

40^e Internationale
Chemieolympiade

Theorietoets

17 juli 2008
Boedapest, Hongarije

Instructies

- Schrijf je **naam en studentcode** (voeg je nummer toe aan de landcode) op elke bladzijde.
- Je krijgt 5 klokuren om aan de theorietoets te werken. Je mag pas beginnen met de toets nadat het START-signaal is gegeven. Gebruik uitsluitend de pen en de rekenmachine die verstrekt zijn.
- Alle resultaten moeten worden geschreven binnen de daarvoor bestemde kaders. Alles wat daarbuiten wordt geschreven zal niet worden beoordeeld en je krijgt er ook geen punten voor. Gebruik de achterkant van de bladen als je eventueel kladpapier nodig hebt.
- Als dat gevraagd wordt, schrijf dan de relevante berekeningen binnen de daarvoor bestemde kaders. Als je dan slechts een correct eindresultaat voor een weliswaar complex probleem vermeldt, dan levert dat geen punten op.
- Als je met de theorietoets klaar bent, moet je de bladen in de daarvoor bestemde envelop doen.
- Je moet ogenblikkelijk na het STOP-signaal stoppen met je werk. Als je nog langer dan 3 minuten doorgaat, word je gediskwalificeerd voor de toets.
- Je mag je plaats pas verlaten wanneer je daarvoor toestemming hebt gekregen van de surveillanten.
- Deze theorietoets heeft 28 bladzijden.
- Een officiële Engelstalige versie is –alleen ter verduidelijking– bij de surveillant(e) op verzoek ter inzage te krijgen.

Constanten en formules

Constante van Avogadro:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideale gaswet:	$pV = nRT$
Gasconstante:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibbsenergie:	$G = H - TS$
Constante van Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFV_{\text{cell}}^\circ$	
Constante van Planck:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Vergelijking van Nernst:	$V = V^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Lichtsnelheid:	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energie van een foton:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
0 °C:	273,15 K	Wet van Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$

In de gehele toets mogen alle gassen als ideale gassen worden beschouwd.

Periodiek systeem met relatieve atoommassa's

1																	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Opgave 1**6% van het totaal**

1a	1b	1c	1d	Opgave 1
4	2	8	8	22

Het label op een fles met een verdunde waterige oplossing van een zuur is beschadigd. Alleen de concentratie van het zuur is leesbaar. Een pH-meter (bereik 2 – 12) was in de buurt en daarmee kon men vaststellen dat de concentratie van de waterstofionen gelijk is aan de waarde die op het label staat.

- a) Geef de formules van vier zuren die de oplossing zou kunnen bevatten in het geval dat de pH één eenheid verandert wanneer de oplossing met een factor tien wordt verdund.

--	--	--	--

- b) Zou het kunnen dat de oplossing zwavelzuur bevat?

Zwavelzuur: $pK_{z2} = 1,99$

Ja Nee

Wanneer je antwoord 'ja' is, bereken dan de pH (of probeer hem te schatten) en laat zien hoe je aan je antwoord bent gekomen.

pH:

Naam:

Code: NED-...

c) Zou het kunnen dat de oplossing azijnzuur bevat?

Azijnzuur: $pK_z = 4,76$

Ja Nee

Wanneer je antwoord 'ja' is, bereken dan de pH (of probeer hem te schatten) en laat zien hoe je aan je antwoord bent gekomen.

pH:

Naam:

Code: NED-...

- d) Zou het kunnen dat de oplossing EDTA (ethyleendiaminetetra-azijnzuur) bevat? Je kunt redelijke benaderingen gebruiken.

EDTA: $pK_{z1} = 1,70$; $pK_{z2} = 2,60$; $pK_{z3} = 6,30$; $pK_{z4} = 10,60$

Ja Nee

Wanneer je antwoord 'ja' is, bereken de concentratie.

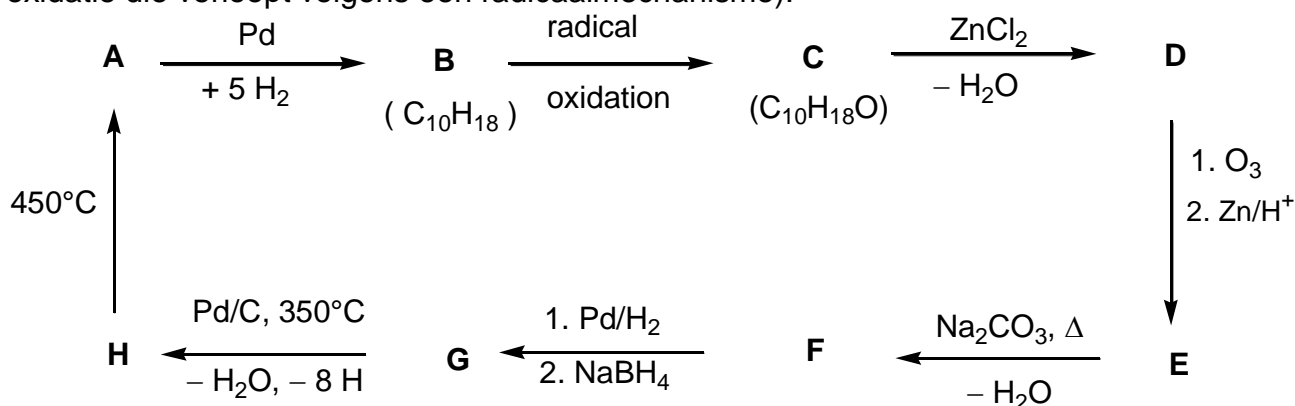
C_{EDTA} :

Opgave 2

7% van het totaal

Opgave 2
18

Bepaal de structuur van de verbindingen **A-H** (laat stereo-isomeren buiten beschouwing), uitgaande van de informatie in het onderstaande schema ('radical oxidation' is een oxidatie die verloopt volgens een radicaalmechanisme):



Hints:

- **A** is een bekende aromatische koolwaterstof.
- Een oplossing in hexaan van **C** reageert met natrium (men kan gasontwikkeling waarnemen), maar **C** reageert niet met een aangezuurde kaliumdichromaatoplossing.
- Met behulp van ^{13}C NMR spectroscopie kan worden aangetoond dat moleculen **D** en **E** slechts twee soorten CH_2 groepen bevatten.
- Wanneer een oplossing van **E** wordt verwarmd met natriumcarbonaat ontstaat eerst een instabiel tussenproduct, dat na dehydratatie wordt omgezet tot **F**.

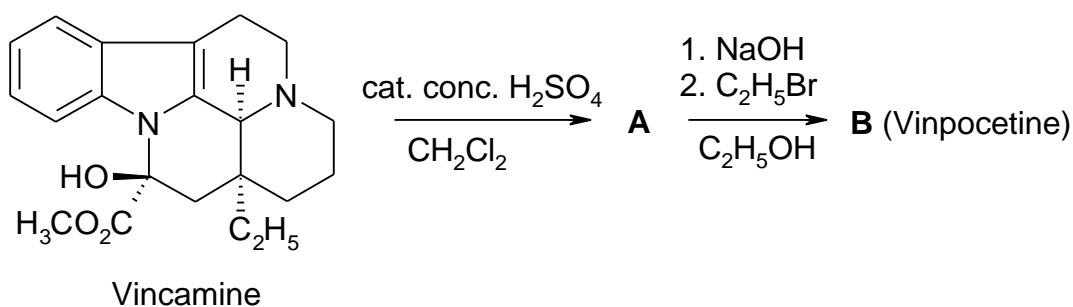
A	B	C	D
H	G	F	E

Opgave 3

6% van het totaal

3a	3b	3c	Opgave 3
4	8	2	14

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) is een van de best verkochte geneesmiddelen die ooit in Hongarije zijn ontwikkeld. De bereiding ervan gaat uit van een natuurlijke beginstof, (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), die wordt geïsoleerd uit de druif, *vinca minor*. De omzetting van (+)-vincamine tot vinpocetine gebeurt in twee stappen die hieronder schematisch zijn weergegeven.



Alle verbindingen (**A** tot en met **F**) zijn optisch zuivere stoffen.

- De elementsamenstelling van **A** in massaprocenten is: C 74,97%; H 7,19%; N 8,33%; O 9,55%.
- Van **B** bestaan nog 3 stereo-isomeren.

a) Geef mogelijke structuurformules voor de intermediaire (tussentijds gevormde) verbinding **A** en voor vinpocetine (**B**).

A	B
----------	----------

Een belangrijk deel van de documentatie van ieder geneesmiddel is de manier waarop het wordt gemetaboliseerd. De vier belangrijkste metabolieten van vinpocetine (**B**) zijn: **C**, **D**, **E** en **F**.

C en **D** worden gevormd tijdens hydrolyse- of hydratatie-reacties, terwijl **E** en **F** oxidatieproducten zijn.

Naam:

Code: NED-...

Hints:

- De zuursterkte van de metaboliëten neemt als volgt af : **C** >> **E** >> **D**. Moleculen **F** kunnen geen waterstofionen afstaan.
- Van zowel **C** als **E** bestaan nog 3 stereo-isomeren, terwijl van zowel **D** als **F** nog 7 stereoisomeren bestaan.
- **F** is een pentacyclisch zwitterion en heeft dezelfde elementsamenstelling in massaprocenten als **E**: C 72,11%; H 7,15%; N 7,64%; O 13,10%.
- Bij de vorming van **E** uit **B** speelt een elektrofile reactie een rol.
- De vorming van **D** uit **B** is zowel regioselectief (plaatsgebonden) als stereoselectief.

b) Geef voor elk van de metaboliëten **C**, **D**, **E** en **F** één *mogelijke* structuurformule!

C	D
E	F

c) Teken een mesomere structuur voor **B** waarmee zowel de regioselectieve vorming van **D** als de afwezigheid van de alternatieve regioisomeer kan worden verklaard.

--

Opgave 4

6% van het totaal

4a	4b	4c	4d	4e	Opgave 4
6	2	6	8	6	28

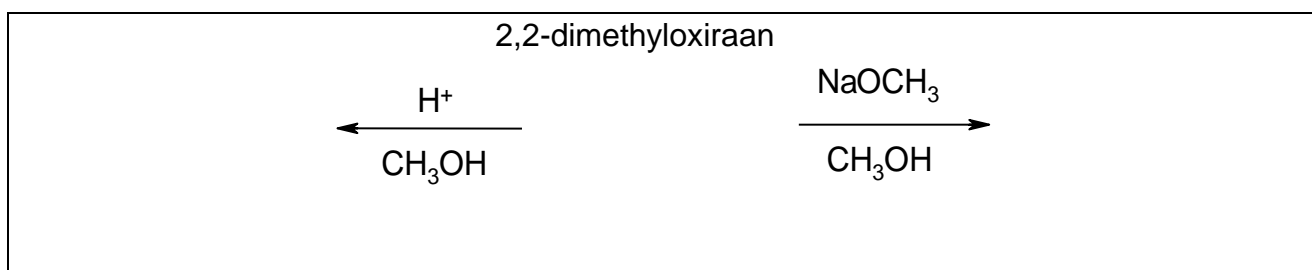
Ringopening is een belangrijke manier om oxiranen (epoxiden) om te zetten. Dit kan op verschillende manieren worden bereikt.

Bij zure katalyse verlopen de reacties via kationachtige (carbokation- of carbeniumion-achtige) deeltjes. Voor gesubstitueerde oxiranen hangt de manier van ringopening (welke C–O binding wordt verbroken) af van de stabiliteit van het tussentijds gevormde carbeniumion. Hoe stabiel het carbeniumion, hoe groter de kans dat zo'n carbeniumion wordt gevormd. Maar een open carbeniumion (met een vlakke structuur) wordt alleen gevormd wanneer het tertiair, benzylic of allylic is.

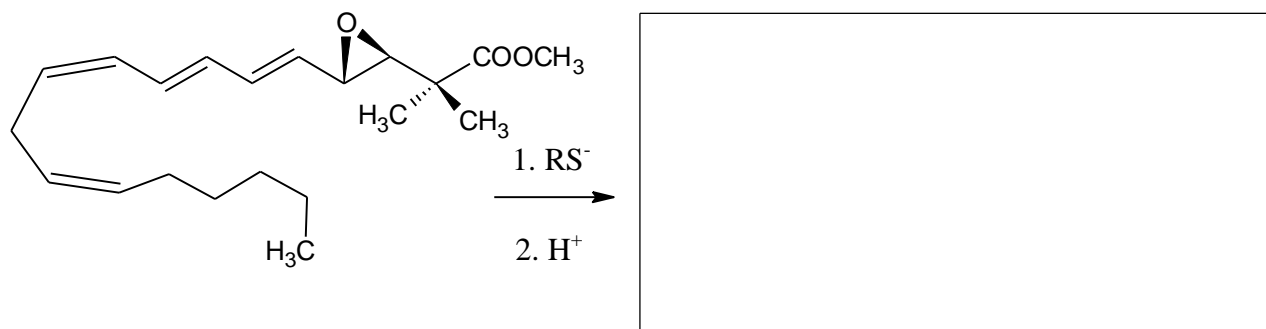
Bij basische katalyse wordt vooral de C–O binding verbroken met de minste sterische hindering.

Houd gedurende de gehele opgave rekening met stereo-isomerie. Gebruik uitsluitend de symbolen \blacktriangleleft \cdots --- voor bindingen in de ruimtelijke structuren die je moet tekenen.

- a) Teken de structuurformules van de reactant (beginstof) en de hoofdproducten die ontstaan wanneer 2,2-dimethyl-oxiraan (1,2-epoxy-2-methylpropan) reageert met methanol bij lage temperaturen. Neem als katalysator:
- zwavelzuur
 - NaOCH_3 .



- b) Teken de structuurformule van het hoofdproduct dat ontstaat wanneer de epoxide-ring van het onderstaande derivaat van leukotrieen wordt geopend met thiolaat (RS^-).



Om de omzetting van alkyloxiranen te katalyseren, kunnen ook verschillende poreuze **zure** aluminiumsilicaten worden gebruikt. Het is gebleken dat, behalve ringopening, cyclische dimerisatie het belangrijkste reactiepad is. Bij deze dimerisatie worden hoofdzakelijk derivaten van 1,4-dioxaan (verzadigde zesringen met een zuurstofatoom op positie 1 en een zuurstofatoom op positie 4) gevormd.

- c) Teken de structuurformule(s) van het (de) meest waarschijnlijke derivaat (derivaten) van 1,4-dioxaan die ontstaat(n) wanneer de beginstof (*S*)-2-methyloxiraan ((*S*)-1,2-epoxypropan) is. Geef ook de structuurformule van de beginstof.

(*S*)-2-methyloxiraan product(en)

- d) Teken de structuurformule(s) van het (de) gesubstitueerde 1,4-dioxa(a)ne(n) die ontstaat(n) wanneer het reagerende epoxide (*R*)-2-ethyl-2-methyloxiraan ((*R*)-1,2-epoxy-2-methylbutaan) is. Geef ook de structuurformule van de beginstof.

(*R*)-2-ethyl-2-methyloxiraan:

product(en)

Naam:

Code: NED-...

- e) Teken de structuurformule(s) van het (de) gesubstitueerde 1,4-dioxa(a)ne(n) die ontstaan wanneer deze reactie wordt uitgevoerd met racemisch 2-ethyl-2-methyloxiraan (1,2-epoxy-2-methylbutaan).



Opgave 5

7% van het totaal

5a	5b	Opgave 5
67	33	100

A en **B** zijn witte kristallijne stoffen. Beide stoffen zijn zeer goed oplosbaar in water. Bij voorzichtige verwarming tot 200 °C veranderen ze niet van samenstelling. Bij hogere temperaturen ontleden (thermolysen) ze.

Wanneer een waterige oplossing waarin 20,00 g **A** is opgelost (deze oplossing is licht basisch, $\text{pH} \approx 8,5-9$) wordt toegevoegd aan een oplossing waarin 11,52 g **B** is opgelost (deze oplossing is licht zuur, $\text{pH} \approx 4,5-5$), ontstaat een wit neerslag **C**. Dit neerslag weegt na filtreren, wassen en drogen 20,35 g. Het filtraat is nagenoeg neutraal.

Het filtraat wordt in twee delen gespilt. Wanneer men het ene deel van het filtraat aan de kook brengt, verdampt alles en blijft er geen residu achter. Wanneer men aan het andere deel van het filtraat een aangezuurde KI-oplossing toevoegt, ontstaat een bruin gekleurde oplossing.

Wanneer men stof **A** in afwezigheid van lucht verhit, ontstaat de witte vaste stof **D**.

