

# 19<sup>e</sup> Internationale Chemieolympiade, Veszprém 1987, Hongarije

## Theorie

woensdag 8 juli 1987 te (8.00—13.00 u)

### Opgave 1.

Afvalwater wordt biologisch gezuiverd in een waterzuiveringsinstallatie. Van de koolhydraatverontreiniging ("CH<sub>2</sub>O") in dat afvalwater wordt 45% volledig geoxideerd, 10% ondergaat anaërobe afbraak door fermentatie (er ontstaan twee verbindingen) en de rest blijft achter in de slurrie. De totale gasproductie bedraagt 16 m<sup>3</sup> per dag (25 °C, 100 kPa.)

De gasconstante  $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

- Bereken hoeveel kg koolhydraat per dag in de slurrie achterblijft.
- Hoeveel warmte kan dagelijks geproduceerd worden door verbranding van het gevormde methaan? De verbrandingsenthalpie van methaan bedraagt  $-882 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- Hoeveel afvalwater wordt in deze fabriek dagelijks verwerkt (in m<sup>3</sup>/dag), uitgaande van het gegeven dat de koolhydraatverontreiniging in het afvalwater 250 mg dm<sup>-3</sup> bedraagt?

### Opgave 2.

Van een hydraat van een natriumzout van fosforzuur wordt 500 mg volledig opgelost in 50,00 cm<sup>3</sup> 0,100 mol dm<sup>-3</sup> zwavelzuuroplossing. De oplossing wordt aangevuld met gedestilleerd water tot 100,0 cm<sup>3</sup>.

Hiervan worden monsters genomen van 20,00 cm<sup>3</sup> en getitreerd met 0,100 molair NaOH standaardoplossing met thymolftaleïen als indicator. Het gemiddelde verbruik bedraagt 26,53 cm<sup>3</sup>. De pH van de oplossing bij het eindpunt is 10,00.

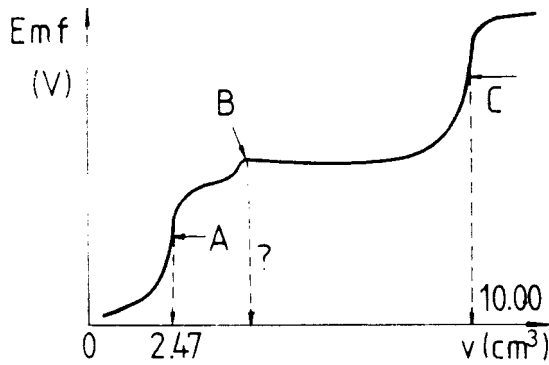
- Bereken de verdeling in molpercentages van de verschillende al of niet geprotoneerde deeltjes H<sub>n</sub>PO<sub>4</sub><sup>n-3</sup> bij het eindpunt van de titratie.
- Wat is de precieze formule van het opgeloste zout?  
Gegevens: relatieve atoommassa's: Na: 23,0 en P: 31,0  
Cumulatieve protoneringsconstanten:  $\log \beta_1 = 11,70$  ;  $\log \beta_2 = 18,6$  ;  $\log \beta_3 = 20,6$ .

$$\text{Protoneringsconstante } \beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^n}.$$

### Opgave 3.

Een monster van 25,00 cm<sup>3</sup> van een neutrale oplossing van KCl en KCN wordt potentiometrisch getitreerd met een standaard oplossing van 0,1000 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> bij 25 °C (zilverelektrode en normaal kalomel halfcel met KNO<sub>3</sub> als zoutbrug).

