# 17e Internationale Chemieolympiade, Bratislava 1985, Tsjecho-Slowakije

## practicum

gehouden te Bratislava op donderdag 4 juli

van 8.30−12.30 uur

* Lees eerst de opgave en instructies door
* Werk netjes
* Maak een overzichtelijk verslag
* Deze practicumopdracht omvat 3 genummerde pagina’s

De bepaling van de molecuulmassa van een zwak eenbasisch zuur door een zuur-basetitratie in niet-waterig milieu.

Zwakke zuren met een dissociatieconstante *K*z < 1⋅10−7 kunnen redelijk goed getitreerd worden met een kaliumhydroxide- of kaliumethanolaat (kaliumethoxide)-oplossing in ethanol of in een ethanol-benzeen mengsel. Daarbij wordt fenolftaleïen of thymolftaleïen als indicator gebruikt.

OPDRACHT

Bepaal de molecuulmassa van een zwak eenbasisch zuur door titratie met een oplossing van kaliumethanolaat in ethanol. Gebruik fenolftaleïen als indicator. Het zuur heeft de brutoformule CxHyOz.

Benodigdheden: Controleer of alles aanwezig is.

Standaardoplossing van 0,1000 M kaliumethanolaat

0,1% oplossing van fenolftaleïen als indicator

ethanol-benzeen mengsel, bevat zeer weinig benzeen (oplosmiddel).

1,0 g nauwkeurig afgewogen monster van het te bepalen zuur. Drie titratiekolven van 200 of 250 mL.

Buret van 25 mL

Pipet van 50 mL

Maatkolf van 250 mL

Maatcilinder van 100 mL

Trechters

Bekerglazen van 100 mL

Filtreerpapier.

Uitvoering. 50 punten.

Breng het monster van l,000 g over in de maatkolf met behulp van het oplosmiddel (een mengsel van benzeen-ethanol) en vul aan tot 250 mL.

Neem van de aldus verkregen monsteroplossing 50,00 mL en titreer deze met 0,1000 M kaliumethanolaat met als indicator fenolftaleïenoplossing (5 druppels).

Doe eerst een proeftitratie, voer de andere titraties nauwkeurig uit. Doe bovendien een blanco bepaling om het verbruik, te wijten aan de reactie van kaliumethanolaat met het oplosmiddel en de indicator, vast te stellen. Bereken het gemiddelde verbruik van de standaard kaliumethanolaatoplossing en corrigeer de zo verkregen gemiddelde waarde met het verbruik van de blanco bepaling.

Gebruik deze gecorrigeerde waarde voor de berekening van de molmassa van de te bepalen verbinding.

N.B. Gooi na afloop de resten organische oplosmiddelen in de daarvoor bestemde afvalvaten.

Verslag

* Noteer eerst het nummer van je monster in je verslag.
* Een overzichtelijk verslag levert op zich al 6 punten op.
* Noteer alle meetwaarden in je verslag
* Laat door berekening zien hoe groot de molmassa van het monster is.
* Lever je verslag in bij de practicumassistent, alvorens de theorievragen te beantwoorden.

Zie volgende vel voor theorievragen.

Theorievragen. Totaal 24 punten

1. Geef aan op grond van de zojuist bepaalde molmassa welk alom bekend eenbasisch organisch zuur het zou kunnen zijn. Geef de naam en de structuurformule. 4
2. Geef de molecuulvergelijking van de neutralisatie van een monocarbonzuur in algemene vorm met a) kaliumethanolaat en b) kaliumhydroxide 4
3. Wat kan de oorzaak zijn van een mogelijke troebeling bij de titratie in niet-waterig milieu, zoals je zojuist hebt uitgevoerd? 2
4. Hoe zou je de 0,1 M standaardoplossing van kaliumethanolaat bereiden? Welke standaard (oertiterstof) zou je gebruiken voor de bepaling van de titer (molariteit) daarvan? 2
5. Waarom worden de titraties van zwakke zuren in niet-waterig milieu uitgevoerd? 4
6. Noem een ander oplosmiddel dat geschikt is voor zo’n titratie. 2
7. Hoe zou je de oplosmiddelen kunnen terugwinnen, die je bij dit practicum hebt gebruikt (en die je in de daarvoor bestemde afvalvaten hebt gedeponeerd? 2
8. Schets een titratiecurve, pH = f(*V*), voor de titratie van 20 mL van een 0,1 M oplossing in water van een zwak eenbasisch zuur met 0,1 M NaOH. 2
9. Bereken de pH-waarde van een 0,1 M oplossing van een zwak zuur in water, *K*z = 1⋅10−7. 2