Stof **D** reageert in een exotherme reactie met water onder vorming van een kleurloze oplossing. Wanneer men deze oplossing enige tijd in een open vat bewaart, slaat geleidelijk een witte vaste stof **E** neer. Wanneer uiteindelijk alle **E** is neergeslagen, bestaat de bovenstaande vloeistof uitsluitend uit water.

Ook wanneer men de vaste stof **D** bij kamertemperatuur langdurig aan de lucht blootstelt, ontstaat stof **E**.

Wanneer men echter stof **D** aan de lucht verwarmt bij 500 °C, ontstaat een andere witte stof, **F**, die nauwelijks oplosbaar is in water.

Het aantal g **F** dat ontstaat bij blootstelling aan de lucht van stof **D** bij 500 °C is 85,8% van het aantal g **E** dat ontstaat bij blootstelling aan de lucht van dezelfde hoeveelheid van stof **D** bij kamertemperatuur.

Wanneer men stof **F** laat reageren met een aangezuurde KI-oplossing ontstaat een bruin gekleurde oplossing.

Stof **E** kan door verhitting weer worden omgezet tot stof **D**. Hierbij is een temperatuur boven de 1400 °C noodzakelijk.

Wanneer men de stoffen **B** en **D** in water met elkaar laat reageren, ontstaat een neerslag van een stof **C**. Hierbij wordt een karakteristieke geur waargenomen.

a) Geef de formules van de stoffen **A - F**

A	B	C
D	E	F

Naam:

Code: NED-...

- b) Geef de kloppende reactievergelijkingen voor **alle vermelde reacties**. (De reactievergelijking voor de thermolyse van stof **B** is niet vereist.)

Reactievergelijkingen:

Opgave 6**7% van het totaal**

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Opgave 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Wanneer men chloorgas laat borrelen door water bij temperaturen vlak boven het vriespunt, slaat een groenachtige vaste stof neer. Wanneer men andere gassen, zoals methaan en edelgassen, door water bij temperaturen vlak boven het vriespunt leidt, ontstaan vergelijkbare neerslagen. Deze materialen zijn interessant omdat men veronderstelt dat in de natuur grote hoeveelheden zogenoemde methaan-hydraten voorkomen (qua hoeveelheid vergelijkbaar met in de natuur op andere manieren opgeslagen aardgas).

Al deze neerslagen hebben onderling vergelijkbare structuren. De watermoleculen vormen vlak boven het vriespunt een structuur met onderlinge waterstofbindingen (waterstofbruggen). De gasmoleculen stabiliseren dit bouwwerk door de nogal grote holtes in de waterstructuur op te vullen. Dit soort structuren noemt men clatraten.

De kristallen van de chloor- en methaanclatraten hebben dezelfde structuur. Hun voornaamste karakteristiek houdt in dat er dodecaëders worden gevormd uit 20 watermoleculen. Deze dodecaëders zijn nagenoeg bolvormig. De eenheidscel van het kristal is opgebouwd uit deze dodecaëders en heeft een kubisch lichaamsgecentreerde (bcc) structuur. De dodecaëders zijn onderling verbonden via extra watermoleculen op de vlakken van de eenheidscel. Op elk vlak van de eenheidscel bevinden zich steeds twee watermoleculen. De eenheidscel heeft een ribbe met een lengte van 1,182 nm.

Er zijn twee soorten holtes in deze structuur. De ene is de binnenruimte in de dodecaëder (**A**). Deze is wat kleiner dan de andere soort lege ruimte (**B**). Van deze soort lege ruimte **B** zijn er 6 in elke eenheidscel.

- a) Hoeveel holtes van het type **A** kunnen worden gevonden in een eenheidscel?

- b) Hoeveel watermoleculen zijn er per eenheidscel aanwezig?

- c) Wanneer alle holtes zijn opgevuld met een 'gast'molecuul, wat is dan de verhouding van het aantal watermoleculen tot het aantal 'gast'moleculen?

- d) Methaanhydraat heeft bij temperaturen tussen 0-10 °C een structuur bedoeld onder c).
Wat is de dichtheid van deze clatraat?

Dichtheid:

- e) De dichtheid van chloorhydraat is 1,26 g/cm³.
Wat is de verhouding van het aantal watermoleculen tot het aantal 'gast'moleculen in het kristal?

Verhouding:

Welke holtes worden waarschijnlijk gevuld in een perfect chloorhydraatkristal? Kruis een of meer hieronder aan.

- Sommige van **A** Sommige van **B** Alle **A** Alle **B**

Atoomstralen (covalente stralen) staan in verband met de atoomafstanden als de atomen covalent gebonden zijn.

Vanderwaalsstralen ('nonbonded' stralen) zijn een maat voor de atoomgrootte als de atomen (in de vorm van harde bollen) niet covalent gebonden zijn.

Atoom	Atoomstraal (pm)	Vanderwaalsstraal (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

- f) Maak, uitgaande van de gegevens uit bovenstaande tabel, een schatting (benaderende waarde) van de ondergrens en, waar van toepassing, van de bovengrens van de gemiddelde grootte van de stralen van de holtes. Laat zien hoe je het beredeneerd hebt.

< r(A) <
< r(B)

Neem de volgende processen in beschouwing:



- g) Wat zijn de tekens van de hierna aangegeven veranderingen in molaire (toestands)grootheden die refereren aan deze reacties in de aangegeven richting bij 4 °C? Geef dit aan in de onderstaande tabel met: -, 0 of +.

	teken
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

Opgave 7

8% van het totaal

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Opgave 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

Het dithionaation ($S_2O_6^{2-}$) is een vrijwel inert anorganisch ion. Het kan gemaakt worden door zwaveldioxidegas continu door met ijs gekoeld water te laten borrelen. Aan dit met ijs gekoeld water worden regelmatig kleine hoeveelheden mangaandioxide (mangaan(IV)oxide) toegevoegd. Bij deze omstandigheden worden dithionaationen en sulfaationen gevormd.

- a) Geef de kloppende vergelijkingen voor deze twee reacties.

Als de reactie afgelopen is, wordt zolang $Ba(OH)_2$ aan het mengsel toegevoegd totdat alle sulfaationen neergeslagen zijn. Daarna wordt Na_2CO_3 toegevoegd.

- b) Geef de kloppende vergelijking van de reactie die optreedt na toevoeging van Na_2CO_3 .

Natriumdithionaat kristalliseert uit wanneer men het oplosmiddel gedeeltelijk laat verdampen. De ontstane kristallen lossen goed op in water. Bij toevoeging van een $BaCl_2$ oplossing aan de verkregen oplossing ontstaat geen neerslag. Als de natriumdithionaatkristallen verwarmd worden tot $130\text{ }^\circ\text{C}$ en op deze temperatuur gehouden worden, neemt de massa af met 14,88%. Het witte poeder dat dan is ontstaan, lost op in water. De dan verkregen oplossing geeft geen neerslag als een $BaCl_2$ oplossing wordt toegevoegd. Als een nieuw monster natriumdithionaatkristallen een paar uur op $300\text{ }^\circ\text{C}$ gehouden wordt, neemt de massa af met 41,34%. Het dan overblijvende witte poeder lost op in water. De dan verkregen oplossing geeft een wit neerslag als een $BaCl_2$ oplossing wordt toegevoegd.

- c) Geef de verhoudingsformule van de gemaakte (natriumdithionaat)kristallen en geef de kloppende reactievergelijkingen voor de twee verwarmingsprocessen.

Formule:

Reactievergelijking ($130\text{ }^\circ\text{C}$):

Reactievergelijking ($300\text{ }^\circ\text{C}$):

Ondanks dat dithionaat een thermodynamisch redelijk sterke reductor is, reageert het niet met opgeloste oxidatoren bij kamertemperatuur. Bij 75 °C daarentegen, kan het wel geoxideerd worden in zuur milieu. Een serie kinetische experimenten wordt uitgevoerd met broom als oxidator.

d) Geef de kloppende vergelijking voor de reactie van dithionaat met broom.

De beginsnelheid (v_0) van de reactie wordt in een serie experimenten bepaald bij 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

e) Bepaal de orde van de reactie met betrekking tot Br_2 , H^+ en $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, de experimentele reactiesnelheidsvergelijking, en de grootte en de eenheid van de reactiesnelheidsconstante k .

Orde van de reactie m.b.t. Br_2 :

m.b.t. H^+ :

m.b.t. $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

Experimentele reactiesnelheidsvergelijking:

k :

Bij vergelijkbare experimenten worden chloor, bromaat, waterstofperoxide en dichromaat gebruikt als oxidator bij 75 °C. De reactiesnelheidsvergelijkingen voor deze processen zijn analoog aan die van het proces met broom, en de eenheden van de reactiesnelheidsconstanten zijn ook gelijk. De waarden zijn respectievelijk: $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), and $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

De experimenten worden ook uitgevoerd met een natriumdithionaat-oplossing in zuur milieu zonder dat verder een andere oxidator aanwezig is. Het proces wordt gevolgd met een UV-spectrofotometer en daarbij blijkt dat een nieuwe absorptieband verschijnt rond 275 nm. Ondanks dat het waterstofsulfaat een detecteerbaar reactieproduct is, absorbeert het geen licht met een golflengte groter dan 200 nm.

- f) Geef de molecuulformule van het deeltje dat hoofdzakelijk verantwoordelijk is voor de nieuwe absorptieband en geef de kloppende vergelijking voor de chemische reactie die plaatsvindt in de afwezigheid van andere oxidatoren.

Molecuulformule:

Reactievergelijking:

Een experiment wordt uitgevoerd door de extinctie bij 275 nm te meten. De beginconcentraties (molariteit) van natriumdithionaat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$) en perchloorzuur (HClO_4) zijn respectievelijk $0,0022 \text{ mol/dm}^3$ en $0,70 \text{ mol/dm}^3$, en de temperatuur was 75 °C. Een pseudo eerste-orde kinetiek curve was het resultaat met een halfwaardetijd van 10 uur en 45 minuten.

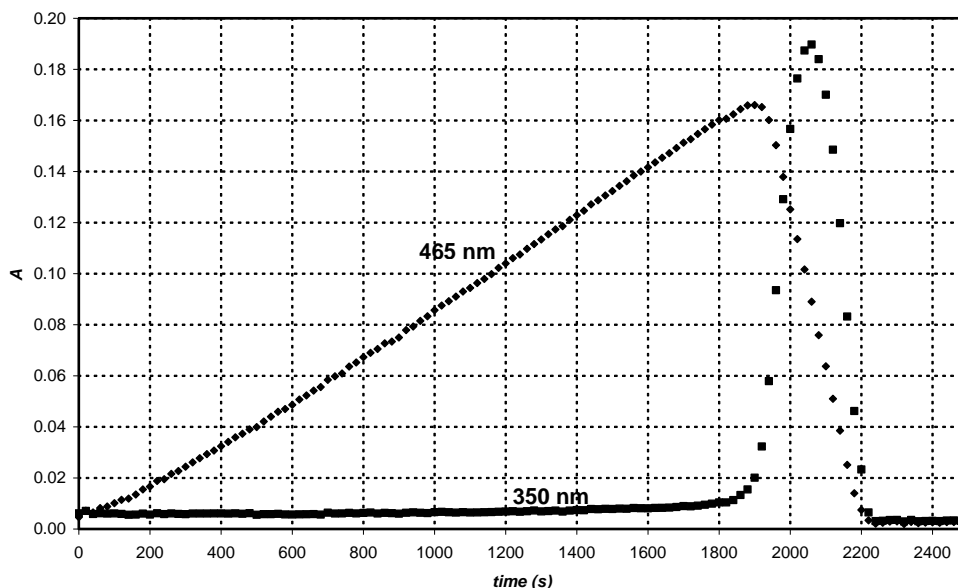
- g) Bereken de reactiesnelheidsconstante k van deze reactie.

k :

Geef een mogelijke kloppende vergelijking voor de snelheidsbepalende stap van de reacties waarbij een oxidator werd gebruikt.

Snelheidsbepalende stap:

Als perjodaat (dat als H_4IO_6^- in waterige oplossingen aanwezig is) gebruikt wordt als oxidator voor dithionaat-ionen, worden bij 75 °C, bij twee verschillende golflengtes, de twee curves die afgebeeld staan in de onderstaande grafiek gevonden. De beginconcentratie (molariteit) van H_4IO_6^- was $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, van $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ $0,0519 \text{ mol/dm}^3$ en van HClO_4 $0,728 \text{ mol/dm}^3$. Bij 465 nm, absorbeert alleen I_2 en de molaire extinctiecoëfficiënt ϵ is $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bij 350 nm, absorbeert alleen I_3^- en de molaire extinctiecoëfficiënt daarvan is $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. De optische weglengte l was 0,874 cm.



h) Geef de kloppende vergelijking voor de reactie die optreedt in het gebied van de curve bij 465 nm waarbij de extinctie toeneemt, én in het gebied van de curve bij 465 nm waarbij de extinctie afneemt.

Toename:

Afname:

Bereken de tijd waarbij je maximale extinctie verwacht in de curve gemeten bij 465 nm.

t_{\max} :

Schat de verwachte verhouding van de hellingen van de gebieden in de curve, gemeten bij 465 nm, waarbij deze toeneemt en waarbij deze afneemt.

Verhouding van de hellingen:

Opgave 8

7% van het totaal

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Opgave 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Juffrouw Z was een pientere studente, die als onderzoeksopdracht had de complexvorming van de driewaardige ionen van alle lanthaniden met nieuw ontwikkelde complexvormers (liganden) te bestuderen. Zij bestudeerde op een dag met een spectrofotometer de UV-vis absorptie van Ce(III) en een zwakke complexvormer (ligand). Zij merkte dat kleine gasbelletjes waren gevormd in de afgesloten cel op het einde van het 12 uur durende experiment. Zij bedacht zeer snel dat de aanwezigheid van de ligand niet noodzakelijk was voor de vorming van de gasbelletjes. Zij zette haar experimenten voort met een aangezuurde CeCl_3 oplossing. De vorming van gasbelletjes vond nooit plaats wanneer ze de oplossing in de spectrofotometer plaatste zonder het toestel aan te zetten. Juffrouw Z gebruikte vervolgens een kleine kwartsfles waarin zij een chloride ionselectieve elektrode plaatste. Zij nam op geregelde tijdstippen monsters uit deze kwartsfles voor spectrofotometrische metingen. Zij ijkte de chloride ionselectieve elektrode door gebruik te maken van twee verschillende NaCl oplossingen. Zij verkreeg de volgende resultaten:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	V (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Geef de formule voor de berekening van de chloride concentratie van een onbekend monster die gebaseerd is op de afgelezen spanning (V).

[Cl⁻] =

Juffrouw Z bepaalde ook de molaire extinctiecoëfficiënt voor Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bij 295 nm, en uit voorzorg ook voor Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Geef de formule voor de berekening van de Ce^{3+} concentratie in een CeCl_3 -oplossing die gebaseerd is op een afgelezen extinctie bij 295 nm (A). (de optische weglengte l van de cuvet is: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Juffrouw Z bereidde een oplossing die $0,0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ en $0,1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ bevatte en startte haar experiment door de kwartslamp aan te zetten. HCl geeft geen absorptie bij 295 nm.

- c) Wat zijn de verwachte afgelezen waarden voor de extinctie A en de spanning V bij de start van het experiment?

$$A_{295\text{nm}} =$$

$$V =$$

Alvorens kwantitatieve bepalingen uit te voeren leidde juffrouw Z het gevormde gas in een neutrale oplossing van methyloranje (zuur-base indicator en redox indicator). Zelfs na een dag was de kleur van de oplossing niet veranderd of lichter geworden, ook al zag zij al die tijd gasbelletjes door de oplossing gaan.

- d) Geef de molecuulformule van twee gasen, bestaande uit elementen aanwezig in het aan licht blootgestelde monster, die niet aanwezig kunnen zijn, rekening houdend met de resultaten van dit experiment.

Tijdens het kwantitatieve experiment registreerde zij op geregelde tijdstippen de extinctie en de spanning. De onzekerheid in de gemeten extincties (A) bedraagt $\pm 0,002$ en in de gemeten spanning (V) $\pm 0,3$ mV.

tijd (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
V (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

- e) Maak een schatting (geef een benaderende waarde) van de gemiddelde snelheid waarmee de concentratie verandert van Ce^{3+} , Cl^- en H^+ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

Juffrouw Z gebruikte de volgende dag een intense monochromatische lichtbundel (254 nm) met een intensiteit van 0,0500 W. Zij liet dit licht gaan door een 5 cm lange kwarts fotoreactor die gevuld was met dezelfde aangezuurde CeCl_3 -oplossing die zij voordien had gebruikt. Zij bepaalde de molaire extinctiecoëfficiënt voor Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bij 254 nm.

f) Welk percentage van het licht wordt geabsorbeerd bij deze experimentele opstelling?