De protolyse van het cyanide-ion is verwaarloosbaar. Onderstaande titratiecurve wordt verkregen: ( $E$ (= emf) in volt tegen verbruikt aantal cm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub>)



verbruikt zilvernitraat  
 bij punt A 2,47 cm<sup>3</sup>  
 bij punt C 10,00 cm<sup>3</sup>

- De eindpunten van de reacties die gedurende de titratie optreden worden aangegeven met A, B en C. Geef de complete reactievergelijkingen in ionen voor elke reactie.
- Hoeveel cm<sup>3</sup> zilvernitraatoplossing is nodig tot punt B?
- Bereken de concentraties van KCl en KCN in de monsteroplossing (in mol/dm<sup>3</sup>).
- Bereken de  $E$  (emf) in de punten A en C in volt.
- Bereken de molaire verhouding  $\text{Cl}^-/\text{CN}^-$  in punt C in de oplossing en in het neerslag.

Gegevens voor de berekening:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$

$E^\circ(\text{normaal kalomel}) = 0,285 \text{ V}$ .

$K_s(\text{AgCN}) = 10^{-15,8}$        $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,75}$

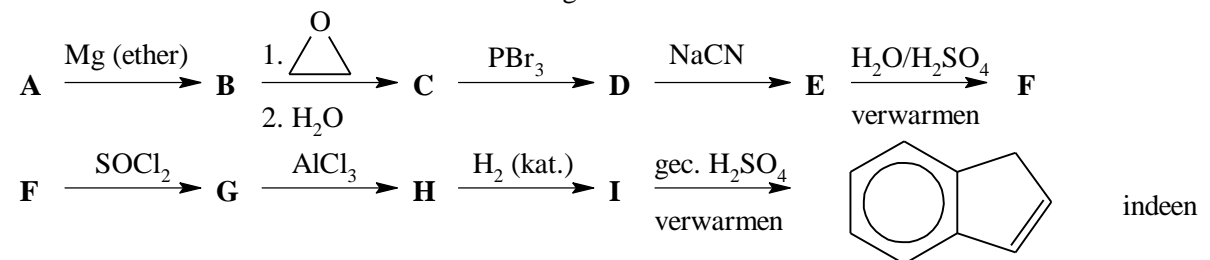
$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21,1}$$

$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ .

#### Opgave 4.

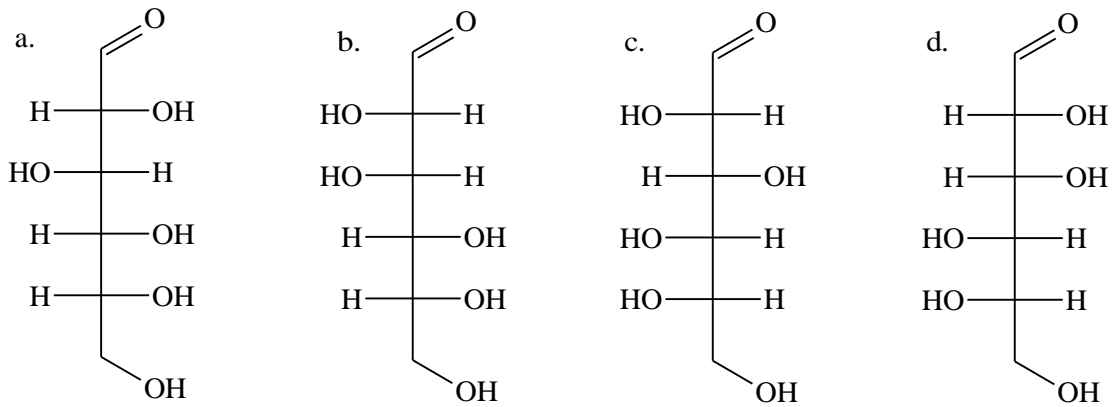
Verbinding **A** wordt via de tussenproducten **B, C, D, E, F, G, H** en **I** omgezet in indeen volgens onderstaande 9 reactiestappen.

Geef de structuurformule van elk der verbindingen A t/m I.

