimetaal  $\text{M}^{\text{I}}$  en een aardalkalimetaal  $\text{M}^{\text{II}}$ .  
 vergelijkingen:



gereageerd:  $0,09 \text{ g H}_2\text{O} = 0,005 \text{ mol}$

niet-gerageerd:  $0,18 \text{ g H}_2\text{O} = 0,01 \text{ mol}$  (5)

Omdat alle alkalimetaalhydroxiden goed oplosbaar zijn in water, moet het niet opgeloste neerslag  $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$  zijn, maar dit neerslag is ook matig oplosbaar.

Het wordt opgelost:  $m'(\text{M}^{\text{I}}\text{OH} + \text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2) = Z$

Dus:  $30 = \frac{Z}{Z + 0,18} \cdot 100 \Rightarrow Z = 0,077 \text{ g}$

(6)  $m'(\text{M}^{\text{I}}\text{OH} + \text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2) = 0,077 \text{ g}$

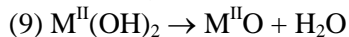
Dit is 40,95 % van de totale massa van de hydroxiden, dus de totale massa is:

(7)  $m'(\text{M}^{\text{I}}\text{OH} + \text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2) = 0,077 \text{ g} \times 100/40,95 = 0,188 \text{ g}$

De massa van vaste stof  $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ :

(8)  $0,188 \text{ g} - 0,077 \text{ g} = 0,111 \text{ g}$

Verwarmen;



Massa-afname:  $0,027 \text{ g (H}_2\text{O)}$

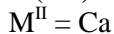
(10) massa  $\text{M}^{\text{II}}\text{O} = 0,084 \text{ g}$

Uit (8), (9) en (10) volgt:

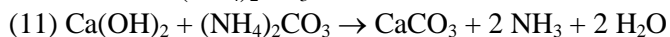
$$\frac{M(\text{M}^{\text{II}}\text{O})}{M(\text{M}^{\text{II}}\text{O}) + 18} = \frac{0,084}{0,111}$$

$M(\text{M}^{\text{II}}\text{O}) = 56 \text{ g mol}^{-1}$

$M(\text{M}^{\text{II}}) = M(\text{M}^{\text{II}}\text{O}) - M(\text{O}) = 56 - 16 = 40 \text{ g mol}^{-1}$



neerslaan met  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ :



Volgens (5) en (6) is de massa van de oplossing:  $0,18 \text{ g} + 0,077 \text{ g} = 0,257 \text{ g}$

Na neerslaan met  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$$16,81 = \frac{m(\text{M}^{\text{I}}\text{OH})}{m(\text{oplossing})} \cdot 100$$

$n'$  is de hoeveelheid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in de oplossing.  $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \text{ g mol}^{-1}$

Gezien de omstandigheden en vergelijking (11), verkrijgt men:

$$16,81 = \frac{(0,077 - n' \cdot 74) \cdot 100}{0,257 - n' \cdot 74 + 2n' \cdot 18} \Rightarrow n' = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$



De totale hoeveelheid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (zowel als neerslag, als opgelost)

$$(1) n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{0,11 \text{ g}}{74 \text{ g mol}^{-1}} + 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,002 \text{ mol} (0,148 \text{ g})$$

Volgens (3) en (4):

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,004 \text{ mol (voor } \text{M}^{\text{II}}\text{H}_2\text{)}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,001 \text{ mol (voor } \text{M}^{\text{I}}\text{H)}$$

$$n(\text{M}^{\text{I}}\text{OH}) = 0,001 \text{ mol}$$

Volgens (7) en (11):

$$m'(\text{M}^{\text{I}}\text{OH}) = 0,188 \text{ g} - 0,148 \text{ g} = 0,04 \text{ g}$$

$$M(\text{M}^{\text{I}}\text{OH}) = \frac{0,04 \text{ g}}{0,001 \text{ mol}} = 40 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{M}^{\text{I}}\text{OH} = \text{NaOH}$$

Samenstelling mengsel:

$$0,002 \text{ mol Ca} + 0,001 \text{ mol Na of } 0,080 \text{ g Ca} + 0,023 \text{ g Na}$$

## **Practicum**

### Opgave 6

Reageerbuisen met onbekende monsters bevatten:

- een zout van een carbonzuur
- een fenol
- een koolhydraat
- een amide

Bepaal wat er in elke reageerbuis zit. Gebruik de beschikbare reagentia.

### Opgave 7

Bepaal de kationen in oplossingen 5, 6, 8 en 9 met behulp van oplossing 7.

Ga zonder gebruikmaking van een indicator na of de oplossing in reageerbuis 7 een zuur of een hydroxide is.

#### **Antwoord**

rb. 5.  $\text{NH}_4^+$       6.  $\text{Hg}^{2+}$       7.  $\text{OH}^-$       8.  $\text{Fe}^{3+}$       9.  $\text{Cu}^{2+}$

### Opgave 8

De oplossing in reageerbuis 10 bevat twee kationen en twee anionen.

Ga na welke ionen het zijn. Gebruik daarbij de beschikbare reagentia.

#### **Antwoord**

$\text{Ba}^{2+}$                        $\text{Al}^{3+}$                        $\text{Cl}^-$                        $\text{CO}_3^{2-}$