In de gebruikte opstelling is een buisje ingebouwd waarmee kleine hoeveelheden waterdamp uit gasmengsels kunnen worden verwijderd. Nadat de waterdamp is verwijderd komt het gas in een gesloten kamer met een volume van 68 cm^3 . In de kamer bevindt zich een zeer precieze manometer en een ontsteker.

Zij vulde eerst de kamer met droog argon tot een druk van 102165 Pa en stak de lamp aan om de fotoreactor te belichten. Na 18,00 uur belichting bereikte de druk een waarde van 114075 Pa. De temperatuur van de apparatuur bedroeg gedurende het gehele experiment $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

g) Maak een schatting (geef een benaderende waarde) van de hoeveelheid gas, in mol, die er in de kamer tijdens de belichting is bijgekomen.

$n_{\text{gas}}:$

Juffrouw Z schakelde vervolgens de belichting van de fotoreactor uit en drukte op de bedieningsknop van de ontsteker in de kamer. Toen de kamer was afgekoeld tot de begintemperatuur, bedroeg de einddruk 104740 Pa.

Geef de formule(s) van het gas (de gassen) dat (die) werd (werden) gevormd en er in de kamer bijkwam(en). Geef ook de kloppende reactievergelijking die hoort bij de oorspronkelijke chemische reactie die optreedt tijdens het belichten.

Gas(gassen):

Reactievergelijking:

h) Wat zou de einddruk zijn wanneer er in de kamer gedurende 24 uur belichting gas bij zou zijn gekomen, waarna de ontstekingsknop zou worden ingedrukt?

$p =$

Naam:

Code: NED-...

- i) Maak een schatting (geef een benaderende waarde) van de kwantumopbrengst (quantum yield) voor de productvorming in de Ce(III) oplossing.

Kwantumopbrengst:

Opgave 9

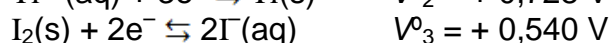
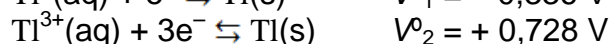
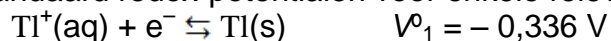
6% van het totaal

9a	9b	9c	9d	Opgave 9
12	21	15	9	57

Van het element thallium bestaan twee verschillende ionsoorten: Tl^+ en Tl^{3+} .

Jodide-ionen kunnen in waterige oplossing met joodmoleculen combineren onder vorming van tri-jodide ionen (I_3^-).

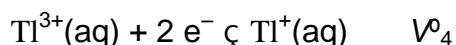
De standaard redox-potentiaal voor enkele relevante reacties zijn:



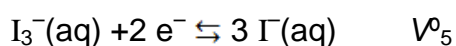
De evenwichtsconstante voor de reactie $\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$ bedraagt: $K_1 = 0,459$.

Voor deze gehele opgave geldt $T=25^\circ\text{C}$.

a) Bereken de standaard redox-potentiaal voor de volgende reacties:



$V_4^\circ =$



$V_5^\circ =$

b) Geef voor alle theoretisch mogelijke neutrale verbindingen de empirische formule met één thalliumion, en met als anion(en) één of meer jodide-ionen en/of tri-jodide-ionen.

Naam:

Code: NED-...

Er is een empirische formule die zou kunnen behoren bij twee verschillende stoffen die men als isomeren kan opvatten.

Welke formule is dat?

Wanneer je uitgaat van de standaard redox-potentialen, kun je voorspellen welke van de twee bovengenoemde isomeren het meest stabiel is onder standaardomstandigheden.

Welke is dat? Geef de reactievergelijking in ionen voor de isomerisatie van de andere isomeer.

Meest stabiel:

Isomerisatie:

Door complexvorming kan dit isomerisatie-evenwicht worden beïnvloed. De cumulatieve complexvormingsconstante voor het evenwicht $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{TlI}_4^-$ is $\beta_4 = 10^{35,7}$.

- c) Geef de vergelijking van de evenwichtsreactie die optreedt wanneer een oplossing van de meest stabiele isomeer van thalliumjodide wordt behandeld met overmaat KI. Bereken de evenwichtsconstante K voor dit evenwicht.

Reactievergelijking:

K :

Naam:

Code: NED-...

Wanneer een oplossing van de meest stabiele isomeer wordt behandeld met een sterk basisch reagens, ontstaat een neerslag van een zwarte stof. Nadat alle water uit het neerslag is verwijderd, bevat het overgebleven materiaal 89,5 massa-% TI.

- d) Wat is de empirische formule van deze stof? Laat je berekeningen zien. Geef een kloppende reactievergelijking voor de vorming van het neerslag.

Formule:

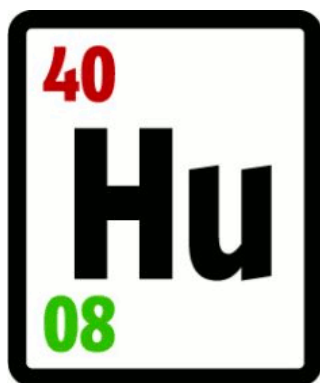
Reactievergelijking:

Naam:

Code: NED-...

Naam:

Code: NED-...



40^e Internationale
Chemieolympiade

Practicumopdrachten

15 juli 2008
Budapest, Hongarije

Instructies

- Deze opdracht bestaat uit **10** pagina's en **5** antwoordbladen (8+4 voor opdracht 1-2, 2+1 voor opdracht 3).
- Je hebt 3 klokuren om **opdracht 1 en 2** te doen. Daarna moet je de practicumzaal verlaten voor een korte pauze. In de tussentijd vervangt de zaalassistent het glaswerk en de chemicaliën op je werkplek. Na de korte pauze krijg je nog twee klokuren om **opdracht 3** uit te voeren.
- Je mag pas beginnen met dit practicum nadat het START-sigitaal gegeven is. Je moet ogenblikkelijk na het 'stop'sein stoppen met je werk. Als je nog langer dan 3 minuten doorgaat, word je gediskwalificeerd voor het practicum.
- Houd je aan de **veiligheidsregels** uit de bundel met voorbereidingsopdrachten. In de practicumzaal moet je altijd een **veiligheidsbril** dragen. Het gebruik van de **pipetteerballon** bij pipetteren is verplicht. Bij het gebruik van organische vloeistoffen moet je **veiligheidshandschoenen** dragen.
- Bij overtreding van deze regels krijg je **één waarschuwing**. Een volgende overtreding betekent einde practicumtoets en een totaalscore van nul punten.
- Heb je vragen over veiligheid, apparatuur, chemicaliën, organisatie, of moet je naar het toilet, informeer bij de zaalassistent.
- Gebruik alleen de pen en de rekenmachine die je gekregen hebt.
- Schrijf je **naam en studentcode** (voeg je nummer toe aan de landcode) op elk antwoordblad. Maak de antwoordbladenbundel niet los, maar laat het als één pakket.
- Geef antwoorden en berekeningen binnen de aangegeven kaders. Alles buiten de kaders wordt niet beoordeeld. Geef alle relevante berekeningen. Als je kladpapier nodig hebt kun je daarvoor de achterzijde van de antwoordbladen gebruiken.
- Als je bepaald glaswerk vaker wilt gebruiken tijdens je experimenten dan moet je dit zelf goed schoonmaken. Gebruik daarvoor de dichtstbijzijnde wasbak.
- Gebruik de gelabelde **afvalvaten** in de zuurkast voor het verwijderen van de organische (rest)vloeistoffen van opdracht 1 en alle (rest)vloeistoffen van opdracht 3.
- Het aantal **significante cijfers** bij de numerieke antwoorden moet voldoen aan de regels, gesteld in een foutendiscussie. Afwijken hiervan levert strafpunten op, ook al voer je het experiment perfect uit.
- Chemicaliën en laboratoriummateriaal worden in principe niet **vervangen of aangevuld**. Indien je dat toch wilt of nodig vindt, wordt daar de eerste keer straffeloos gevolg aan gegeven. Ieder volgend verzoek van je levert een **af trek van 1 punt** op van de in het totaal 40 punten voor het practicum.
- Als je een gedeelte van het practicum afgesloten hebt, moet je de betreffende antwoordbladen in de daarvoor bestemde envelop doen. Plak de envelop niet dicht.
- Een officiële Engelstalige versie is –alleen ter verduidelijking– bij de zaalassistent op verzoek beschikbaar.

Apparatuur en benodigdheden

Voor gemeenschappelijk gebruik in het lab:
Verwarmingselement ingesteld op 70 °C (staat in de zuurkast)
Gedestilleerd water (H ₂ O) in voorraadtanks (om je spuitfles bij te vullen)
Latex veiligheidshandschoenen (vraag naar andere als je allergisch bent voor latex)
Gelabelde afvalcontainers voor opdracht 1 (organische vloeisoffen) en opdracht 3 (alle vloeistoffen)
Afvalcontainer voor gebroken glaswerk en capillairtjes
Op iedere werkplek:
Veiligheidsbril
Föhn (haardroger)
Markeerstift (permanent)
Potlood en lineaal
Stopwatch, vraag de zaalassistent als je uitleg hiervoor nodig hebt. (Na afloop mag je de stopwatch houden.)
Pincet
Microspatel
Glazen roerstaaf
Witte keramische tegel
Tissue
Spuitfles met gedestilleerd water
9 Eppendorfbuisjes in een schuimrubber blok
TLC-plaat in een afgesloten (hersluitbaar) plastic zakje
Plastic spuit (100 cm ³) met polypropreen filter
Pipetteerballon
14 Pasteurpipetten met schaalverdeling
Petrischaal met ingegraveerde studentcode
Buret
Buretstandaard en buretklem
Pipet (10 cm ³)
2 Bekerglazen (400 cm ³)
Bekerglas met horlogeglas en met filtreerpapier dat gebruikt wordt voor TLC
10 Capillairtjes (in bovengenoemd bekerglas met horlogeglas)
2 Maatcilinders (25 cm ³)
3 Erlenmeyers (200 cm ³)
Bekerglas (250 cm ³)
2 Bekerglazen (100 cm ³)
Trechter
Maatkolf (100 cm ³)
30 Reageerbuizen in een rekje*
Indicatorpapiertjes met een pH-staalkaart in een (hersluitbaar) plasticzakje*
Houten reageerbuisklem*
2 Reageerbuisstopjes*

* Worden pas uitgereikt bij opdracht 3

Chemicaliënlijst

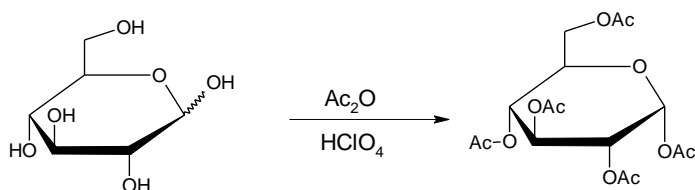
Sets voor 4-6 personen	R zin	S zin
0,025 mol/dm ³ (mol/L) ferroïne-oplossing	52/53	
0,2 % difenylamine, (C ₆ H ₅) ₂ NH oplossing in conc. H ₂ SO ₄	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
0,1 mol/dm ³ K ₃ [Fe(CN) ₆] oplossing	32	
Puimsteen/kooksteentjes (Pumice)		
Op iedere werkplek:		
50 mg watervrij ZnCl ₂ in een klein buisje (in het schuimrubberen blok, gelabeld met een code)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg β-D-glucopyranose pentaacetaat (gelabeld BPAG)		
3,00 g watervrij glucose, C ₆ H ₁₂ O ₆ , voorgewogen in een klein potje		
(CH ₃ CO) ₂ O in erlenmeyer (12 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O in een klein potje (10 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH in een klein potje (15 cm ³)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH in een klein potje (10 cm ³)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30% HClO ₄ in CH ₃ COOH in een potje (1 cm ³)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 isobutyl-acetaat / isoamyl-acetaat in een klein potje (20 cm ³), gelabeld ELUENT	11-66	16-23-25-33
vast K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O monster met een code in een klein potje	32	22-24/25
ZnSO ₄ oplossing gelabeld met een code en concentratie (200 cm ³)	52/53	61
0,05136 mol/dm ³ Ce ⁴⁺ oplossing (80 cm ³)	36/38	26-36
1,0 mol/dm ³ H ₂ SO ₄ oplossing (200 cm ³)	35	26-30-45
Monsteroplossingen voor opdracht 3 (worden verstrekt als je aan opdracht 3 begint)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

Risico- en Veiligheidszinnen

Risicozinnen voor bijzondere gevaren (R-zinnen)			
1	In droge toestand ontplofbaar.	33	Gevaar voor cumulatieve effecten
10	Ontvlambaar.	34	Veroorzaakt brandwonden.
11	Licht ontvlambaar.	35	Veroorzaakt ernstige brandwonden.
22	Schadelijk bij opname door de mond.	39	Gevaar voor ernstige onherstelbare effecten.
32	Vormt zeer vergiftige gassen in contact met zuren.		
Combinatie van bijzondere R-zinnen			
20/22	Schadelijk bij inademing en bij opname door de mond.	36/38	Irriterend voor de ogen en de huid.
23/24/25	Vergiftig bij inademing, aanraking met de huid, en opname door de mond.	50/53	Zeer vergiftig voor in water levende organismen; kan in het aquatische milieu op langere termijn schadelijke effecten veroorzaken.
26/27/28	Zeer vergiftig bij inademing, aanraking met de huid en opname door de mond.	52/53	Schadelijk voor in water levende organismen en kan in het aquatische milieu op langere termijn schadelijke effecten veroorzaken.
Veiligheidsaanbevelingen (S-zinnen)			
7	In goed gesloten verpakking bewaren.	30	Nooit water op deze stof gieten.
16	Verwijderd houden van ontstekingsbronnen-niet roken.	33	Maatregelen treffen tegen ontladingen van statische elektriciteit.
22	Stof niet inademen.	36	Draag geschikte beschermende kleding.
23	Gas/rook/damp/spuitnevel niet inademen.	45	In geval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen).
25	Aanraking met de ogen vermijden.	60	Deze stof en/of de verpakking als gevaarlijk afval afvoeren.
26	Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen.	61	Voorkom lozing in het milieu. Vraag om speciale instructies/veiligheidskaart.
Combinatie van bijzondere S-zinnen			
24/25	Vermijd contact met de huid en met de ogen.	36/37/39	Draag deugdelijke beschermende kleding, handschoenen, en oog/gezichtsbescherming.
36/37	Draag deugdelijke beschermende kleding en handschoenen.		

Opdracht 1

Synthese van α -D-glucopyranose-pentaacetaat

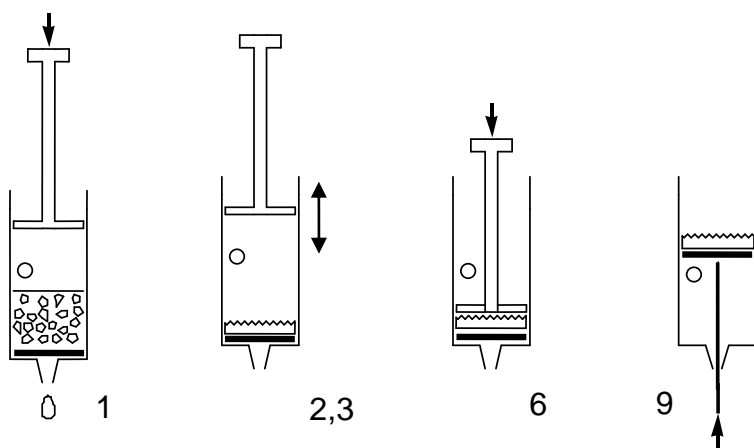


Opgelet: Gebruik handschoenen wanneer je met azijnzuur (acetic acid) en azijnzuuranhydride (acetic anhydride) werkt. Laat het de laboratoriumassistenten weten wanneer je hebt gemorst.

Voeg 12 cm^3 (mL) zuiver azijnzuur toe aan 12 cm^3 (mL) azijnzuuranhydride (dat is verstrekt in een erlenmeyer), meng en voeg $3,00\text{ g}$ glucose toe. Voeg met een pasteurpipet 5 druppels 30% HClO_4 opgelost in azijnzuur toe. Na de toevoeging van de katalysator kan het mengsel behoorlijk warm worden. Het azijnzuuranhydride wordt in overmaat toegevoegd.

