##### NL

**26e Internationale Chemie Olympiade**

**Theorie–examen**

gehouden aan de

Universiteit van Oslo

chemische faculteit

do 7 juli 1994

* Begin pas nadat de instructeur de opdracht 'start' gegeven heeft.
* Vul bovenaan elke pagina je kandidaatnummer en nationaliteit in.
* Alle antwoorden moeten ingeleverd worden op de verstrekte antwoordvellen. Alleen antwoorden die op de juiste antwoordformulieren zijn gegeven worden beoordeeld.
* Indien dat absoluut nodig is mogen extra pagina's worden gebruikt. (Denk dan aan naam, nummer, nummer opgave!)
* **SCHRIJF NIET OP DE ACHTERKANT VAN DE ANTWOORDVELLEN. BLIJF BINNEN DE KANTLIJNEN VAN 3 CM.**

Deze toets bestaat uit 8 opgaven. Het maximum aantal punten bedraagt:

|  |  |
| --- | --- |
| opgave  1  2  3  4  5  6  7  8 | aantal punten  8  6  9  8  8  9  5  7 |

#### OPGAVE 1

Bij intensieve activiteit wordt in de spieren via een anaeroob metabolisme melkzuur gevormd. In het bloed wordt melkzuur geneutraliseerd door een reactie met waterstofcarbonaationen. De volgende berekeningen laten dit zien.

Melkzuur, geschreven als HL, is een eenwaardig zuur met een zuurconstante *K*z(HL) = 1,4**⋅**10−4.

De zuurconstanten van koolzuur zijn: *K*z1 = 4,5**⋅**10−7 en *K*z2 = 4,7**⋅**10−11.

Alle koolstofdioxide blijft opgelost tijdens de reacties.

1. Bereken de pH in een 3,00**⋅**10–3 M HL oplossing.
2. Bereken de evenwichtsconstante voor de reactie tussen melkzuur en waterstofcarbonaat.

Men voegt 3,00**⋅**10–3 mol melkzuur (HL) toe aan 1,00 L 0,024 M NaHCO3 oplossing. Neem aan dat er geen volumeverandering plaatsvindt en dat de reactie volledig verloopt.

1. Bereken de pH in de oplossing van NaHCO3 vóór toevoeging van HL.
2. Bereken de pH in de oplossing na toevoeging van HL.

In het bloed van een bepaald persoon daalt de pH van 7,40 tot 7,00 ten gevolge van het melkzuur dat bij fysieke activiteit vrijkomt. Stel bloed in de volgende berekening voor als een waterige oplossing met pH = 7,40 en [HCO3–] = 0,022 mol L–1.

1. Hoeveel mol melkzuur moet je toevoegen aan 1,00 L van deze oplossing om een pH van 7,00 te krijgen?

In een verzadigde oplossing van CaCO3(s) in water meet men een pH van 9,95.

1. Bereken de oplosbaarheid in mol per Liter van calciumcarbonaat in water.

Laat zien dat het oplosbaarheidsproduct *K*s van CaCO3 = 5**⋅**10–9.

Bloed bevat calcium.

1. Bereken de maximumconcentratie van 'vrije' calciumionen in de oplossing zoals bij d) gegeven met een pH van 7,40 en [HCO3–] = 0,022 mol L–1.

#### OPGAVE 2

Het stikstofgehalte van landbouwproducten wordt vaak bepaald met de Kjeldahlmethode. Bij deze methode wordt een monster met heet geconcentreerd zwavelzuur behandeld. Daarbij wordt de organisch gebonden stikstof omgezet in ammoniumionen. Daarna wordt een geconcentreerde oplossing van natriumhydroxide toegevoegd. De gevormde ammoniak wordt over gedestilleerd in zoutzuur waarvan het volume en de concentratie bekend zijn. De overmaat zoutzuur wordt daarna teruggetitreerd met een standaardoplossing van natriumhydroxide. Nu kan het gehalte stikstof in het monster berekend worden.

0,2515 g graanmonster wordt behandeld met zwavelzuur. Daarna wordt natriumhydroxide toegevoegd en wordt de gevormde ammoniak gedestilleerd in 50,00 ml 0,1010 M zoutzuur. De overmaat zuur wordt teruggetitreerd met 19,30 ml 0,1050 M natronloog.

1. Bereken het massapercentage stikstof van het monster.
2. Bereken de pH van de oplossing die bij vraag a getitreerd wordt op de momenten dat 0 ml, 9,65 ml, 19,30 ml en 28,95 ml natronloog is toegevoegd. Daarbij moet je de volumeverandering ten gevolge van de reactie van ammoniak met zoutzuur verwaarlozen. *K*z(NH4+) = 5,7**⋅**10–10
3. Teken de titratiecurve uitgaande van de berekeningen bij vraag b.
4. Tussen welke pH's ligt het omslaggebied van de indicator die bij de terugtitratie gebruikt wordt?

