# 8e Internationale Chemieolympiade, Halle 1976, Duitse Democratische Republiek.

## Theorie

### Opgave 1

1. Leg met behulp van algemeen gebruikte internationale symbolen en formules uit welke verbindingen peroxoverbindingen genoemd worden. Geef totaalformules voor zes ervan.
2. Geef reactievergelijkingen van twee methoden ter kwantitatieve bepaling van het peroxidegehalte in calcium(II)peroxide.
3. Geef de reactievergelijkingen voor de volgende reacties:
4. In water opgelost [Cr(H2O)6]Cl3 wordt gemengd met een overmaat natronloog. Hierbij wordt een heldergroene oplossing gevormd. Bij toevoeging van een waterige waterstofperoxideoplossing verandert de kleur in geel.
5. Als een waterige oplossing van een violette mangaanverbinding wordt gemengd met een oplossing van waterstofperoxide, ontkleurt de oplossing en komt een gas vrij.

### Opgave 2

2,3793 g van een kristallijn hydraat van het type MxAy⋅ z H2O, waarin M een metaal is reageert met een overmaat SOCl2. De vrijgekomen gasvormige producten worden ingeleid in een bariumchlorideoplossing met zoutzuur en waterstofperoxide. Kleine hoeveelheden SOCl2 meegevoerd door de gasvormige producten worden door uitvriezen verwijderd. Er wordt 14,004 g neerslag gevormd. Dit bevat 13,74 massa-% zwavel.

In een ander experiment wordt 1,1896 g van de beginstof opgelost in water en de oplossing wordt met water aangelengd tot een volume van 100 cm3. Een vijfde van deze oplossing is nodig voor reactie met 10 cm3 0,2 M AgNO3-oplossing. Er wordt 0,28664 g neerslag gevormd (eindpuntdetectie gebeurt conductometrisch).

##### Vragen

1. Bereken de formule van het kristallijn hydraat (gebruik de rel atoommassa’s van het bijgeleverde P.S.).
2. Als bekend is dat het monster maximaal zeven mol water per mol kristallijn hydraat kan bevatten, geef dan een voorbeeld van een ander mogelijk hydraat dat vanwege de gegeven beperking niet in aanmerking kan komen.

### Opgave 3

5,0 g technisch ijzer(II)sulfide, FeS met 5 % metallisch ijzer reageert met zoutzuur.

Vragen

1. Bereken hoeveel L gasvormige producten (STP) vrijkomt.
2. Bereken de samenstelling in vol-% van het gasmengsel.

### Opgave 4

Vier veel voorkomende natuurlijke stoffen hebben de volgende empirische totaalformules.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| A | C2H5NO2 | C | C3H7NO2 |
| B | C3H7NO2 | D | C9H11NO2 |

De gegeven stoffen geven alkalizouten bij reactie met een alkalische oplossing; in neutrale of zure oplossing echter vindt er reactie plaats op het stikstofatoom.

##### Vragen

1. Geef de structuurformules van de verbindingen **A**, **B**, **C** en **D**.
2. Welke van de gegeven stoffen zijn optisch actief en welke niet?
3. Geef de formule van de karakteristieke groep die kenmerkend is voor sommige natuurlijke producten en die ook aanwezig is in het product dat gevormd wordt in de reactie van twee moleculen **A**. Geef de naam van de natuurlijke stoffen waartoe bovengenoemd product behoort.
4. Een cyclische organische verbinding, van technisch belang, heeft ook de karakteristieke groep van vraag 3.
5. Geef de structuurformule van deze cyclische verbinding.
6. Geef een karakteristiek deel van de structuurformule van een macromoleculaire stof die uit de genoemde verbinding gemaakt kan worden.
7. Geef het karakteristieke deel van de structuurformule van een isomere macromoleculaire verbinding die ook van technisch belang is.
8. Geef de naam van de groep verbindingen waartoe beide bovenvermelde macromoleculaire stoffen behoren.