Dek het mengsel af en laat het gedurende 10 minuten staan. De erlenmeyer af en toe omzwenken (ronddraaien). Giet daarna het mengsel in 100 cm^3 water in een bekglas. Kras met de glazen roerstaaf langs de wand van het bekglas om kristallisatie op gang te brengen en laat het gedurende 10 minuten kristalliseren. Filtreer het product en was het twee keer met 10 cm^3 water. Gebruik daarbij de plastic spuit en het poreuze polypropreen filterschijfje.

Filtrezen met een plastic spuit

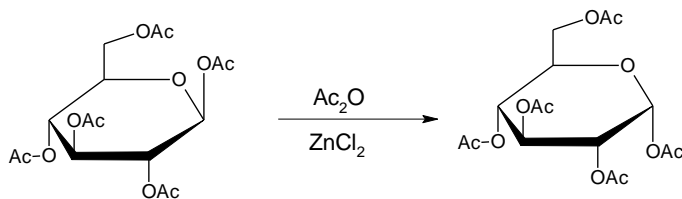


1. Trek de zuiger eruit. Vul de spuit van boven met de suspensie die moet worden gefiltreerd. Vul de spuit tot de onderkant van het gaatje. Doe de zuiger er weer in.
2. Dek het gaatje af met je vinger en druk de zuiger naar beneden tot het gaatje.
3. Open het gaatje en trek de zuiger omhoog. Zuig geen lucht door het filter.
4. Herhaal de stappen 2-3 net zolang tot de vloeistof eruit is.
5. Herhaal de stappen 1-4 tot alle vaste stof op het filter is.
6. Duw de zuiger tegen het filterschijfje en pers de vloeistof eruit.
7. Was het product twee keer met 10 cm^3 water via de stappen 1-4.
8. Duw de zuiger tegen het filterschijfje en pers het water eruit.
9. Trek de zuiger er weer uit, met het gaatje afgedekt, om het filterschijfje uit de spuit te halen. (Duwen met het eind van je spatel kan hierbij helpen.)

- a) Doe je product in de open petrischaal waar je studentcode is ingekrast. Laat het op je tafel liggen. De organisatoren zullen het drogen, wegen en de zuiverheid ervan bepalen.
- b) Bereken de theoretische opbrengst (massa) van je product in g. ($M(C) = 12$ g/mol, $M(O) = 16$ g/mol, $M(H) = 1,0$ g/mol)

Synthese van α -D-glucopyranose-pentaacetaat uit β -D-glucopyranose-pentaacetaat

Een alternatieve synthese van α -D-glucopyranose-pentaacetaat gaat uit van β -D-glucopyranose-pentaacetaat dat gemakkelijk verkrijgbaar is. In dit experiment bestuderen we de kinetiek van deze reactie met dunnelaagchromatografie.



Voeg $1,5 \text{ cm}^3$ azijnzuuranhydride toe aan 50 mg watervrij ZnCl_2 (van te voren afgewogen in een reageerbuis). Voeg 100 mg zuiver β -D-glucopyranose-pentaacetaat (BPAG) toe en zorg ervoor dat alle vaste stof is opgelost door de reageerbuis voorzichtig te schudden. Breng drie druppels uit dit mengsel over in een eppendorfbuisje, voeg $0,5 \text{ cm}^3$ methanol toe en bewaar het.

Plaats de reageerbuis in het verwarmingsapparaat in de dichtstbijzijnde zuurkast. Doe de reageerbuis in het verwarmingsblok dat van te voren is ingesteld op $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Meng de inhoud van de reageerbuis af en toe. Breng gedurende de reactie een aantal keren een monster van drie druppels uit het mengsel in een eppendorfbuisje. Gebruik hiervoor pasteurpipetten. Neem de monsters na 2 , 5 , 10 , en 30 minuten. Meng elk monster onmiddellijk met $0,5 \text{ cm}^3$ methanol om de reactie te stoppen.

Prepareer een silica TLC-plaat met de verzamelde monsters om de kinetiek van de reactie te bestuderen. Breng ook de referentiestoffen aan die je nodig hebt voor de identificatie van de vlekken op de plaat. Markeer de vlekken met een potlood en ontwikkel de plaat in het isobutyl-acetaat/isoamyl-acetaat (1:1) eluens. Verwarm de plaat met een föhn (haardroger) (in de zuurkast!) om de vlekken zichtbaar te maken (de kleur is stabiel). Als het nodig is voor een juiste evaluatie mag je één keer om een nieuwe TLC-plaat vragen zonder dat het je punten kost.

- c) Maak een schets van je TLC-plaat op het antwoordblad en doe je plaat in het hersluitbare plastic zakje met het label.
- d) Interpreteer de resultaten van je experiment door de vragen op het antwoordblad te beantwoorden.

Opdracht 2

Hint: De pipet heeft boven een merkteken (ijkstreep) en onder ook één. Stop bij de onderste merkstreep om het exacte volume uit te meten. Dus laat niet alle oplossing eruit lopen.

Als kaliumhexacyanoferraat(II), $K_4[Fe(CN)_6]$, wordt toegevoegd aan een oplossing die zinkionen bevat, dan vormt zich onmiddellijk een neerslag. Het is jouw opdracht om uit te vinden wat de stoichiometrische samenstelling (verhoudingsformule) is van het neerslag. Dit neerslag bevat geen kristalwater.

De neerslagreactie is kwantitatief en verloopt zo snel dat hij kan worden gebruikt voor een titratie. Het eindpunt van de titratie kan worden bepaald door gebruik te maken van een redoxindicator, maar eerst moet de concentratie van de kaliumhexacyanoferraat(II)-oplossing worden bepaald.

Bereiding van de $K_4[Fe(CN)_6]$ oplossing en de bepaling van zijn exacte concentratie.

Los de vaste stof $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422,41$ g/mol) op in de kleine erlenmeyer en breng het kwantitatief over in de $100,00$ cm³ (mL) maatkolf en vul aan tot de ijkstreep. Pipetteer $10,00$ cm³ van de kaliumhexacyanoferraat(II)oplossing. Voeg voor de titratie toe: 20 cm³ van de 1 mol/dm³ (mol/L) zwavelzuuroplossing en twee druppels ferroïne indicatoroplossing. Titreer met de $0,05136$ mol/dm³ Ce^{4+} oplossing. Herhaal de titratie zo vaak als nodig is. In een zuur milieu is Ce^{4+} een sterke oxidator die bij reactie wordt omgezet tot Ce^{3+} .

- Vermeld de volumes van de Ce^{4+} oplossing die nodig waren.
- Geef de reactievergelijking van de reactie die plaatsvindt tijdens de titratie. Wat was de massa van jouw $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ monster?

De reactie tussen zinkionen en kaliumhexacyanoferraat(II)

Pipetteer $10,00$ cm³ van de hexacyanoferraat(II)oplossing en voeg 20 cm³ van de 1 mol/dm³ zwavelzuuroplossing toe. Voeg vervolgens toe: drie druppels indicatoroplossing (difenyamine) en twee druppels $K_3[Fe(CN)_6]$ oplossing. De indicator is pas actief wanneer het monster wat hexacyanoferraat(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$, bevat. Titreer daarom langzaam met de zinkoplossing. Ga door totdat er een blauwachtig violette kleur verschijnt. Herhaal de titratie zo vaak als nodig is.

- Vermeld de volumes van de zinkoplossing die nodig waren.
- Verwerk de titratieresultaten door de vragen te beantwoorden op het antwoordblad.
- Bepaal de verhoudingsformule van het neerslag.

Opmerking: Ook als je niet de theoretisch verwachte uitkomst krijgt, kun je toch de maximale score krijgen.

Opdracht 3

Opgelet: Behandel alle onbekende oplossingen met de nodige voorzichtigheid alsof zij giftig en corrosief zijn. Deponeer de behandelde oplossingen na afloop in het daartoe bestemde afvalvat.

De föhn (haardroger) verwarmt uitgeblazen lucht tot 500 °C. Richt de föhn (haardroger) niet rechtstreeks op lichaamsdelen of brandbare materialen. Wees voorzichtig met het hete uiteinde van de föhn (haardroger).

Breng altijd eerst een kooksteentje in vloeistoffen voordat je ze gaat opwarmen om spatten te vermijden. Richt bij het verwarmen nooit de opening van een reageerbuis op een persoon.

Je hebt acht onbekende waterige oplossingen tot je beschikking. Elke oplossing bevat één enkele verbinding. Dezelfde ionsoort kan in meer dan één oplossing aanwezig zijn. Elke verbinding is opgebouwd uit één soort kationen en één soort anionen uit onderstaande lijst:

Kationen: H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}

Anionen: OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , S^{2-} , HS^- , Cl^- , ClO_4^- , MnO_4^- , Br^- , I^-

Om de onbekende oplossingen te analyseren, heb je de beschikking over reageerbuizen en een verwarmingselement. Behalve gedestilleerd water en pH indicatorpapier zijn geen andere reagentia voorhanden.

Identificeer de verbindingen in de oplossingen **1-8**. Je kunt daarvoor onder andere de oplosbaarheidstabel vermeld op de volgende bladzijde gebruiken. Wanneer je niet in staat bent om een ion exact te identificeren, geef dan een zo kort mogelijke lijst van de in jouw ogen nog mogelijke ionen.

Opmerkingen:

De onbekende oplossingen kunnen kleine onzuiverheden bevatten die erin gekomen zijn door blootstelling aan de lucht. De concentratie van alle oplossingen bedraagt ongeveer 5% (massaprocent). Dit betekent dat wanneer verwacht mag worden dat een neerslag ontstaat, dat dit voor de hoofdcomponenten duidelijk waarneembaar is. In sommige gevallen wordt niet onmiddellijk een neerslag verkregen; sommige stoffen kunnen een tijdje in een oververzadigde oplossing aanwezig blijven voordat ze neerslaan. Trek niet te snel een negatieve conclusie, wacht - indien gewenst - 1 tot 2 minuten. Wees opmerkzaam voor alle signalen die op een reactie kunnen wijzen.

Denk eraan dat het verwarmen van een oplossing alle reacties versnelt en dat het de oplosbaarheid van de meeste stoffen verhoogt. Het verwarmen kan reacties uitlokken die bij kamertemperatuur niet plaatsvinden.

Naam:

Code: NED-...

Oplosbaarheidstabel van een aantal verbindingen (zouten) bij 25 °C

	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Sr ²⁺	Ag ⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sb ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
CH ₃ COO ⁻														HR			1,0	↓	↓	↓			↓
C ₂ O ₄ ²⁻			3,6	↓			↓		↓	(Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO ₂ ⁻	HR				HR			HR		↓ R				HR	↓		0,41 ((Y))	↓ R	↓	↓			↓
NO ₃ ⁻																							
F ⁻		0,13		↓	0,5		↓	4,0	1,0	↓ (W)	↓ (W)	1,4	2,6	↓	1,6	↓			↓		0,16	↓	↓
SO ₄ ²⁻							0,21									↓	0,84		↓		↓	↓	
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓ (W)	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR		1,0	HR	HR		↓ (W)	HR		↓	↓	HR	↓ (Y)	↓	↓	↓	HR	↓	↓
ClO ₄ ⁻						2,1																	
MnO ₄ ⁻	HR							HR	↓ R	R		HR					0,91	R		R		↓ R	
Br ⁻																	↓ ((Y))					0,98	
I ⁻											R			↓ R			↓ (Y)	1,0				↓ (Y)	↓ (B)

Leeg vakje: Oplosbare verbinding ↓: Onoplosbare verbinding **R:** Redoxreactie bij kamertemperatuur

HR: Oplosbaar bij kamertemperatuur. In een hete oplossing vindt een reactie plaats met een zichtbaar effect (niet noodzakelijk de vorming van een neerslag).

Oplosbaarheid in g (verbinding) per 100 g water. Alleen nauwkeurig bekende waarden voor de oplosbaarheid tussen 0,1 en 4,0 g per 100 g water zijn weergegeven.

Neerslagen waarvan de kleur duidelijk verschilt van die van de gehydrateerde ionen: (B) = zwart, (P) = paars, (W) = wit, ((Y)) = lichtgeel, (Y) = geel.

Naam:

Code: NED-...

Opdracht 1

10% van het totaal

1a	1b	1c	1d	Opdracht 1
30	2	12	4	48

a) Opbrengst van het product in g, gemeten door de organisatie:

b) Bereken de theoretische opbrengst van het product in g.

Theoretische opbrengst:

c) Maak een schets van je ontwikkelde TLC-plaat en laat de TLC-plaat op de tafel liggen om te worden beoordeeld.

d) **Interpreteer je experiment** door het juiste antwoord aan te kruisen.

De acetyleringsreactie van glucose is exotherm.

- a) Ja
- b) Nee
- c) Dat kun je op basis van deze experimenten niet zeggen.

De isomerisatiereactie van β -D-glucopyranose-pentaacetaat kan worden gebruikt voor de synthese van zuiver α -D-glucopyranose-pentaacetaat.

- a) Ja
- b) Nee
- c) Dat kun je op basis van deze experimenten niet zeggen.

Opdracht 2

15 % van het totaal

2a	2b	2c	2d	2e	Opdracht 2
25	4	25	6	5	65

a) Volumes van de Ce^{4+} oplossing die bij de titraties zijn gebruikt:

Gemiddeld verbruikt volume (V_1):

b) De vergelijking van de reactie die tijdens de titratie plaatsvindt:

Berekening van de massa van het $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ monster:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ massa (m):

c) Volumes van de Zn^{2+} oplossing die bij de titraties zijn gebruikt:

Gemiddeld verbruikt volume (V_2):

d) Kruis het juiste antwoord aan.

De difenylamine-indicator verandert van kleur bij het eindpunt van de titratie

- a) omdat de concentratie van de Zn^{2+} ionen toeneemt.
 b) omdat de concentratie van de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ionen afneemt.
 c) omdat de concentratie van de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ionen toeneemt.
 d) omdat de indicator vrijkomt uit zijn complex.

In welke vorm komt de indicator voor als het eindpunt nog **niet** bereikt is?

- a) geoxideerd
- b) gereduceerd
- c) gecomplexeed met een metaalion

In het begin van de titratie is de redoxpotentiaal van het hexacyanoferraat(II) - hexacyanoferraat(III) koppel lager dan de redoxpotentiaal van de difenylamine-indicator.

- a) Juist
- b) Onjuist

- e) Bepaal de verhoudingsformule van het neerslag. Laat zien hoe je aan het antwoord bent gekomen.

De verhoudingsformule van het neerslag:

Vervangen of aangevulde Items: Student handtekening: Supervisor handtekening:

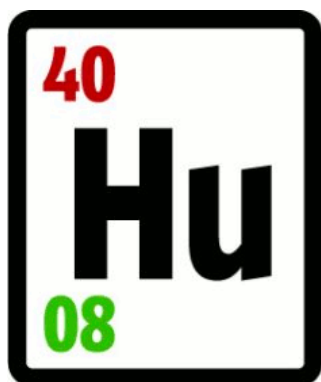
Opdracht 3

15 % van het totaal

Opdracht 3
108

Vul deze tabel pas in wanneer je klaar bent met al je bepalingen.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kation								
Anion								



40th International Chemistry Olympiad

Theoretical Problems

Answers

17 July 2008
Budapest, Hungary

Copyright © 2008 by 40th International Chemistry Olympiad, Some rights reserved



This work is licensed under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/> or send a letter to Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, California, 94105, USA.

You are free:

- to Share — to copy, distribute and transmit this work including unlimited teaching use
- to Adapt — to make derivative works

Under the following conditions:

- Attribution. You must attribute the work with a reference to the Theoretical problems for the 40th International Chemistry Olympiad, Budapest (but not in any way that suggests that the authors endorse you or your use of the work).
- Share Alike. If you alter, transform, or build upon this work, you may distribute the resulting work only under the same, similar or a compatible license.
- For any reuse or distribution, you must make clear to others the license terms of this work. The best way to do this is with a link to the web page above.
- Any of the above conditions can be waived if you get permission from the copyright holder.

40th International Chemistry Olympiad
Institute of Chemistry
Eötvös Loránd University
Pázmány Péter sétány 1/A
H-1117 Budapest
Hungary
E-mail: info@icho.hu or olimpia@chem.elte.hu
Web: www.icho.hu

Name:

Code: XXX-

Problem 1

6% of the total

1a	1b	1c	1d	Task 1
4	2	8	8	22

The label on a bottle containing a dilute aqueous solution of an acid became damaged. Only its concentration was readable. A pH meter was nearby, and a quick measurement showed that the hydrogen ion concentration is equal to the value on the label.

- a) Give the formulae of four acids that could have been in the solution if the pH changed one unit after a tenfold dilution.

--	--	--	--

Any univalent, strong acid (HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄) is acceptable. HF is not!

- b) Could it be possible that the dilute solution contained sulfuric acid?