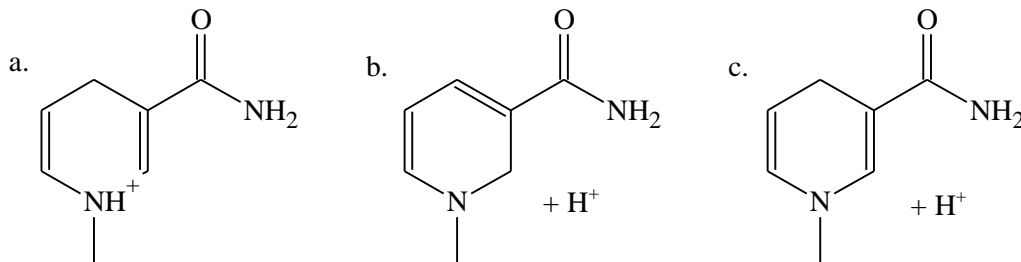


#### Opgave 5.

- Methylbutaan wordt bij hoge temperatuur gechlореerd. Daarbij wordt een H-atoom vervangen door chloor. De reactiesnelheden van de substitutie van een H-atoom aan een primair, secundair en tertiair C-atoom worden verondersteld gelijk te zijn. Wat is de statistische verhouding van de hoeveelheden monochloorsubstitutieproducten aan resp. primaire, secundaire en tertiaire C-atomen?
- Welke van de volgende alkanolen (1-pentanol, 2-pentanol en 2-methyl-2-butanol) reageren met de volgende reagentia?
  - koud, geconc. zwavelzuur;
  - $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - $\text{ZnCl}_2/\text{HCl}$  ; d)  $\text{I}_2/\text{NaOH}$ .
- Welke van de onderstaande structuren van aldohexose zijn I) enantiomeren van elkaar en II) diastereomeren van elkaar?



- D. Twee koolwaterstoffen met dezelfde molecuulformule  $C_4H_8$  kunnen gemakkelijk reageren met waterstof in de aanwezigheid van platina katalysator. Na ozonolyse van de oorspronkelijke stof wordt in beide gevallen slechts ethanal gevormd. Geef de structuurformule van beide koolwaterstoffen.
- E. Lecithine, een fosfolipide, wordt volledig gehydrolyseerd. Selecteer uit de onderstaande verbindingen de stoffen die bij deze hydrolyse ontstaan:  
Serine, fosforzuur, sfingosine, choline, glycerol, myoinositol, fosfatidezuur en vetzuren.
- F. Welke van de volgende carbonzuren komen voor in de citroenzuurcyclus (Krebscyclus)?  
maleïnezuur (*cis*-buteendizuur), amandelzuur (2-fenyl-2-hydroxyethaanzuur), appelzuur (2-hydroxybutaandizuur), tricarballylzuur (1,2,3-propaantricarbonsuur), oxaalazijnzuur (2-oxo-butaandizuur),  $\alpha$ -ketoglutaarzuur (2-oxo-pentaandizuur), fumaarzuur (*trans*-buteendizuur), acetylazijnzuur (3-oxo-butaanzuur).
- G. Tot welke structuur wordt het nicotineamide-deel van  $NAD^+$  omgezet tijdens de opname van waterstof?

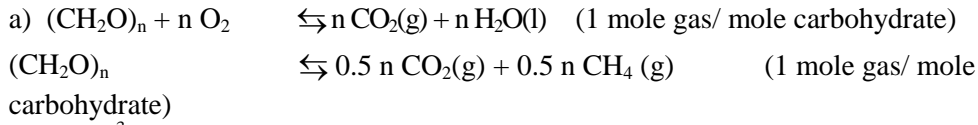


EINDE THEORIE.



## Uitwerking Theorie

### Opgave 1



For 16 m<sup>3</sup> of gases :  $n_{\text{gas}} = pV/(RT) = 646$  mole (55%) with the rest (45%) therefore being sludge.