### Opgave 5

1. Verbindingen **B** en **E** worden gevormd als een organische stof **A**(C6H12O3) reageert met natronloog (verzeping).
2. Stof **B** kan in een tweestapsproces geoxideerd worden tot stof **C**.
3. Stof **C** geeft bij reactie met broom een substitutieproduct **D** dat in natronloog wordt gehydrolyseerd tot stof **E**.
4. Stof **E** geeft bij reactie met een stoichiometrische hoeveelheid zoutzuur verbinding **F** (40,0 massa-% C, 6,66 % H, de rest is O).
5. Stof **F** is een belangrijk product van het metabolisme in biologische processen.
6. Verbinding **F** verliest bij langer staan een mol water per twee mol stof. Daarbij ontstaat een instabiele verbinding **G**.
7. Stof **F** kan ook verkregen worden uit verbinding **H** die stikstof bevat door een eenstapsreactie met salpeterigzuur. Bij een kwantitatief verloop van de reactie wordt 4,5 g **F** gevormd uit 4,45 g **H**.

##### Vragen

1. Geef de reactievergelijkingen van alle bovengenoemde reacties.
2. Geef de structuurformules van de organische verbindingen **A** − **H**.

### Opgave 6

In een tamelijk groot vertrek moet de temperatuur met een gasthermometer gemeten worden. Hiertoe wordt een glazen buis met een inwendig volume van 80 cm3 gevuld met stikstof (*T* = 20 °C en *p* = 101,325 kPa). De buis wordt dan langzaamaan door de hele ruimte meegenomen. Bij een hogere temperatuur ontsnapt het gas door thermische uitzetting uit de buis en wordt opgevangen boven een vloeistof met een verwaarloosbare dampspanning. In totaal ontsnapt er 35 cm3 gas uit de buis (*T* = 20 °C en *p* = 101,325 kPa).

##### Vragen

1. Hoeveel mol stikstof is nodig om de buis te vullen?
2. Hoeveel mol stikstof ontnapt uit de buis bij de hogere temperatuur?
3. Bereken de gemiddelde temperatuur in het vertrek. Verwaarloos daarbij de thermische uitzetting van de glazen buis.
4. Verandert er iets als in plaats van zuivere stikstof een mengsel van 50 vol-% stikstof en 50 vol-% waterstof wordt gebruikt?

### Opgave 7

De dichtheid van een zwavelzuuroplossing in een opgeladen loodaccu moet 1,28 g cm−3 zijn. Dit komt overeen met een oplossing van 36,87 massa-% H2SO4. Bij ontladen mag  niet kleiner worden dan 1,10 g cm−3. Dat komt overeen met een zwavelzuuroplossing van 14,35 massa-%.

Constante van Faraday = 26,8 Ah mol−1.

##### Vragen

1. Geef de reactievergelijkingen voor het op- en ontladen van een loodaccu.
2. Bereken hoeveel g H2O en H2SO4 verbruikt of gevormd wordt in de reactie van 1.
3. Bereken hoeveel g H2SO4 toegevoegd moet worden aan een loodaccu met een capaciteit van 120 Ah als de hoeveelheid H2SO4 in het bereik ligt dat in deze opgave aangegeven is.
4. Bereken het volumeverschil tussen de zwavelzuuroplossingen in geladen en ontladen loodaccu met capaciteit 120 Ah.

## Uitwerkingen theorie

### Opgave 1

1. Peroxoverbindingen bevatten de karakteristieke groep: O22−

Voorbeelden: H2O2, Na2O2, BaO2, H2SO5, H2S2O8, K2C2O6, CrO5, [VO2]3+;

1. Calcium(II)peroxide wordt ontleed door een oplossing in water van een geschikt zuur, H2O2 komt dan vrij en wordt bepaald door:
2. manganometrische methode
3. jodometrische methode

Vergelijkingen:

1. 5 H2O2 + 2 MnO4− + 6 H3O+ → 2 Mn2+ + 5 O2 + 14 H2O
2. H2O2 + 2 I− + 2 H3O+ → I2 + 4 H2O

I2 + 2 S2O32− → 2 I− + S4O62−

1. a) [Cr(H2O)6]3+ + 4 OH− → [Cr(OH)4(H2O)2]− + 4 H2O

2 [Cr(OH)4(H2O)2]− + 3 H2O2 + 2 OH− → 2 CrO42− + 12 H2O

b) De vergelijking is gegeven in 2 a.