Sulfuric acid: $pK_{a2} = 1.99$

Yes No

If yes, calculate the pH (or at least try to estimate it) and show your work.

No, the first dissociation step can be regarded as complete in aqueous solutions, thus $[H^+] > c_{acid}$.

2 points are given for 'No'.

No text or calculations are needed later, and no pts will be given here.

pH:

Name:

Code: XXX-

c) Could it be possible that the solution contained acetic acid?

Acetic acid: $pK_a = 4.76$

Yes No

If yes, calculate the pH (or at least try to estimate it) and show your work.

Yes, but only in quite dilute solutions can this happen. 1 pt for ticking yes

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{H}^+] \quad (1 \text{ pt})$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (1 \text{ pt})$$

This means that $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$

Formula:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_w} - [\text{H}^+] \quad (2 \text{ pt})$$

a sum of 4 pts

The pH of the solution must be acidic, but close to 7.

6.5 is a good guess. (1 pt for reasonable guess – between 6 and 7)

A good approximation is: $[\text{H}^+] = \sqrt[3]{(KK_w)}$

The full equation can be solved through iteration: $[\text{H}^+] = \sqrt[3]{(K + [\text{H}^+])K_w}$

Starting with a neutral solution two cycles of iteration give identical results:

$5.64 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ as the required concentration. Exact pH is 6.25. 3 pts

pH:

Name:

Code: XXX-

- d) Could it be possible that the solution contained EDTA (ethylene diamino tetraacetic acid)? You may use reasonable approximations.

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

Yes No

If yes, calculate the concentration.

Yes (1 pt)

We can suppose that this solution would be quite acidic, so the 3rd and 4th dissociation steps can be disregarded. (1 pt) The following equations are thus true:

$$c = [H_4A] + [H_3A^-] + [H_2A^{2-}] = [H^+] \quad (1 \text{ pt})$$

$$[H^+] = [H_3A^-] + 2[H_2A^{2-}] \quad (1 \text{ pt})$$

This means that $[H_4A] = [H_2A^{2-}]$ (1 pt)

$$K_1 K_2 = \frac{[H^+]^2 [H_2A^{2-}]}{[H_4A]} = [H^+]^2 \quad (\text{or } pH = (pK_1 + pK_2) / 2 = 2.15) \quad (2 \text{ pts})$$

$$c = 0.0071 \text{ mol/dm}^3 \quad (1 \text{ pt})$$

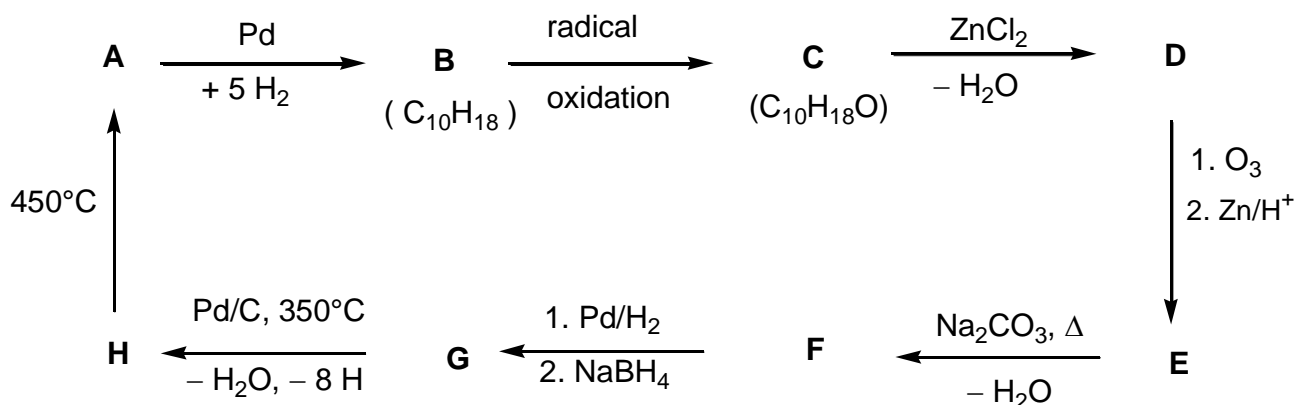
©EDTA:

Problem 2

7% of the total

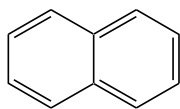
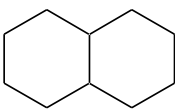
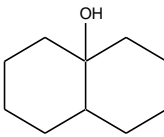
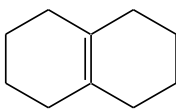
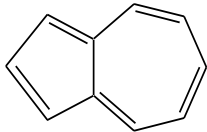
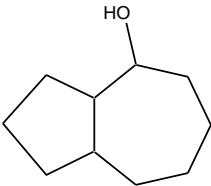
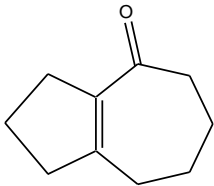
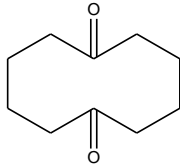
Task 2
18

Determine the structure of the compounds **A-H** (stereochemistry is not expected), based on the information given in the following reaction scheme:



Hints:

- **A** is a well-known aromatic hydrocarbon.
- A hexane solution of **C** reacts with sodium (gas evolution can be observed), but **C** does not react with chromic acid.
- ^{13}C NMR spectroscopy shows that **D** and **E** contain only two kinds of CH_2 groups.
- When a solution of **E** is heated with sodium carbonate an unstable intermediate forms at first, which gives **F** on dehydration.

A 	B 	C 	D 
H 	G 	F 	E 

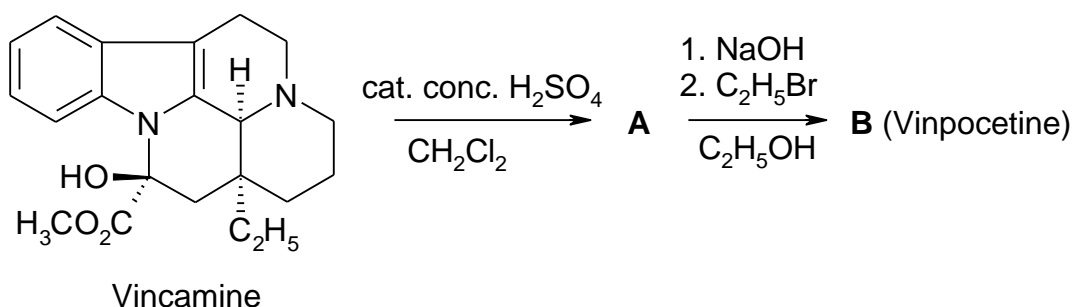
2 pts each, 4 pts for F

Problem 3

6% of the total

3a	3b	3c	Task 3
4	8	2	14

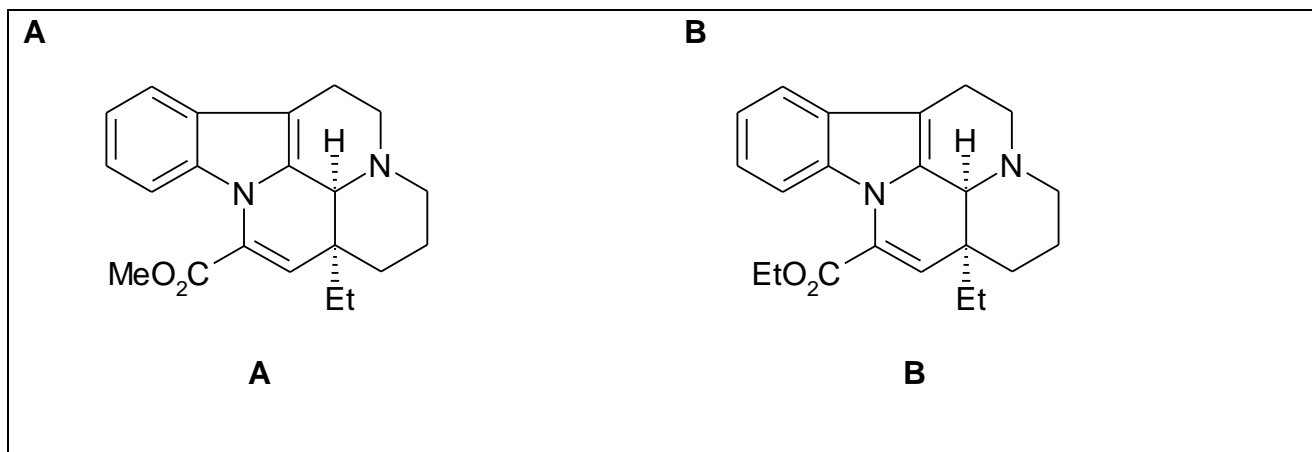
Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) is one of the best selling original drugs developed in Hungary. Its preparation relies on a natural precursor, (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), which is isolated from the vine plant, *vinca minor*. The transformation of (+)-vincamine to vinpocetine is achieved in two steps depicted below.



All compounds (**A** to **F**) are enantiomerically pure compounds.

- The elementary composition of **A** is: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- **B** has 3 other stereoisomers.

a) Propose structures for the intermediate **A** and vinpocetine (**B**).



A study of the metabolism of any drug forms a substantial part of its documentation. There are four major metabolites each formed from vinpocetine (**B**): **C** and **D** are formed in hydrolysis or hydration reactions, while **E** and **F** are oxidation products.

Name:

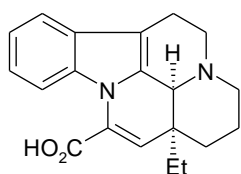
Code: XXX-

Hints:

- The acidity of the metabolites decreases in the order **C** >> **E** >> **D**. **F** does not contain an acidic hydrogen.
- **C** and **E** each have 3 other stereoisomers, while **D** and **F** each have 7 other stereoisomers.
- **F** is a pentacyclic zwitterion and it has the same elementary analysis as **E**:
C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- The formation of **E** from **B** follows an electrophilic pattern.
- The formation of **D** from **B** is both regio- and stereoselective.

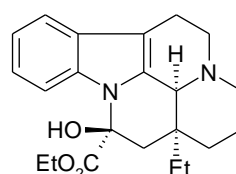
b) Propose one **possible** structure for each of the metabolites **C**, **D**, **E** and **F**!

C



C apovincaminic acid

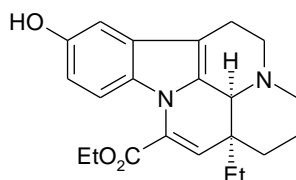
D



D ethyl vincamate

Both stereoisomers around the new chiral center are acceptable.

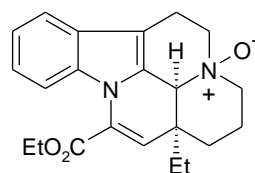
E



E 10-hydroxyvinpocetine

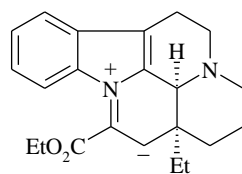
All aromatic positions for the OH are acceptable in **E**.

F



F vinpocetine N-oxide

c) Draw a resonance structure for **B** that explains the regioselective formation of **D** and the absence of the alternate regioisomer in particular.



Problem 4

6% of the total

4a	4b	4c	4d	4e	Task 4
6	2	6	8	6	28

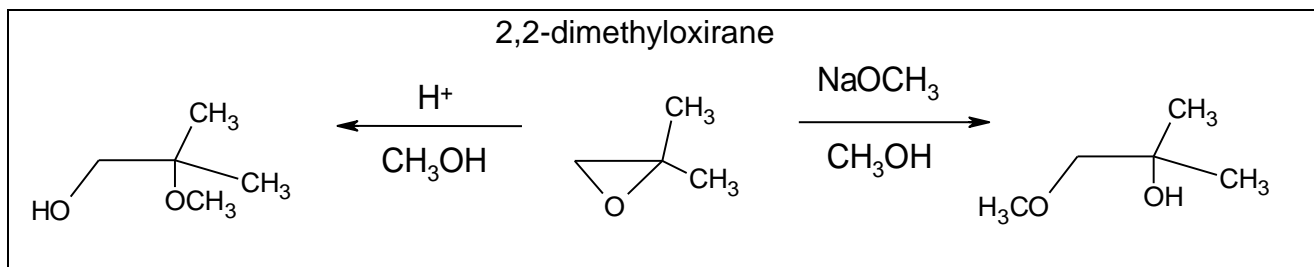
A major transformation route for oxiranes (epoxides) is ring opening. This may be accomplished in various ways.

On acid catalysis the reactions proceed through cation-like (carbenium ion-like) species. For substituted oxiranes the direction of ring opening (which C–O bond is cleaved) depends on the stability of the intermediate carbenium ion. The more stable the intermediate carbenium ion the more probable its formation. However, an open carbenium ion (with a planar structure) only forms if it is tertiary, benzylic or allylic.

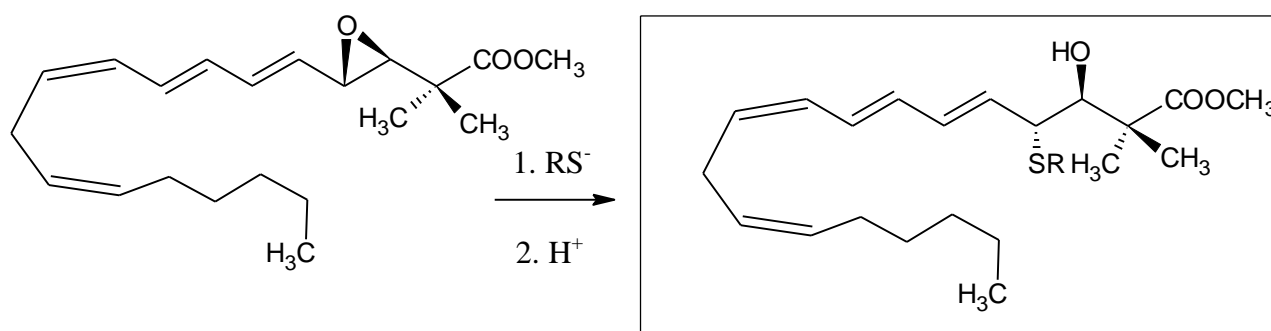
On base catalysis the sterically less hindered C–O bond is cleaved predominantly.

Keep stereochemistry in mind throughout the whole problem. To depict stereochemistry use only the \blacktriangleleft \cdots --- bond symbols and nothing else where necessary.

- a) Draw the structure of the reactant and the predominant products when 2,2-dimethyloxirane (1,2-epoxy-2-methylpropane) reacts with methanol at low temperatures, catalysed by
- sulfuric acid
 - NaOCH_3 .



- b) Draw the structure of the predominant product when the epoxide ring of the following leukotriene derivative is opened with a thiolate (RS^-).

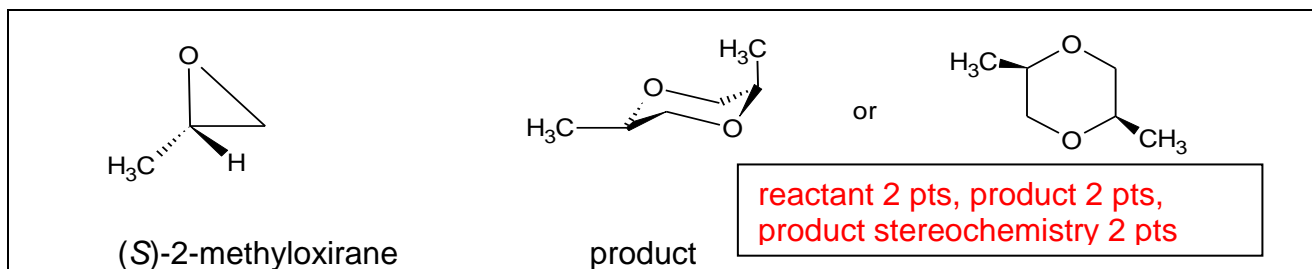


Different porous **acidic** aluminosilicates can also be used to catalyse the transformation of alkyl oxiranes. In addition to ring opening, cyclic dimerisation is found to be the main reaction pathway producing mainly 1,4-dioxane derivatives (six-membered saturated rings with two oxygen atoms in positions 1,4).