The amount of sludge is  $45/55 \times 646 = 528$  mole, that is 15.85 kg/day.

$$\text{b) } n\text{CH}_4 = 5/55 \times 646 = 58.71 \text{ mole}$$

$$\Delta H = -882 \times 58.71 = -5.178 \cdot 10^4 \text{ kJ/day}$$

c) The sum of CH<sub>2</sub>O is  $646 / 0.55 = 1174$  mole. Since  $250 \text{ mg/dm}^3 = 0.25 \text{ kg/m}^3$  the daily amount of water is:  $v = (1174 \times 30)/(10^3 \times 0.25) = 140.9 \text{ m}^3/\text{day}$

### Opgave 2

$$\text{a) } [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{PO}_4^{3-}] = T_{\text{const}}; [\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = (K_3[\text{H}^+]^3)^{-1} = 2.5 \cdot 10^9 \text{ mol/L} = 1.955\%$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = K_1[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+] = 1.25 \cdot 10^{10} \text{ mol/L} = 97.97\%$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_2[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2 = 1 \cdot 10^8 \text{ mol/L} = 0.078\%$$

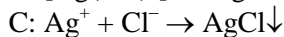
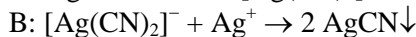
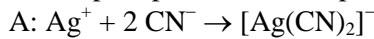
$$\text{b) } \text{Na}_{3-n}(\text{H}_n\text{PO}_4) \cdot m \text{H}_2\text{O} \quad (n = 0, 1, 2)$$

The titrated solution contains 100 mg (y mole) of the salt and 1.00 mmol of sulphuric acid. The reacted protons (in mmol) can be calculated using the results of a):  $2 + (n - 0.9797 - 2 \times 0.00078)y = 2.653$

Since  $y = 100/M$  (in mmol) but  $M \geq 120 \text{ g/mol}$  the only real solution is  $n = 2$ . Therefore  $M = 156 \text{ g/mol}$ ,  $m$  is  $(156 - 120)/18 = 2 \Rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### Opgave 3

a)  $\beta_2$  indicates that the complexation of Ag<sup>+</sup> with CN<sup>-</sup> easily occurs. Thus A denotes the point where all Ag<sup>+</sup> is present in complex form, having a higher potential than Ag<sup>+</sup>, B shows the point where the precipitation of AgCN starts thus leading to a constant Ag<sup>+</sup> concentration until all CN<sup>-</sup> is precipitated. Now at point C the precipitation of the more soluble AgCl begins:



$$\text{b) } 2 \times 2.47 \text{ ml} = 4.94 \text{ mL}$$

$$\text{c) } [\text{CN}^-] = (4.94 \times 0.1 \times 40)/1000 \text{ mol/L} = 1.98 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = ((10 - 4.94) \times 0.1 \times 40)/1000 \text{ mol/L} = 2.02 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{d) } \text{For the system Ag/Ag}^+ \text{ at point A: } E = E_0 + 0.059 \log[\text{Ag}^+]$$

The following equations are derived from the equilibrium conditions:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{CN}^-]^2 \beta_2} \quad \text{with } [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{2.47 \cdot 0.1}{25 + 2.47} \text{ mol/L}; \quad [\text{CN}^-] = 2 \cdot [\text{Ag}^+]$$

$$4 \beta_2 [\text{Ag}^+]^3 + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 0$$

which yields an equation of third degree in [Ag<sup>+</sup>]:

[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> can be assumed to be  $(2.47 \times 0.1)/27.46 \text{ mol/L}$  and therefore [Ag<sup>+</sup>] equals  $1.213 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ . The emf will be:  $E = 0.8 + 0.059 \log[\text{Ag}^+] - 0.285 = 0.048 \text{ V}$