EINDE

## theorie

van 8.30 -13.30 uur op 2 juli 1985 te Bratislava

INSTRUCTIES

1. Lees eerst de opgave geheel door, alvorens met de beantwoording te beginnen.
2. Begin elke opgave op een nieuw vel
3. Het papier mag slechts aan een zijde worden beschreven en alleen met blauwe of zwarte balpen
4. Nummer alle vellen
5. Zet op elk vel je naam
6. Je mag het examenlokaal alleen verlaten met toestemming
7. Grafiekpapier wordt zonodig verstrekt.
8. Je mag gebruik maken van niet-programmeerbaar rekentuig.

Dit werk bestaat uit 8 opgaven en neemt 5 pagina’s in.

### Opgave 1. 14 punten

Van een aluminiumlegering wordt een monster van 0,5284 g in oplossing gebracht. Het aluminium wordt daarna neergeslagen als aluminium 8‑oxychinolaat.

Het neerslag werd geïsoleerd, opgelost in zoutzuur en daarna werd het weer vrij gekomen 8‑hydroxychinoline getitreerd met een standaardoplossing van kaliumbromaat, die tevens kaliumbromide bevatte. Hierbij ontstaat als eindproduct een dibroomsubstitutiederivaat van 8‑hydroxychinoline

 Daarvoor werd 17,40 mL 0,0200 M KBrO3-oplossing verbruikt. (atoommassa Al = 26,98)

Vragen:

1. Geef de reactie van het aluminium(III) ion met 8-hydroxychinoline.
2. Wat is de naam van het type verbinding, dat gevormd wordt als neerslag?
3. Geef de reactievergelijking voor de vorming van broom.
4. Geef de reactie van broom met 8-hydroxychinoline.
5. Bereken de molaire verhouding van aluminium en bromaat in deze bepaling.
6. Bereken het percentage aluminium in de legering.

### Opgave 2 14 punten

Er bestaan verbindingen die ionen zoals O2−, O22− of zelfs O2+ bevatten.

Deze ionen worden gewoonlijk gevormd uit zuurstofmoleculen bij verschillende chemische reacties, zoals in onderstaande schema wordt aangegeven.



Vragen:

1. Neem het schema over op je antwoordformulier en geef in het schema aan bij welke reactie het zuurstofmolecuul wordt geoxideerd en bij welke gereduceerd.
2. Geef in het schema onder de ionen de formule van een verbinding die het betreffende ion bevat.
3. Men heeft gemeten dat een van de vier deeltjes in het gegeven schema diamagnetisch is. Welk deeltje is dat?
4. De afstanden O−O (tussen de atoomkernen) in bovenstaande deeltjes hebben de waarden 0,112, 0,121, 0,132 en ongeveer 0,149 nm. Schrijf ze op de juiste plaats op het antwoordvel. Neem daartoe de tabel aan het eind van deze opgave over.
5. De bindingsenergieën, *E*(O−O) hebben ongeveer de waarden 200, 490 en 625 kJ mol−1.

 De waarde van een van de deeltjes is nu niet gegeven, omdat de litteratuurwaarden nogal verschillen. Schrijf deze gegevens op de goede plaats in onderstaande tabel.

1. Bepaal de ‘bond order’ voor de individuele deeltjes en schrijf de waarden in onderstaande tabel.
2. Leg uit of het mogelijk is verbindingen te maken die analoge ionen F22− bevatten.

tabel

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| soort | ‘bond order’ | afstand tussen de atoomkernen | bindingsenergie |
| O2 |  |  |  |
| O2+ |  |  |  |
| O2− |  |  |  |
| O22− |  |  |  |

### Opgave 3 14 punten

Calciumsulfaat is een slecht oplosbare verbinding. De oplosbaarheid wordt gegeven door het oplosbaarheidsproduct.

*K*s(CaSO4) = [Ca2+][SO42−] = 6,1⋅10−5

Ethyleendiaminetetraaziijnzuur, C10H16N2O8, in werkelijkheid het anion ervan,C10H12N2O84− vormt een stabiel complex met calciumionen.