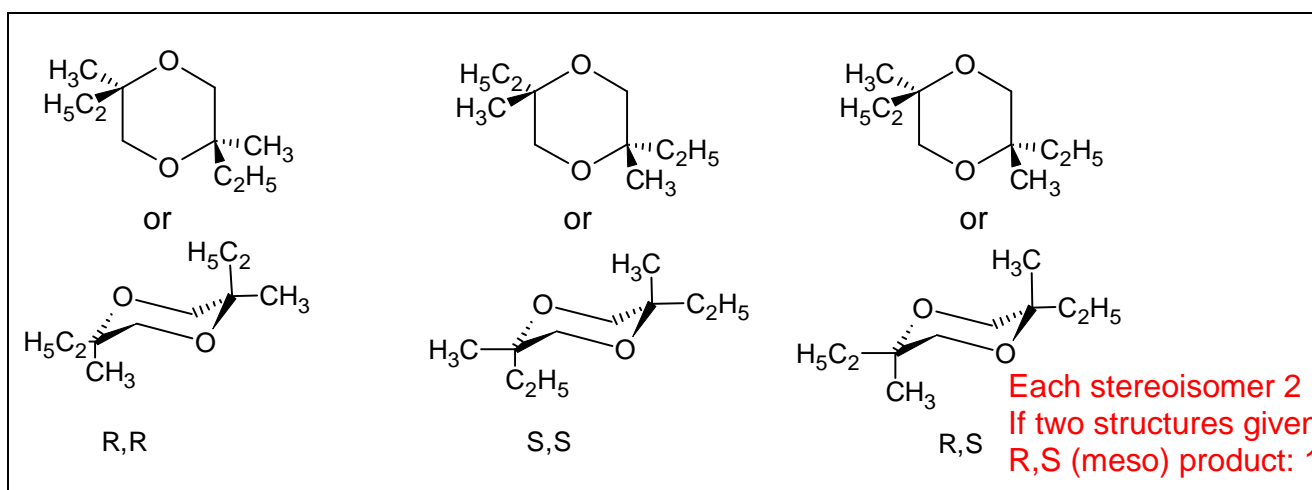
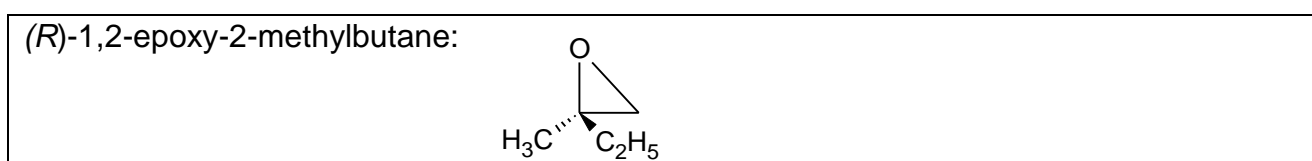
Name:

Code: XXX-

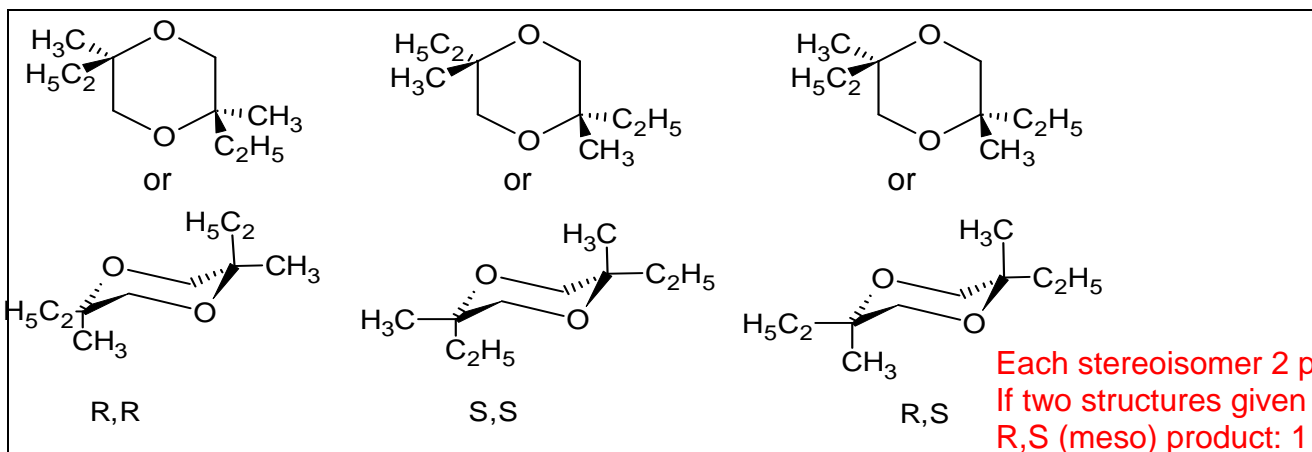
- c) Draw the structure(s) of the most probable 1,4-dioxane derivative(s) when the starting compound is (S)-2-methyloxirane ((S)-1,2-epoxypropane). Give the structure of the reactant as well.



- d) Draw the structure(s) of the substituted 1,4-dioxane(s) when the epoxide reacting is (R)-1,2-epoxy-2-methylbutane ((R)-2-ethyl-2-methyloxirane). Give the structure of the reactant as well.



- e) Give the structure(s) of the substituted 1,4-dioxane(s) when this reaction is carried out with racemic 1,2-epoxy-2-methylbutane (2-ethyl-2-methyloxirane).



Problem 5

7% of the total

5a	5b	Task 5
67	33	100

A and **B** are white crystalline substances. Both are highly soluble in water and can be moderately heated (up to 200 °C) without change but both decompose at higher temperatures. If an aqueous solution of 20.00 g **A** (which is slightly basic, pH ≈ 8.5-9) is added to an aqueous solution of 11.52 g **B** (which is slightly acidic, pH ≈ 4.5-5) a white precipitate **C** forms that weighs 20.35 g after filtering, washing and drying. The filtrate is essentially neutral and gives a brown colour reaction with an acidified KI solution. When boiled, the filtrate evaporates without the appearance of any residue.

The white solid **D** can be prepared by the heating of **A** in the absence of air. The exothermic reaction of **D** with water gives a colourless solution. This solution, if kept in an open container, slowly precipitates a white solid **E** and leaves water. Upon prolonged exposure to air at room temperature, solid **D** is transformed into **E** as well. However, heating **D** in air at 500 °C produces a different white substance **F**, which is barely soluble in water and has a mass of only 85.8% of the **E** formed from the same amount of **D**. **F** gives a brown colour reaction with an acidified solution of KI.

E can be converted back into **D** but ignition above 1400 °C is required for this purpose. The reaction of **B** and **D** in water forms the precipitate **C** and is accompanied by a characteristic odour.

a) Give the formulae of the substances A - F

A	Ba(NO ₂) ₂ 8 pts	B	(NH ₄) ₂ SO ₄ 8 pts	C	BaSO ₄ 4 pts	25 bonus points if both A and B are identified correctly.
D	BaO 4 pts	E	BaCO ₃ 4 pts	F	BaO ₂ 14 pts	

b) Write balanced equations for **all the reactions mentioned**. (The equation for the thermal decomposition of **B** is not required.)

Equations:

Suggestions for the treatment of some errors:

If the student chooses Ca or Sr for the cation in **A**, the solution may be qualitatively partly correct but it contradicts the stoichiometric data. In this case the student loses the points for the Ba containing species but gets full points for all otherwise correct equations, with the obvious exception of the peroxide formation. The choice of any other metal nullifies the points for all formulae and equations featuring the metal. The choice of HPO₄²⁻ for the anion of **B** is treated similarly. Minor errors in the equations (charges, coefficients etc.) will be penalized with 1p each (but obviously no negative score for any item).

Name:

Code: XXX-



(Remark: NH_4HSO_4 boils without further decomposition at 490 °C. This is not a widely taught fact and its knowledge cannot be expected from the students.)



Detailed solution:

The problem contains quite a number of clues to the identification of the compounds. It is clear that **A**, **D**, **E**, and **F** all contain the same element; with a water-soluble solid compound stable at 1400 °C, probably a metal. The aqueous solution of a metal compound giving a precipitate and pure water upon standing in the air strongly hints at the formation of a carbonate, possibly from a soluble hydroxide. A likely conclusion is that **D** is an oxide, limiting the choice of the metal to Sr or Ba. (One might also consider Li, Ca, or Tl which are less satisfactory because $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is poorly soluble while the solubilities of Li_2CO_3 and Tl_2CO_3 are quite significant.) If **E** is an alkaline earth metal carbonate, then the molar mass of **F** could be either $M_{\text{Ca}} + 45.8$, or $M_{\text{Sr}} + 39.05$, or $M_{\text{Ba}} + 32$. Since **F** is formed by heating the oxide in air, the former two do not make any sense while the latter is consistent with BaO_2 . This is confirmed by the oxidative capability of **F**.

The odour appearing in the reaction of **B** with $\text{Ba}(\text{OH})_2$ indicates that the former might be an ammonium salt. Assuming that the reaction of **A** and **B** is a simple precipitation between a barium salt and an ammonium salt, we get an equivalent mass of 48 for the anion of the precipitate. This might be either SO_4^{2-} or HPO_4^{2-} but the acidity of **B** is consistent with the former and, in addition, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ would not give the same BaHPO_4 precipitate with $\text{Ba}(\text{OH})_2$ as with $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. If we accept that **B** is $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, we obtain an equivalent mass of 46 for the anion of **A**. This and the surrounding chemistry are consistent with the nitrite ion.

Problem 6

7% of the total

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Task 6
3	5	3	6	6	12	10	45

A feathery, greenish solid precipitate can be observed if chlorine gas is bubbled into water close to its freezing point. Similar precipitates form with other gases such as methane and noble gases. These materials are interesting because vast quantities of the so-called methane-hydrates are supposed to exist in nature (comparable in quantity with other natural gas deposits).

These precipitates all have related structures. The molecules of water just above its freezing point form a hydrogen-bonded structure. The gas molecules stabilize this framework by filling in the rather large cavities in the water structure forming clathrates.

The crystals of chlorine and methane clathrates have the same structure. Their main characteristics are dodecahedra formed from 20 water molecules. The unit cell of the crystal can be thought as a body-centered cubic arrangement built from these dodecahedra which are almost spherical objects. The dodecahedra are connected via additional water molecules located on the faces of the unit cell. Two water molecules can be found on each face of the unit cell. The unit cell has an edge dimension of 1.182 nm.

There are two types of cavities in this structure. One is the internal space in the dodecahedra (**A**). These are somewhat smaller than the other type of voids (**B**), of which there are 6 for each unit cell.

- a) How many type **A** cavities can be found in a unit cell?

2

- b) How many water molecules are there in a unit cell?

$46 = 20 \times 2$ (dodecahedra) + $6 \times 2 / 2$ (faces)

- c) If all cavities contain a guest molecule, what is the ratio of the number of water to the number of guest molecules?

$46:8 = 5.75$

- d) Methane hydrate is formed with the structure in **c**) at temperatures between 0-10 °C. What is the density of the clathrate?

A unit cell has a volume of $1.182^3 \text{ nm}^3 = 1.651 \text{ nm}^3$. 2 pt
 It contains 8 methane and 46 water molecules with a mass of $957 \text{ g mol}^{-1} / N_A = 1.589 \cdot 10^{-21} \text{ g}$. 2 pt
 The density is $1.589 / 1.651 = 0.962 \text{ g/cm}^3$. 2 pt

Name:

Code: XXX-

Density:

- e) The density of chlorine hydrate is 1.26 g/cm^3 . What is the ratio of the number of water and guest molecules in the crystal?

The mass of a unit cell with this density is: $1.651 \text{ nm}^3 \cdot 1.26 \text{ g/cm}^3 = 2.081 \cdot 10^{-21} \text{ g}$, meaning 1253 g/mol for the contents.

Subtracting the waters, this means 424.3 g/mol for the chlorine atoms, giving 11.97 chlorine atoms in a unit cell. 2 pts

The ratio is then 6 (5.98) chlorine molecules for the 46 waters, or a ratio of 7.68. 1 pts

It is expected that only the 6 larger B type cavities contain chlorine. 3 pts

Ratio:

Which cavities are likely to be filled in a perfect chlorine hydrate crystal? Mark one or more.

- Some A Some B All A All B

Covalent radii reflect atomic distances when the atoms are covalently bonded. Nonbonded or van der Waals radii give a measure of the atomic size when they are not bonded covalently (modeled as hard spheres).

Atom	Covalent radius (pm)	Nonbonded radius (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Name:

Code: XXX-

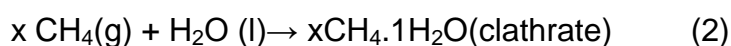
- f) Based on the covalent and nonbonded radii of these atoms estimate lower and upper bounds for the average radii of the cavities where possible. Show your reasoning.

Methane fits in both cavities, its radius is appr. $37 + 77 + 120 \text{ pm} = 234 \text{ pm}$. 3 pts
 The chlorine molecule, with a radius of $180 + 99 \text{ pm} = 279 \text{ pm}$, fits only in **B**. 3 pts
 Thus $234 \text{ pm} < r(\mathbf{A}) < 279 \text{ pm}$ and $279 \text{ pm} < r(\mathbf{B})$
 2 pts 2 pts 2 pts

$< r(\mathbf{A}) <$

$< r(\mathbf{B})$

Let us consider the following processes



- g) What are the signs of the following molar quantities referring to these reactions in the given direction at $4 \text{ }^\circ\text{C}$? Mark with a $-$, 0 or $+$.

	sign
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

$+, -, -, -, -, -, -, -$

Under these conditions, methane clathrate forms, while ice melts to water, so the Gibbs energy changes are of opposite signs.

Freezing is an exothermic process with an entropy decrease in both cases.

The entropy decrease of the clathrate formation is larger in magnitude, as it involves a gas-solid transition.

The relation of the reaction enthalpies can be inferred from these facts:

$$\Delta G_m(1) > \Delta G_m(2)$$

$$\Delta H_m(1) - T \Delta S_m(1) > \Delta H_m(2) - T \Delta S_m(2)$$

$$T (\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)) > \Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$$

$$\text{a negative quantity} > \Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$$

1 pt each, the last 3 pts.

Name:

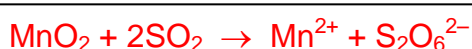
Code: XXX-

Problem 7**8% of the total**

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Task 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

The dithionate ion ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) is a rather inert inorganic ion. It can be prepared by bubbling sulphur-dioxide continuously into ice-cooled water to which manganese dioxide is added in small increments. Dithionate and sulphate ions are formed under these circumstances.

a) Write the balanced chemical equations for the two reactions.



After the reaction is complete, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ is added to the mixture until the sulphate ions are fully precipitated. This is followed by the addition of Na_2CO_3 .

b) Write the balanced equation for the reaction that takes place upon addition of Na_2CO_3 .



Sodium dithionate is then crystallized by evaporating some of the solvent. The prepared crystals dissolve readily in water and do not give a precipitate with BaCl_2 solution. When the solid is heated and maintained at $130\text{ }^\circ\text{C}$, 14.88 % weight loss is observed. The resulting white powder dissolves in water and does not give a precipitate with BaCl_2 solution. When another sample of the original crystals is kept at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for a few hours, 41.34 % weight loss occurs. The resulting white powder dissolves in water and gives a white precipitate with BaCl_2 solution.

c) Give the composition of the prepared crystals and write balanced equations for the two processes that occur during heating.

Formula:



Equation ($130\text{ }^\circ\text{C}$):



Equation ($300\text{ }^\circ\text{C}$):



Name:

Code: XXX-

Although dithionate ion is a fairly good reducing agent thermodynamically, it does not react with oxidants in solution at room temperature. At 75 °C, however, it can be oxidized in acidic solutions. A series of kinetic experiments were carried out with bromine as an oxidant.

- d) Write the balanced chemical equation for the reaction between bromine and dithionate ion.



The initial rates (v_0) of the reaction were determined in a number of experiments at 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

- e) Determine the order of the reaction with respect to Br_2 , H^+ and $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, the experimental rate equation, and the value and unit of the rate constant.

Reaction order for Br_2 :	for H^+ :	for $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:
	0	1
	1	1
	(2 pts each)	
Experimental rate equation:	$v = k[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}][\text{H}^+]$ (1 pt)	
	$k = 2.56 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (1 pt: no point if unit is incorrect; unorthodox but correct unit acceptable)	
k:		

Name:

Code: XXX-

In similar experiments, chlorine, bromate ion, hydrogen peroxide and chromate ion have all been used as oxidizing agents at 75 °C. The rate equations for these processes are analogous to the one observed with bromine, the units of all rate constants are the same, the values are $2.53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2.60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2.56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), and $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Experiments were also carried out in acidic sodium dithionate solution without any oxidizing agent. When following the processes by UV spectrophotometry, the slow appearance of a new absorption band around 275 nm was observed. Although hydrogen sulphate ion is a detectable product of the reaction, it does not absorb any light above 200 nm.