### Opgave 2

1. Het zwavelgehalte bevestigt dat het neerslag BaSO4 is.

MxAy ⋅ z H2O + z SOCl2 → z SO2 + 2 z HCl + MxAy

z SO2 + z H2O2 + z Ba2+ → z BaSO4 + 2z H+

*n*(BaSO4) =  = 0,06 mol ⇒ in hydraat 0,06 mol H2O2

1. Hoeveelheid A− in het monster

reactie: Ag+ + A− → AgA

*n*(Ag+) = *cV*  = 0,2 mol L−1 ⋅ 0,01 L = 0,002 mol ⇒ *n*(AgA) = 0,002 mol

*M*(AgA) =  = 143,32 g mol−1 ⇒ A = Cl

Het neerslag dat bij de titratie gevormd wordt is AgCl, het hydraat is dus een chloride.

1,1896/5 g = 0,23792 g hydraat bevat 0,002 mol Cl− ⇒ 2,3792 g hydraat bevat 0,02 mol Cl−

De molverhouding Cl−/H2O in het hydraat is:

*n*(Cl−) : *n*(H2O) = 0,02 : 0,06 = 1 : 3

Aanname:

1. MCl ⋅3 H2O

*n*(Cl−) = 0,02 mol; *n*(MCl.3 H2O) = 0,02 mol

*M*(MCl ⋅3 H2O) =  = 118,956 g mol−1

*M*(M) = *M*(MCl.3 H2O) − *M*(Cl−) − 3 *M*(H2O) = 118,965 − 35,453 − 54,046 = 29,466 g mol−1

Elementen met dezelfde molaire massa zijn niet-metalen, daarom is de eerste aanname onjuist.

1. MCl2 ⋅6 H2O

*n*(Cl−) = 0,02 mol; *n*(MCl2.6 H2O) = 0,01 mol

*M*(MCl2.6 H2O) =  = 237,93 g mol−1

*M*(M) = *M*(MCl2.6 H2O) − 2 *M*(Cl−) − 6 *M*(H2O) = 237,93 − 70,906 − 108,092 = 58,932 g mol−1

M = Co

De tweede aanname voldoet aan de gestelde voorwaarden.

De formule van het hydraat is: CoCl2.6 H2O

1. MCl3.9 H2O

*n*(Cl−) = 0,02 mol; *n*(MCl3.9 H2O) = 0,02/3 mol

*M*(MCl3.9 H2O) = 356,895 g mol−1

*M*(M) = *M*(MCl3.9 H2O) − 3 *M*(Cl−) − 9 *M*(H2O) = 356,895 − 106,359 − 162,138 =
88,398 g mol−1

M = Y

Het hydraat YCl3.9 H2O alsmede het andere hydraat SnCl4.12 H2O komt niet in aanmerking vanwege het maximale aantal van 7 mol H2O per mol hydraat in de opdracht.

### Opgave 3

1. reacties:

Fe + 2 HCl → FeCl2 + H2

FeS + 2 HCl → FeCl2 + H2S

*n*(Fe) =  = 4,48⋅10−3 mol

*n*(Fe) =  = 5,40⋅10−2 mol

*V*(H2) = *n*(H2) ⋅ *V*o = 4,48⋅10−3 mol ⋅ 22,4 L mol−1 = 0,1 L

*V*(H2S) = *n*(H2S) ⋅ *V*o = 5,40⋅10−2 mol ⋅ 22,4 L mol−1 = 1,21 L

1. Samenstelling van het gasmengsel:

 ⋅ 100 = 7,63 vol-% H2

 ⋅ 100 = 92,37 vol-% H2S

### Opgave 4

1. 

2. A: - optisch inactief

B: - optisch actief

C: - optisch inactief

D: - optisch actief

3. −NH−CO− peptiden

4. a) 

b) −CO−(CH2)5−NH−

c) −NH−(CH2)6−NH−CO(CH2)4−CO−

d) polyamiden

### Opgave 5



### Opgave 6

1. Vullen van de buis

*n*1(N2) =  = 3,33⋅10−3 mol

1. Ontsnapt uit de buis

*n*2(N2) =  = 1,46⋅10−3 mol

Overgebleven in de buis

*n*3(N2) = *n*1(N2) − *n*2(N2) = 1,87⋅10−3

1. Temperatuur waarbij de hoeveelheid stikstof (*n*3) een volume *V*1 heeft (de gemiddelde temperatuur in het onderzochte vertrek):

 = 521 K; *t* = 248 °C.