De stabiliteitsconstante van het complex is

 = 1,0⋅1011

Het zuur C10H16N2O8, is volledig gesplitst in sterk basisch milieu, volgens de vergelijking:

C10H16N2O8 → 4 H+ + C10H12N2O84−

Vragen:

1. Bereken de concentratie van de calciumionen in de verzadigde oplossing van CaSO4.
2. Bereken de concentratie van de vrije Ca2+-ionen in een 0,1 M oplossing van Na2[CaC10H12N2O8]. Verwaarloos de protonering van de liganden.
3. Bereken hoeveel mol CaSO4 zal oplossen in een liter 0,1 M Na4C10H12N2O8 in sterk basisch milieu. Wat zullen de concentraties zijn van de ionen SO42− en Ca2+ in deze oplossing?
4. Geef een tekening van de (bijna octaëdrische) structuur van het complexe anion [CaC10H12N2O8]2−.
5. Is het anion dat je getekend hebt optisch actief? Zo ja, geef dan de structuur van het enantiomeer (de optische antipode).
6. Verklaar de sterke complexerende werking van het anion C10H12N2O84−.

### Opgave 4 18 punten

Bij een temperatuur rond 200 °C kan de racemisatie van pineen in de gasfase gevolgd worden door metingen van de optische rotatie.

Als bv. het (+)-enantiomeer van pineen in het begin aanwezig is, dan stelt zich na verloop van tijd een evenwicht in tussen de enantiomeren (optische antipoden).

 -pineen

De twee tegengestelde reacties zijn 1e orde reacties. D. F. Smith verkreeg in 1927 de volgende meetwaarden tijdens zijn studie van de racemisatie van pineen onder bovenstaande condities.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *T*/K | 1 | 2 | *t*/min |
| 490,9 | 32,75 | 18,01 | 579 |
| 490,9 | 29,51 | 15,59 | 587 |
| 503,9 | 30,64 | 8,74 | 371 |
| 505,4 | 12,95 | 8,05 | 120 |
| 510,1 | 23,22 | 6,15 | 216 |

In de laatste kolom staat de tijd *t* die verlopen is tussen twee opeenvolgende metingen van de optische rotatie. De aangegeven waarden van 1 en 2 zijn aflezingen van de polarimeterschaal.

Vragen:

1. Wat is de waarde van de evenwichtsconstante voor de racemisatie? En wat is de waarde van de overeenkomstige r*G*°? Welke relatie geldt dus voor de reactiesnelheidsconstanten *k*1 en *k*−1 bij evenwicht?
2. Stel een vergelijking op voor de racemisatiesnelheid en een betrekking voor de berekening van de snelheidsconstante uit de meetgegevens voor de omzetting van de (+)-enantiomeer in de (−)-enantiomeer.
3. Bereken de snelheidsconstante van deze reactie voor de vier gegeven temperaturen.
4. Bereken de gemiddelde waarde van de activeringsenergie voor deze reactie. Neem het gemiddelde van minstens drie waarden, of een waarde verkregen volgens een grafische methode.

N.B. Als de concentratievermindering van een verbinding volgens de snelheidsvergelijking:

 verloopt, dan is de concentratie van de tijd afhankelijk volgens;

 waarin *c*o is de beginconcentratie op tijdstip *t* = 0.

### Opgave 5 18 punten

De celspanning van de volgende cel bij evenwicht, dus in stroomloze toestand,

Zn / Zn2+ (0,0125 M) // Ag+ (0,0125 M) / Ag

werd gemeten bij verschillende temperaturen en de resultaten worden in de volgende tabel gegeven.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *t*/°C | 10 | 20 | 30 |
| *E* / V | 1,5784 | 1,5675 | 1,5566 |

Vragen:

1. Geef de vergelijking voor de reactie in deze galvanische cel.
2. Bepaal door berekening de waarde van de celspanning bij de temperatuur *T* = 298 K.
3. Bepaal r*G*298 van de celreactie.
4. Bepaal r*H*298 van de celreactie.

### Opgave 6 14 punten

In het volgende schema wordt de synthese beschreven van een van de verbindingen met sympathomimetische effecten en waarvan de basisformule bestast uit 2-fenylethylamine.