- f) Give the formula of the major species causing the new absorption band and write the balanced equation of the chemical reaction occurring in the absence of oxidants.

Species:	SO_2 (or H_2SO_3) 3pts (2 pt for HSO_3^- or SO_3^{2-})
Reaction:	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_2$ 2pts (if sulfur(IV) product is different but consistent with the previous answer also 2 pts)

An experiment was carried out to follow the absorbance at 275 nm with initial concentrations: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$, and the temperature was 75 °C. A pseudo first-order kinetic curve was found with a half-life of 10 hours and 45 minutes.

- g) Calculate the rate constant of the reaction.

k :	$t_{1/2} = 10 \text{ h } 45 \text{ min} = 3.87 \cdot 10^4 \text{ s}$ $k_{\text{obs}} = \ln 2 / t_{1/2} = 1.79 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 2 pts $k = k_{\text{obs}} / [\text{H}^+] = 2.56 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 2 pts (other consistent units also acceptable)
-------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

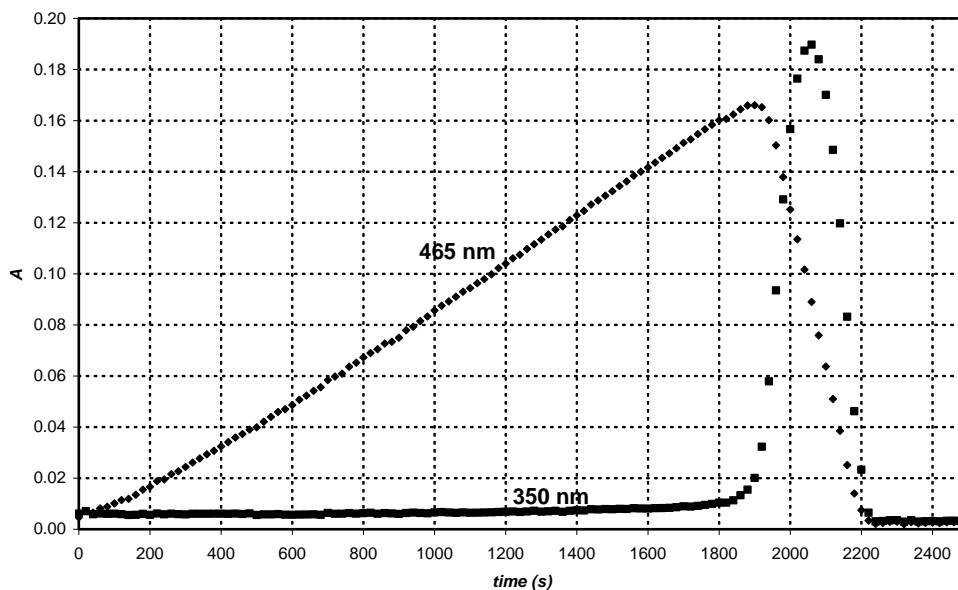
Suggest a balanced chemical equation for the rate determining step of the reactions that used an oxidizing agent.

Rate determining step:	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_2$ 4 pts
------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------

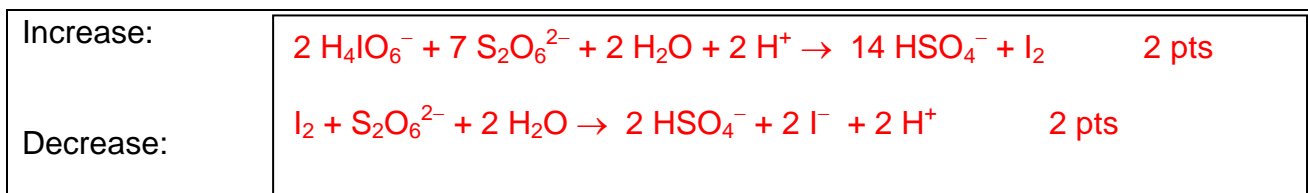
When periodate ion (which is present as H_4IO_6^- in aqueous solution) was used as an oxidant for dithionate ion, the two kinetic curves depicted in the graph were detected at 75 °C in the same experiment at two different wavelengths. The initial concentrations were $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$. At 465 nm, only I_2 absorbs and its molar absorption coefficient is $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. At 350 nm, only I_3^- absorbs and its molar absorption coefficient is $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The optical path length was 0.874 cm.

Name:

Code: XXX-



- h) Write balanced chemical equations for the reactions that occur in the region where the absorbance increases at 465 nm, and in the region where the absorbance decreases at 465 nm.



Calculate the expected time for the maximum absorbance of the kinetic curve measured at 465 nm.

$$t_{\max} = \frac{7}{2} \frac{[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0}{k[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0[\text{H}^+]_0} = \frac{7 \times 5.3 \times 10^{-4} \text{ M}}{2 \times 2.56 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times 0.0519 \text{ M} \times 0.728 \text{ M}} = 1900 \text{ s}$$

5 pts

t_{\max} :

Estimate the expected ratio of the slopes of the increasing and decreasing regions in the kinetic curve measured at 465 nm

slope ratio: 1: -7 (it reflects the stoichiometry)
3 pts

Slope ratio:

Problem 8

7 % of the total

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Task 8
3	3	4	2	3	2	7	3	5	32

Ms. Z was a bright student, whose research project was to measure the complexation of all lanthanide(III) ions with newly designed complexing ligands. One day she monitored the UV-vis absorption with Ce(III) and a particularly poor complexing ligand in a spectrophotometer. She noticed that some small bubbles had formed in the closed cell by the end of the 12-hour experiment. Soon she realized that the presence of the ligand is not necessary to see the bubble formation, and continued her experiments with an acidified CeCl₃ solution. Bubble formation never occurred when she just kept the solution in the spectrophotometer without turning on the instrument. Next, Ms. Z used a small quartz flask, in which she dipped a chloride ion selective electrode and could also withdraw samples regularly for spectrophotometric measurements. She calibrated the chloride ion selective electrode using two different NaCl solutions and obtained the following results:

c _{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Give a formula to calculate the chloride ion concentration of an unknown sample based on the electrode voltage reading (E).

$$[\text{Cl}^-] = \boxed{[\text{Cl}^-] = 10^{-(E+32.2\text{mV})/59.1\text{mV}}}$$

Ms. Z also determined the molar absorption coefficient for Ce³⁺ ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) at 295 nm, and, as a precaution, also for Ce⁴⁺ ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Give a formula to calculate the Ce³⁺ concentration from an absorbance reading at 295 nm (A) measured in a solution containing CeCl₃ (cuvette path length: 1.000 cm).

$$[\text{Ce}^{3+}] = \boxed{[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A_{295\text{nm}}}{35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}}$$

Ms. Z prepared a solution which contained 0.0100 mol/dm³ CeCl₃ and 0.1050 mol/dm³ HCl, and began her experiment by turning on a quartz lamp. HCl does not absorb at 295 nm.

- c) What were the expected initial absorbance and voltage readings?

$$A_{295\text{nm}} = \boxed{[\text{Ce}^{3+}] = 0.0100 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow A_{295\text{nm}} = 0.352}$$

$$E = \boxed{[\text{Cl}^-] = 3 \cdot 0.0100 \text{ mol/dm}^3 + 0.1050 \text{ mol/dm}^3 = 0.1350 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow E = 19.2 \text{ mV}}$$

Name:

Code: XXX-

Before the quantitative experiment Ms. Z collected the gas formed into a carefully neutralized solution of methyl orange (acid-base and redox indicator). Although she saw bubbles going through the solution, the colour did not change or fade even after a day.

- d) Give the formula of two gases, comprised of elements in the illuminated sample, which could not be present given the results of this experiment.

HCl, Cl₂, (O₃, ClO₂) (no oxidation of indicator)

During her quantitative experiment she recorded the absorbance and voltage values regularly. The uncertainty of the spectrophotometric measurements is ± 0.002 and the accuracy of the voltage measurements is ± 0.3 mV.

time (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
E (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

- e) Estimate the average rate of change in the concentrations of Ce³⁺, Cl⁻, and H⁺.

$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$

$d[\text{Cl}^-]/dt =$

$d[\text{H}^+]/dt =$

No significant change in either Cl⁻ or Ce³⁺ concentrations.
[H⁺] = [Cl⁻] - 3 [Ce³⁺], no significant change.
All three values zero. 1 pt each.

The following day, Ms. Z used an intense monochromatic light beam (254 nm) with an intensity of 0.0500 W. She passed this light through a 5-cm long quartz photoreactor filled with the same acidic CeCl₃ solution she had used before. She measured the molar absorption coefficient for Ce³⁺ ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) at 254 nm.

- f) What percentage of the light is absorbed in this experimental setup?

$A = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 5 \text{ cm} \cdot 0.0100 \text{ M} = 120 \Rightarrow (100 - 10^{-118})\% \approx 100\%$

The equipment allowed her to lead the gas first through a drying tube that removed traces of water vapour and then into a closed chamber, whose volume was 68 cm³. The chamber was equipped with a high-precision manometer and an igniter. She first filled the chamber with dry argon to a pressure of 102165 Pa and then she turned on the lamp. In 18.00 hours, the pressure reached 114075 Pa. The temperature of the equipment was 22.0 °C.

Name:

Code: XXX-

g) Estimate the amount of substance of the gas collected in the chamber.

$$p_{\text{partial}} = p_{\text{final}} - p_{\text{initial}} = 114075 \text{ Pa} - 102165 \text{ Pa} = 11910 \text{ Pa}$$

$$n = p_{\text{partial}} V / (RT) = 11910 \text{ Pa} \cdot 0.000068 \text{ m}^3 / (8.314 \text{ J/mol/K} \cdot 295.15 \text{ K}) = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2 pts

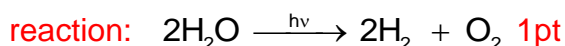
n_{gas} :

At this point, Ms. Z turned off the light and pressed the ignition button. When the chamber cooled down to the initial temperature, the final pressure was 104740 Pa.

Suggest the formula(s) of the gas(es) formed and collected, and give the balanced equation for the original chemical reaction taking place under illumination.

Gas(es):

identity of gases: H₂, O₂ 4 pts



Reaction:

h) What would be the final pressure after the ignition if the chamber was being filled for 24 hours before ignition?

Final pressure: 104740 Pa (saturated water vapour)

$p =$

i) Estimate the quantum yield of product formation in the Ce(III) solution.

Quantum yield:

$3.3 \cdot 10^{-4}$ mol gas formed altogether: $2.2 \cdot 10^{-4}$ mol H₂ and $1.1 \cdot 10^{-4}$ mol O₂.

Light beam intensity $0.0500 \text{ Js}^{-1} \Rightarrow \frac{0.0500 \text{ J/s } \lambda}{hcN_A} = 1.06 \cdot 10^{-7} \text{ mols}^{-1}$ photon

Total time 18.00 h = 64800 s

Total number of absorbed photons: $64800 \text{ s} \cdot 1.06 \cdot 10^{-7} \text{ mols}^{-1} = 6.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Quantum yield for H₂ production: $\Phi = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 6.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0.032$

Quantum yield for O₂ production: $\Phi = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 6.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0.016$

Either value or the quantum yield of the gas production (0.048) is acceptable when demonstrated in a calculation.

Quantum yield:

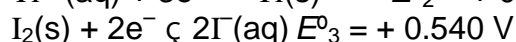
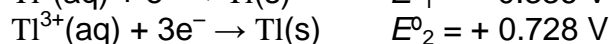
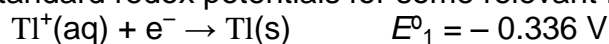
Problem 9

6 % of the total

9a	9b	9c	9d	Task 9
12	21	15	9	57

Thallium exists in two different oxidation states: Tl^+ and Tl^{3+} . Iodide ions can combine with iodine to form tri-iodide ions (I_3^-) in aqueous solutions,

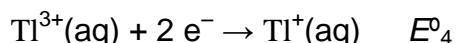
The standard redox potentials for some relevant reactions are:



The equilibrium constant for the reaction $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0.459$.

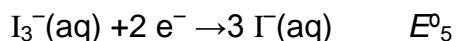
Use $T=25^\circ\text{C}$ throughout this problem.

a) Calculate the redox potential for the following reactions:



$$E_4^0 = \frac{3E_2^0 - E_1^0}{2} = 1.26 \text{ V} \quad 6 \text{ pts}$$

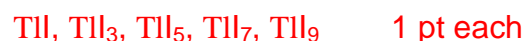
$E_4^0 =$



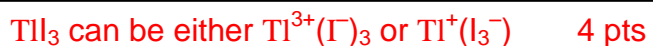
$$E_5^0 = E_3^0 + 0.059/2 \lg(1/K_1) = 0.550 \text{ V} \quad 6 \text{ pts}$$

$E_5^0 =$

b) Write empirical formulae for all theoretically possible neutral compounds that contain one thallium ion and any number of iodide and/or tri-iodide ion(s) as anion(s).



There is an empirical formula that could belong to two different compounds. Which one?



Name:

Code: XXX-

Based on the standard redox potentials, which of the two isomers mentioned above is the stable one at standard conditions? Write the chemical reaction for the isomerisation of the other isomer of thallium iodide.

More stable:	$\text{Tl}^+(\text{I}_3^-)$ as $E^{\circ}_4 > E^{\circ}_5$ or E°_3 , 6 pts
Isomerisation:	$\text{Tl}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{Tl}^+ + \text{I}_3^-$ 6 pts 3 pts for $\text{TlI}_3 = \text{TI}(\text{I}_3)$; 0 pts for $\text{Tl}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{Tl}^+ + \text{I}_2$

Complex formation can shift this equilibrium. The cumulative complex formation constant for the reaction $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{TlI}_4^-$ is $\beta_4 = 10^{35.7}$

- c) Write the reaction that takes place when a solution of the more stable isomer of thallium iodide is treated with an excess of KI. Calculate the equilibrium constant for this reaction.

Reaction:	$\text{Tl}^+ + \text{I}_3^- + \text{I}^- \rightarrow \text{TlI}_4^-$ 3 pts
<p>This reaction could be regarded as sum of three reactions: $\text{Tl}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Tl}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ $-E^{\circ}_4 = -1.26 \text{ V}$, thus $\Delta_r G_4^{\circ} = nFE_4^{\circ} = 243.1 \text{ kJ/mol}$ $\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-(\text{aq})$ $E^{\circ}_5 = 0.550 \text{ V}$, thus $\Delta_r G_5^{\circ} = -nFE_5^{\circ} = -106.1 \text{ kJ/mol}$ $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{TlI}_4^-$ $\beta_4 = 10^{35.7}$ thus $\Delta_r G_6^{\circ} = -RT \ln \beta_4 = -203.8 \text{ kJ/mol}$ The net free enthalpy change is $\Delta_r G_7^{\circ} = \Delta_r G_4^{\circ} + \Delta_r G_5^{\circ} + \Delta_r G_6^{\circ} = -66.8 \text{ kJ/mol}$ Thus $K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_7^{\circ}}{RT}\right) = 4.96 \cdot 10^{11}$ 3 pts each for $\Delta_r G^{\circ}_{(4-6)}$ and for K_2.</p>	
K_2 :	

If the solution of the more stable isomer is treated with a strong basic reagent precipitation of a black substance can be observed. After the water content of the precipitate is removed, the remaining material contains 89.5% thallium (by mass).

- d) What is the empirical formula of this compound? Show your calculations. Write a balanced equation for its formation.

<p>Supposing that the substance contains TI and an anion, the formula of the compound is TI_aX_b and the following equation holds:</p> $\frac{a \cdot 204.4}{a \cdot 204.4 + bM_x} = 0.895$ <p>From the values $b = 1, 3$ and $a = 1, 2, 3$ only $b = 3, a = 2$ gives a realistic $M_x = 16.0 \text{ g/mol}$. X is oxygen. 4 pts</p>	
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

Name:

Code: XXX-

Formula:

Tl_2O_3 . 2 pts

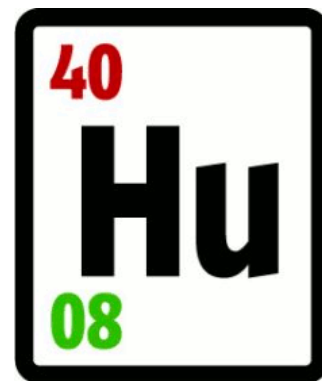
Equation:

$2 \text{TlI}_3 + 6 \text{OH}^- \rightarrow \text{Tl}_2\text{O}_3 + 6 \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ 3 pts
2 pts if H^+ or H_3O^+ ions are written at the right side of the equation.