1. Geen verandering treedt op in vergelijking met voorgaande meting.

### Opgave 7

1. PbO2 + Pb + 2 H2SO4  2 PbSO4 + 2 H2O
2. *n*(H2SO4) = 2 mol *n*(H2O) = 2 mol

*m*(H2SO4) = 196 g *m*(H2O) = 36 g

ontladen: *m*(H2SO4) = −196 g; *m*(H2O) = +36 g

laden: *m*(H2SO4) = +196 g; *m*(H2O) = −36 g

1. Benodigde massa H2SO4

26,8 Ah  98 g H2SO4

120 Ah  438,8 g H2SO4

Analoog:

26,8 Ah  18 g H2O

120 Ah  80,6 g H2O

ontladen loodaccu:

massa H2SO4-oplossing - *m*

massa H2SO4 - *m*1

massafractie H2SO4 - *w*1 =0,1435

dichtheid H2SO4-oplossing - 1 = 1,10 g cm−3

geladen loodaccu:

massa H2SO4 gevormd - *m*2 = 438,8 g

massa H2O verbruikt - *m*3= 80,6 g

massafractie H2SO4 - *w*2 =0,3687

dichtheid H2SO4-oplossing - 2 = 1,28 g cm−3

Omdat:  (a) ⇒  (b)

Dit stelsel van vergelijkingen (a) en (b) kan opgelost worden voor  en *m*:

 = 195,45 g; *m*  =1362 g

1. Volume van de elektrolyt *V*1 in een ontladen accu:

 = 1238,2 cm3

Volume van de elektrolyt *V*2 in een geladen accu:

 = 1343,9 cm3

volumeverschil: *V* = *V*2 − *V*1 = 1343,9 − 1238,2 = 105,7 cm3

## Practicum

### Opgave 8

Een monster bevat twee van de volgende kationen: Ag+, Pb2+, Fe2+, Cr3+, Co2+, Al3+, Mn2+ en een van de volgende anionen: SO42−, Cl−, NO3−.

Toon de kationen en het anion in het monster aan met de volgende reagentia: 2 M HCl, gec. H2SO4, 1 M H2SO4, 2 M HNO3, 2 M CH3COOH, NaOH, NH4OH, H2O2, Na2CO3, KNO3/Na2CO3, NH4SCN, Na2B4O7, NaF, C2H5OH, BaCl2, AgNO3, NH4Cl, (NH4)2Fe(SO4)2, alizarine-S.

Geef de resultaten in bijgaande tabel op de volgende manier:

1. in de kolom ‘reagens: geef de formule van het reagens dat nodig was om aan te tonen of het kation of anion aan- of afwezig was in het monster
2. in de kolom ‘+/−’; geef de aan- of afwezigheid van een ion in het monster aan met een +- of −-teken.

### Opgave 9

Een oplossing bevat natriumoxalaat en oxaalzuur. Bepaal hoeveel mg natriumoxalaat en oxaalzuur in de onderzochte oplossing zit.

De volgende oplossingen staan tot je beschikking: 0,01972 M KMnO4, 0,1019 M NaOH, gec. H2SO4 en een oplossing van fenolftaleïen

### Opgave 10

Je krijgt vier onbekende organische, alifatische verbindingen met de algemene formule A−CH2−B, genummerd 1 − 4. Sommige kunnen in water opgelost zijn. Doe de volgende experimenten:

1. Bepaal de pH van de oplossing.
2. Voer een reactie met zoutzuur uit.
3. Reactie met alkalimetaalhydroxide (basische hydrolyse − 5 minuten koken onder reflux) en een aantoningsreactie op halogeniden.

De volgende gegevens staan bovendien tot je beschikking:

1. een van de te onderzoeken verbindingen vormt een intramoleculair anhydride.
2. Het koolstof- en waterstofgehalte (in massa-%) alsmede de rel. molecuulmassa van dezelfde verbinding zijn bekend, de gegevens worden echter verstrekt in willekeurige volgorde, die niet overeenkomt met de nummering van de monsters.

Bepaal de karakteristieke groepen A en B voor elke stof. Maak gebruik van je experimentele resultaten en de beschikbare gegevens.

Noteer je resultaten in bijgaande tabel; geef positieve resultaten aan met + en negatieve met −.