1. Welke reagentia zijn gebruikt in de reactiestappen a, b, c en d?
2. Geef de structuurformules van de verbindingen **B**, **C** en **D**.
3. Leg uit of het mogelijk is 3-hydroxyacetofenon te maken door reactie van fenol met acetylchloride en AlCl3.
4. Geef de formules van de verbindingen die gevormd worden bij de reactie van verbinding (**C**) met a) 10 % HCl en b) 10 % NaOH
5. Geef met een sterretje het chirale centrum aan in de formule van verbinding (**D**).
6. Geef de ruimtelijke formule (absolute configuratie) van de (*R*)-enantiomeer van verbinding (**D**).

### Opgave 7 14 punten

Propanal (**A**) reageert in een oplossing van NaOH in een water-ethanolmengsel tot een verbinding (**B**) die gemakkelijk dehydrateert tot verbinding (**C**) C6H10O.

Vragen:

1. Geef de structuurformule van de stoffen **B** en **C**.
2. Geef de formule van het intermediair **M** dat gevormd wordt uit propanal (**A**) onder invloed van OH−-ionen.
3. Geef de formules van de twee belangrijkste mesomere structuren van het intermediair **M** en geef de vrije elektronenparen en de ladingsverdeling daarin aan.
4. De reactie van propanal (**A**) met natriumhydroxide, waardoor stof **B** ontstaat, kan worden beschreven volgens onderstaand schema:

**A** + OH−  **M** + H2O 1e reactiestap

**M** + **A**  **B**  2e reactiestap

De vormingssnelheid van stof **B** wordt gegeven volgens de vergelijking : *v* = *k*2[**M**][**A**] (1)

Met het symbool *k* wordt telkens de snelheidsconstante van de betreffende reactie voorgesteld. Neem aan dat de concentratie van het intermediair **M** klein is en constant tijdens de reactie en druk dit gegeven uit in een vergelijking waarin *k*1 , *k*−1 en *k*2 voorkomen

 (2)

Bepaal de concentratie [**M**] uit vergelijking (2) en substitueer deze in vergelijking (1)

Vergelijking 3 wordt aldus verkregen en deze is de volledige snelheidsvergelijking voor de vorming van stof **B**.

Als aangenomen wordt dat de tweede reactiestap snelheidsbepalend is, dan levert een herrangschikking van vergelijking 3 de snelheidsvergelijking 4.

Vermeld in je antwoord bij de betreffende vergelijkingen de nummers 2, 3 en 4.

1. Bepaal de “overall-orde” van de reactie, die beschreven wordt met vergelijking 4.

### Opgave 8. 14 punten

Het volgende reactieschema stelt een deel voor van de anaërobe afbraak van sachariden d.w.z. de glycolyse, met de evenwichtsconstante *K*1 en *K*2

glucose-1-fosfaat  glucose-6-fosfaat  fructose-6-fosfaat

Vragen:

1. Geef de structuurformules van de drie verbindingen die onderling in elkaar worden omgezet, d.w.z. D-glucose-1-fosfaat , -D-glucose-6-fosfaat en -D-fructose-6-fosfaat.
2. Bij het begin van de reactie is er 1 mmol glucose-6-fosfaat. Bereken de hoeveelheden glucose-6-fosfaat, glucose-1-fosfaat en fructose-6-fosfaat in het reactiemengsel bij evenwicht.

(Daar de reacties bij constant volume gebeuren, is de verhouding van de hoeveelheden van de verbindingen gelijk aan die van de concentraties daarvan.)

## uitwerking theorie

### Problem 1:

1) 

2) Chelate

3) BrO3− + 5 Br− + 6 H+ → 3 Br2 + 3 H2O

4) 

5) As Al  Al(oxine)3  3 oxine  12 Br  12 e, the chemical equivalent of Al equals 26.98/12 = 2.248.

6) The percentage of the aluminium in the sample is



The alloy contains 0.74% of aluminium.

### Problem 2

1) 

2) See figure

3) O22–

4) See table

5) See table

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Species | Bond order | Interatomic Bonding | distances energy |
| O2  | 2  | 121 pm  | 490 kJ mol–1 |
| O2+  | 2.5 | 112 pm  | 625 kJ mol–1 |
| O2–  | 1.5  | 132 pm  | – |
| O22–  | 1  | 149 pm  | 200 kJ mol–1 |

7) There exist no compound containing F22–.

### Problem 3:

1) [Ca2+] = 7.8·10–3 mol dm–3

2) [Ca2+] = 1.0·10–6 mol dm–3

3) The CaSO4 amount dissolved is 0.1 mole.