Name: _____

Code: XXX- _____

40th International Chemistry Olympiad



Practical tasks

15 July 2008

Name:

Code: XXX-

Budapest, Hungary

Copyright © 2008 by 40th International Chemistry Olympiad, Some rights reserved



This work is licensed under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/> or send a letter to Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, California, 94105, USA.

You are free:

- to Share — to copy, distribute and transmit this work including unlimited teaching use
- to Adapt — to make derivative works

Under the following conditions:

- Attribution. You must attribute the work with a reference to the Practical tasks for the 40th International Chemistry Olympiad, Budapest (but not in any way that suggests that the authors endorse you or your use of the work).
- Share Alike. If you alter, transform, or build upon this work, you may distribute the resulting work only under the same, similar or a compatible license.
- For any reuse or distribution, you must make clear to others the license terms of this work. The best way to do this is with a link to the web page above.
- Any of the above conditions can be waived if you get permission from the copyright holder.

40th International Chemistry Olympiad
Institute of Chemistry
Eötvös Loránd University
Pázmány Péter sétány 1/A
H-1117 Budapest
Hungary
E-mail: info@icho.hu or olimpia@chem.elte.hu
Web: www.icho.hu

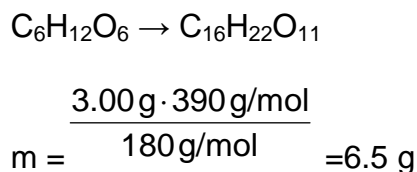
Task 1**10% of the total**

1a	1b	1c	1d	Task 1
30	2	12	4	48

a) Yield of the product in g, measured by the organizer:

The samples are dried by the organizers. Full pts for a 60-100% yield, linear scale between 0-60% yield. The typical yield is 70%.
 Purity is checked by solubility (acetone) and TLC. If there is no insoluble material and no impurity is detectable by TLC, the full points for the yield are received.
 If there is a considerable (easily visible) amount of insoluble material or impurity on the TLC plate, then 0 point is received for the yield (only possible in case of intentional contamination).
 5 points off if filter disc is submitted.

b) Calculate the theoretical yield of your product in g.



Theoretical yield:

c) Sketch your developed TLC plate and leave on your desk to be evaluated,

If both standards and all samples are present and labeled: 5 pts
 If any sample is missing: 2 pts, if more than one is missing: 0 pt.
 Loading of the plate: if over- or underloading does not interfere with the evaluability: 4 pts, if interfering, but evaluation is still possible: 2 pts, if evaluation is not possible: 0 pt
 If the development is appropriate (minor tilting is acceptable): 3 pts. If erratically developed, but still evaluable (the two isomers separate): 1 pt, otherwise 0 pt.

Name:

Code: XXX-

d) **Interpret your experiment** and choose the correct answer.

The acetylation reaction of glucose is exothermic.

- a) Yes
- b) No
- c) Cannot be decided based on these experiments

The isomerisation reaction of β -D-glucopyranose pentaacetate can be used for the preparation of pure α -D-glucopyranose pentaacetate.

- a) Yes
- b) No
- c) Cannot be decided based on these experiments

Solutions: a, a (2 pts. each)

Name:

Code: XXX-

Task 2**15 % of the total**

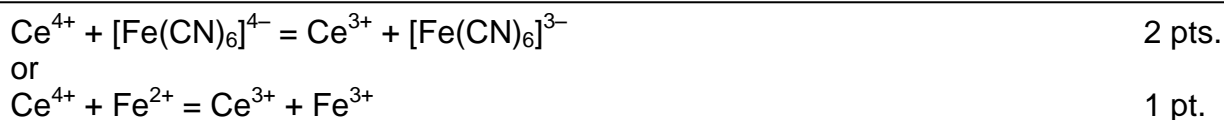
2a	2b	2c	2d	2e	Task 2
25	4	25	6	5	65

a) Ce^{4+} consumptions:

Full marks (25 pts.) if V_1 is within 0.15 cm^3 of the expected value recalculated from the $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mass. Zero marks if deviation is more than 0.50 cm^3 . Linear scale is applied in between.

Average volume consumed (V_1):

b) The titration reaction:



Calculation of sample mass:

$$m = c_{\text{Ce}} V_1 10 \cdot M \quad \text{2 pts.}$$

Actual sample masses will be distributed with the exam copies.

 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mass (m):

c) Zinc consumptions:

Full marks (25 pts.) if V_2 is within 0.15 cm^3 of the expected value recalculated from $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mass, zinc concentrations and empirical ratio. Zero marks if the deviation is more than 0.50 cm^3 . Linear scale is applied in between.

Average volume consumed (V_2):

d) Mark the correct answer.

The diphenyl amine indicator changes in colour at the end point

- a) because the concentration of the Zn^{2+} ions increases.
 b) because the concentration of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ions decreases.
 c) because the concentration of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ions increases.
 d) because the indicator is liberated from its complex.

Name:

Code: XXX-

Which form of the indicator is present before the end point?

- a) Oxidized
 b) Reduced
 c) Complexed to a metal ion

At the beginning of the titration the redox potential for the hexacyanoferrate(II) - hexacyanoferrate(III) system is lower than the redox potential of the diphenyl amine indicator.

- a) True
 b) False

Solutions: b, b, a (2 pts. each)

e) Determine the formula of the precipitate. Show your work.

The mole ratio of the zinc:hexacyanoferrate(II) in the precipitate can be evaluated as:

$$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Fe}(\text{CN})_6} = \frac{10c_{\text{Zn}}V_2M}{m}$$

Values for c_{Zn} are distributed according to country color (found on seating plan)

Red/Pink: 0.0500 Green: 0.0450 Blue: 0.0475 Yellow/Ivory: 0.0525

The empirical ratio obtained from the experiments is 1.489.

Calculating the zinc/hexacyanoferrate(II) ratio: 3 pts.

Cations are needed to make the precipitate neutral and only potassium is present.

The precipitate is $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. 2 pts.

Any other reasonable calculation giving the same result is accepted.

Hydrogen instead of potassium ($\text{H}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ or $\text{KHZn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$) is also acceptable.

Mistakes in units, dilution factors, significant figures (not 3 or 4 in 2b) carry a penalty of 1 pt. in each calculation.

The formula of the precipitate:

Items replaced or refilled:

Student signature:

Supervisor signature:

Name:

Code: XXX-

Task 3**15 % of the total**

Task 3
108

Only fill out this table when you are ready with all your assignments.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Cation								
Anion								

6 pts for each correctly identified ion except for HCO_3^- and HS^- which are worth 12 pts, bringing up the total to 108 points.

Partial points will be awarded in the following cases:

Anions:

AgNO_3 : Full points if NO_3^- is the only anion shown. 3 pts for ClO_4^- only. 3 pts if fluoride appears together with nitrate and/or perchlorate. Otherwise 0 pt.

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: 3 pts if NO_3^- and/or ClO_4^- appear together with CH_3COO^- . 1 pt for nitrate and/or perchlorate on their own. Otherwise 0 pt.

3 pts for CO_3^{2-} instead of HCO_3^- , and for S^{2-} instead of HS^- .

Cations:

In the case of all alkali metal compounds, 2 pts for an incorrect alkali metal.

1 pt for Ca^{2+} or Sr^{2+} instead of Ba^{2+} .

Solution

The solutions received by the students contain the following compounds. The country colours can be found on the laboratory seating plan.

Country colour	1	2	3	4	5	6	7	8
Blue	AgNO ₃	KHCO ₃	NH ₄ ClO ₄	NaOH	NaHS	Pb(OAc) ₂	BaI ₂	MgSO ₄
Green	Pb(OAc) ₂	NH ₄ ClO ₄	NaOH	NaHS	MgSO ₄	KHCO ₃	AgNO ₃	BaI ₂
Ivory	NH ₄ ClO ₄	Pb(OAc) ₂	KHCO ₃	BaI ₂	AgNO ₃	MgSO ₄	NaHS	NaOH
L.Blue	NaHS	MgSO ₄	BaI ₂	NH ₄ ClO ₄	Pb(OAc) ₂	AgNO ₃	NaOH	KHCO ₃
L.Green	BaI ₂	NaHS	MgSO ₄	AgNO ₃	NaOH	NH ₄ ClO ₄	KHCO ₃	Pb(OAc) ₂
Pink	MgSO ₄	NaOH	AgNO ₃	Pb(OAc) ₂	KHCO ₃	BaI ₂	NH ₄ ClO ₄	NaHS
Red	NaOH	BaI ₂	Pb(OAc) ₂	KHCO ₃	NH ₄ ClO ₄	NaHS	MgSO ₄	AgNO ₃
Yellow	KHCO ₃	AgNO ₃	NaHS	MgSO ₄	BaI ₂	NaOH	Pb(OAc) ₂	NH ₄ ClO ₄

The problem can be approached in many ways. Intuition is very helpful in the tentative assignment of some compounds in the early phases of the work. A systematic solution is given here for the blue Country colour.

All solutions are colourless (NaHS may be slightly yellowish because of polysulfide impurity). Solutions **1**, **3**, **6**, **7**, and **8** are practically neutral (pH paper reading about 5-6). Solution **2** is basic (pH = 9) while solutions **4** and **5** are very strongly basic (pH > 11).

We can exclude all ions that only form coloured compounds in aqueous solutions: Cr³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and MnO₄⁻. (In principle we should also exclude Mn²⁺ but its solutions have a very light pink colour that might be mistaken for colourless. The yellowish solution is strongly basic hence its colour cannot be attributed to iron.) The compounds of H⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, and HSO₄⁻ with the possible counter-ions could only exist in markedly acidic solutions; therefore they can also be safely excluded.

Thus the list of possible ions is:

Cations: NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺, K⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ag⁺, Ba²⁺, Pb²⁺.

Anions: OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, CH₃COO⁻, C₂O₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, F⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, SO₄²⁻, S²⁻, HS⁻, Cl⁻, ClO₄⁻, Br⁻, I⁻.

The unknown solutions react with each other as follows (\downarrow = precipitate; \uparrow = volatile product; “no change” means even when boiled, unless indicated otherwise):

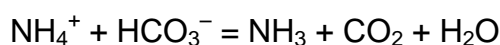
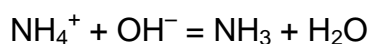
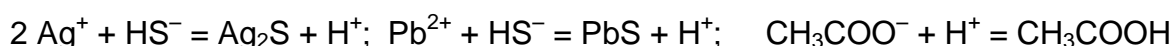
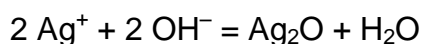
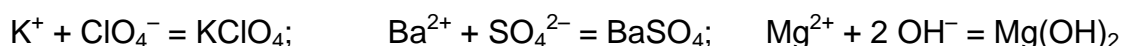
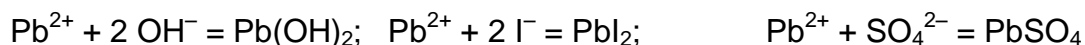
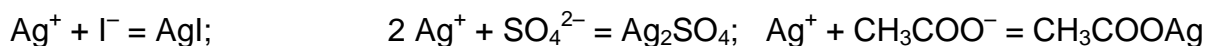
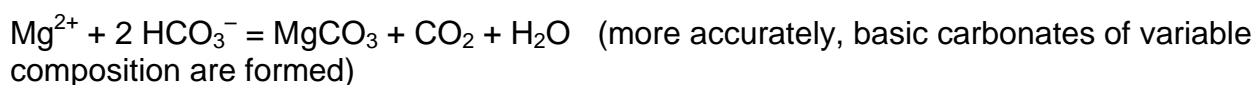
	1 AgNO ₃	2 KHCO ₃	3 NH ₄ ClO ₄	4 NaOH	5 NaHS	6 Pb(OAc) ₂	7 BaI ₂	8 MgSO ₄
1 AgNO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
2 KHCO ₃	\downarrow light yellow \uparrow neutral, odourless	—	—	—	—	—	—	—
3 NH ₄ ClO ₄	no change	\downarrow white crystals (*)	—	—	—	—	—	—
4 NaOH	\downarrow brown-black	no change	boiling: \uparrow basic, odour of ammonia	—	—	—	—	—
5 NaHS	\downarrow black solution turns acidic	no change	boiling: \uparrow basic, odour of NH ₃ , H ₂ S	no change	—	—	—	—
6 Pb(OAc) ₂	\downarrow white crystals	\downarrow white \uparrow neutral, odourless	no change	\downarrow white	\downarrow black	—	—	—
7 BaI ₂	\downarrow yellow	\downarrow white \uparrow (**)	no change	no change	no change	\downarrow yellow	—	—
8 MgSO ₄	\downarrow white crystals	no change (***)	no change	\downarrow white	no change (****)	\downarrow white	\downarrow white	—

(*): upon boiling, the formation of NH₃ is detectable by its odour and by pH paper.

(**): gas bubbles are usually not observed when **2** is in excess.

(***): upon boiling, an odourless gas evolves and a white precipitate forms.

(****): upon boiling, a white precipitate forms and the odour of H₂S appears.



Two groups of the observed phenomena give instant clues to the identification of some of the ions.

First, the reactions of **2** are often accompanied with the formation of a colourless and odourless gas that can only be CO_2 . Thus **2** contains CO_3^{2-} or HCO_3^- .

Second, there are only 3 dark precipitates that can form from the given ions: Ag_2O , Ag_2S , and PbS . This fact, together with the pH of the solutions, instantly identifies the cation of **1** as Ag^+ , the cation of **6** as Pb^{2+} , the anion of **4** as OH^- , and the anion of **5** as sulfide or hydrosulfide (confirmed by the distinct smell of the solution).

The choice between the latter two can be made by measuring the pH of the solution formed in the reaction of **5** with an excess of **1** or **6**. In the case of **1**, the reaction mixture is strongly acidic. Thus the anion of **5** is HS^- .

The evolution of CO_2 in the reaction with Ag^+ and Pb^{2+} also identifies the anion of **2** as HCO_3^- . (in accord with the moderately basic pH)

The reaction of **3** and **4** yields ammonia. **4** is obviously not a solution of NH_3 itself. Thus the cation of **3** is NH_4^+ .

2+4 do not form either a precipitate or ammonia. The cations of **2** and **4** are Na^+ or K^+ .

2+5 do not form either a precipitate or ammonia. The cation of **5** is an alkali metal.

3 is the only solution that does not give a precipitate with Ag^+ . Accordingly, it can be ammonium nitrate, fluoride, or perchlorate. But it does give a precipitate with **2**, a hydrocarbonate of Na^+ or K^+ . Thus the anion of **3** is ClO_4^- and the cation of **2** is K^+ .

4 does not give a precipitate with NH_4ClO_4 . The cation of **4** is Na^+ .

5 does not give a precipitate either with NH_4ClO_4 (K^+) or with a mixture of KHCO_3 and NaOH (Li^+). The cation of **5** is Na^+ .

7 forms no precipitate or ammonia with NaOH but gives a precipitate with KHCO_3 . **7** cannot be an alkali metal perchlorate because it forms yellow precipitates with **1** and **6**. Thus the cation of **7** is Ba^{2+} and the anion of **7** is I^- .

At room temperature **8** gives a precipitate with OH^- but not with HS^- which means it can only be a salt of a Group 2A metal. Thus the reaction of **8** with BaI_2 is obviously one

between Ba^{2+} and the anion of **8**. The latter is very likely SO_4^{2-} but HCO_3^- and H_2PO_4^- are also theoretically possible. The solution of **8** is unchanged upon boiling and gives a white precipitate with Ag^+ . This excludes both HCO_3^- and H_2PO_4^- . Thus the anion of **8** is SO_4^{2-} . This instantly identifies the cation of **8** as Mg^{2+} .

6 is a soluble compound of lead. The anion could be CH_3COO^- , NO_2^- , NO_3^- , or ClO_4^- . The slight odour of acetic acid might give a clue. Unlike **1**, the reaction of an excess of **6** with HS^- does not yield a markedly acidic solution which shows that **6** is a salt of a weak acid. If **6** were a nitrite, it would give a yellowish precipitate with Ag^+ . It would also react with NH_4ClO_4 upon heating with the evolution of N_2 (and nitrogen oxides from the reaction with HS^- would also be noticeable). The absence of these reactions indicates that the anion of **6** is CH_3COO^- .

Soluble salts of silver are even less numerous, the only choices are NO_3^- , F^- , and ClO_4^- . The anion can be examined if one removes the silver ions from the solution of **1** with an excess of NaOH . The Ag_2O precipitate quickly separates from the solution which can be easily poured off. This solution, containing the anion of **1**, does not give a precipitate with BaI_2 which rules out F^- . The solubility of KClO_4 is quite significant; therefore the absence of a precipitate with KHCO_3 is inconclusive. The anion of **1** is therefore either NO_3^- or ClO_4^- .