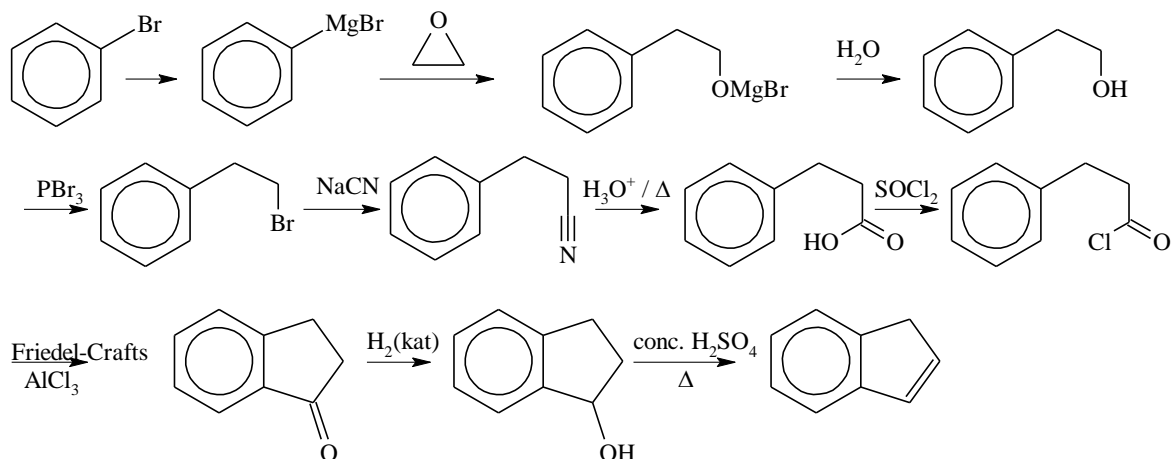
at point C:  $[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = 1.333 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  and  $E = 0.8 + 0.059 \log[\text{Ag}^+] - 0.285 = 0.227 \text{ V}$

e) Since both AgCN and AgCl are present in the precipitate, the solution must be saturated:

$$\text{in the solution: } [\text{Cl}^-]/[\text{CN}^-] = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})/K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) = 10^{6.05} = 1.222 \cdot 10^6$$

$$\text{in the precipitate: } n[\text{AgCl}]/n[\text{AgCN}] = 2.02/1.98 = 1.02$$

### Opgave 4



### Opgave 5

- The ratio of primary / secondary and tertiary products will be 9:2:1.
- 1-pentanol reacts with 1) cold conc. sulphuric acid (elimination) and with 2) CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (oxidation)
- 2-pentanol reacts with 1) under elimination, with 2) under oxidation, with 3) under reduction and with 4) (Haloform oxidation)
- 2-methyl-2-butanol reacts with 1) under elimination and with 3) under reduction
- a/c and b/d are enantiomers, a/b, a/d, b/c and c/d are diastereomers.
- The compounds are 2-*cis*-butene and 2-*trans*-butene
- glycerol, choline, phosphoric acid and fatty acids can be found during complete hydrolysis of lecithin.
- malic acid, oxalacetic acid, ketoglutaric acid, fumaric acid
- c) is correct since the NAD<sup>+</sup> is converted into NADH/H<sup>+</sup>

## Practicum

### problem 1:

The ions of the remaining seven solutions can easily be identified by mutual reactions. Out of the 21 possible reactions, 12 are common positive reactions. Additional information is available from the colour of 4, and the smell of one solution.

$\text{Ag}^+$ : reacts with all the six compounds

$\text{NH}_3$ : gives a characteristic reaction with all the others but one ( $\text{I}^-$ )

$\text{Fe}(\text{SCN})_3$ : its colour and reaction with  $\text{NH}_3$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  are characteristic

$\text{CoCl}_2$ : can be detected from its colour and by adding  $\text{NH}_3$  or  $\text{Ag}^+$

$\text{I}^-$ : can be identified from its reaction with  $\text{Ag}^+$  and from the evolution of  $\text{I}_2$  due to an addition of  $\text{Fe}^{3+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$

$\text{CuCl}_2$ : can be detected from its colour and reaction with  $\text{NH}_3$ ,  $\text{I}^-$  and  $\text{Ag}^+$

$\text{NiCl}_2$ : has a characteristic colour and reacts with  $\text{NH}_3$  and  $\text{Ag}^+$

### problem 3:

The reaction  $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

occurs quantitatively both with respect to  $\text{IO}_3^-$  and  $\text{H}^+$ . Consequently the first titration (in the presence of sulphuric acid) is suitable for the determination of iodate, while the second one for the determination of the hydrochloric acid content.

EINDE