[SO42–] = 0.10 mol dm–3.

[Ca2+] = 6.1·10–4mol dm–3

4) + 5)

The complex is optically active. The structure of both enantiomers is



6) The high number of the chelate rings. Other factors also contribute to the complex ability, e.g. the character of the donor atoms, the magnitude and distribution of the charges in the anion, etc.

### Problem 4

1. The racemisation equilibrium constant equals unity at all temperatures and Δr*G*o = 0.
2. If the concentration of one enantiomer is *c* and that of the other is *c'*, then it holds for the rate of the loss of *c* that

–d*c*/(d*t*) = *k*1*c* – *k*–1*c*' = *k*(*c* – *c*') for *k*1 = *k*–1 = *k*

If the initial concentrations are *c*o and *c*o', then

*c*' = *c*o – *c* + *c*o'

can be substituted for c` in the rate equation, obtaining

–d*c*/(d*t*) = *k*(2c – co – c0')

It then holds for concentrations *c*1 and *c*2 measured at times *t*1 and *t*2, respectively, that



and since *c*o + *c*o' = *c*1 + *c*1' = *c*2 + *c*2'



The measured optical rotation α is proportional to *c* – *c*'; hence ln (α1/α2) = 2*k*(*t*2 – *t*1)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *T*/K | 490.9 | 503.9 | 505.4 | 510.1 |
| 104 *k* min–1 | 5.3 | 16.9 | 19.8 | 30.7 |

1. 

If e.g. the value of k for 490.9 K (the average of two measurements) is combined with each of the remaining three values, three values of activation energy are obtained: 183400 J.mol–1, 177500 J mol−1, 190500 J mol–1. The average value equals 187100 J mol–1.

### Problem 5

1. Zn + Ag2SO4 → ZnSO4 + 2 Ag
2. The temperature dependence is described by the equation, 

It follows from the plot to the slope, d*E*/d*T* = –1.09 . 10–3 V/K.

Hence, *E*298 = 1.5675 – 1.09 ⋅ 10–5 × 5 = 1.562 V

1. The relationship, Δr*G* = – *nFE* holds for Δr*G*. Then

Δr*G*298 = –2 × 96484.6 × 1.563 = – 301417.9 J mol–1

1. The equation, Δ*G* = Δ*H* – *T* . Δ*S*, is employed to calculate Δr*H*298, substituting 

Rearrangement yields the relationship, 

As it holds that  the final expression is

 = – 301417.9 + 2 × 298 × 96 484.6 × (–1.09·10–3) = 364 098.1 J mol–1

### Problem 6

1) a) HNO3/H2SO4

b) Fe/H+

c) NaNO2/HCl

d) benzoylchloride

2) 

3) no

4) 

5) 

6) 

### Problem 7

1) 

2) 

3) 

4) 2. 

3. 

for *k*2[A][M] << *k*–1[M] it holds, that

4. 

5) Rate equation 4. corresponds to the overall reaction order of 3.

### Problem 8

1)



2) It holds for the equilibrium constant of the successive reactions, that

 (i)

If *y* mmol of Glc–6–phosphate are converted into the same number of Glc–1–phosphate and another *x* mmol of Glc–6–phosphate are converted into the same number of mmol of Fru–6–phosphate, then (1 – *x* – *y*) mmol of Glc–6–phosphate remain in the reaction mixture at equilibrium. It follows from relationship (i) that

Glc–1–phosphate = *y* *x/y* = 9.5

Fru–6–phosphate = *x* *x* = 9.5y

After substituting,

Glc–6–phosphate = 1 – *x* – *y* = 1 – 10.5*y*,

it is possible to write for the reaction mixture at equilibrium that



1 – 10.5*y* = 19*y*

*y* = 1/29.5 = 0.034 mmol Glc–1–phosphate

It is further calculated that

*x* = 9.5*y* = 9.5  0.034 or 9.5/29.5 = 0.322 mmol of Fru–6–phosphate

1 – *x* – *y* = 1 – 0.322 – 0.034 = 0.644 mmol of Glc–6–phosphate

At equilibrium the reaction mixture contains 0.034 mmol Glc–1–phosphate, 0.644 mmol Glc‑6‑phosphate and 0.322 mmol Fru–6–phosphate.