De Kjeldahlmethode kan ook gebruikt worden voor de bepaling van de molecuulmassa van aminozuren. Bij een bepaald experiment wordt de molecuulmassa van een in de natuur voorkomend aminozuur bepaald. Hierbij gaat men uit van 0,2345 g zuiver aminozuur en destilleert men de ammoniak in 50,00 ml 0,1010 M zoutzuur. Bij de terugtitratie met 0,1050 M natronloog is 17,50 ml nodig.

1. Bereken de molecuulmassa van het aminozuur uitgaande van één stikstofatoom per molecuul en bereken de molecuulmassa uitgaande van twee stikstofatomen per molecuul.

#### OPGAVE 3

Zwavel vormt verschillende verbindingen met zuurstof en halogenen waarbij zwavel het centrale atoom is. Deze verbindingen zijn voornamelijk moleculair en de meeste worden gemakkelijk gehydrolyseerd.

1. Teken de Lewis structuurformules van SCl2 , SO3, SO2ClF, SF4 en SBrF5.
2. Teken de ruimtelijke structuurformules van deze vijf moleculen zo precies mogelijk. (Verwaarloos kleine afwijkingen van de ‘ideale’ hoeken.)

Een verbinding met zwavel (één atoom per molecuul), zuurstof en één of meer van de atoomsoorten F, Cl, Br en I wordt onderzocht. Een kleine hoeveelheid van deze stof laat men reageren met water. Na volledige hydrolyse zonder enige oxidatie of reductie zijn alle reactieproducten opgelost. Achtereenvolgens worden 0,1 M oplossingen van de volgende testreagentia toegevoegd aan steeds een nieuwe hoeveelheid verdunde oplossing van de verbinding.

1. i) HNO3 en AgNO3

ii) Ba(NO3)2

iii) NH3 tot pH = 7, daarna Ca(NO3)2

1) Op welke ionen wordt in gevallen i) ii) en iii) getest?

iv) KMnO4 gevolgd door Ba(NO3)2 aan een zure oplossing van de verbinding

v) Cu(NO3)2

2) Geef de vergelijkingen van de mogelijke reacties bij iv en v.

Bij het uitvoeren van de testen bij vraag c) werd het volgende waargenomen:

i) een geelachtig neerslag

ii) geen neerslag

iii) geen zichtbare reactie

iv) De belangrijkste waarnemingen waren: de karakteristieke kleur van permanganaat verdwijnt en bij toevoeging van Ba(NO3)2 ontstaat een wit neerslag.

v) geen neerslag

1. Geef de molecuulformules van de mogelijke verbindingen naar aanleiding van de resultaten van de testen in vraag c).

Tenslotte voert men een eenvoudige kwantitatieve analyse uit:

Men weegt 7,190 g van de stof en lost dit op in water tot 250,0 cm3 oplossing. Aan 25,00 cm3 van deze oplossing wordt salpeterzuur en voldoende AgNO3 toegevoegd om er zeker van te zijn dat alles neergeslagen is. Na wassen en drogen weegt het neerslag 1,452 g.

1. Geef de molecuulformule van de verbinding.
2. Geef de vergelijking van de reactie van deze verbinding met water.

Als je geen molecuulformule niet gevonden hebt, mag je SOClF gebruiken.

#### OPGAVE 4

Platina(IV)oxide komt in de natuur niet voor, maar kan wel in een laboratorium gemaakt worden. Vast platina(IV)oxide is bij 650 oC in evenwicht met platinametaal en zuurstofgas van 1 atm (= 1,01325**⋅**105 Pa).

Uit dit gegeven kan afgeleid worden dat de omstandigheden op aarde tijdens de vorming van de ons bekende mineralen waren:

 1 *p*(O2) = 1 atm, *T* = 650 °C  2 *p*(O2) < 1 atm, *T* < 650 °C

 3 *p*(O2) > 1 atm, *T* < 650 °C  4 *p*(O2) < 1 atm, *T* > 650 °C

 5 *p*(O2) > 1 atm, *T* > 650 °C

1. Kruis op het antwoordformulier het meest waarschijnlijke alternatief 1 – 5 aan. Er is maar één mogelijkheid.
2. Geef de waarde van Δ*G* en *Kp* voor de vorming van platina(IV)oxide bij 1 atm zuurstofdruk en 650 oC.

Bij de bereiding van platina(IV)oxide kookt men een oplossing met hexachloroplatinaat(IV) ionen met natriumcarbonaat. Bij dit proces wordt PtO2 ⋅ n H2O gevormd. Deze stof wordt vervolgens omgezet in platina(IV)oxide door eerst te filtreren en dan te verhitten. Hieronder stellen we n = 4.

PtO2 ⋅ 4 H2O of Pt(OH)4 ⋅ 2 H2O kan in zuren en sterke basen worden opgelost.

1. Geef de reactievergelijkingen voor de bereiding van platina(IV)oxide volgens boven beschreven methode.
2. Geef de reactievergelijkingen voor het oplossen van PtO2 ⋅ 4 H2O in zowel zoutzuur als in natronloog.

Platina wordt in de natuur voornamelijk als het metaal aangetroffen (in mengsels of in legeringen met andere edelmetalen). Platina kan in koningswater worden opgelost tot hexachloroplatinaat(IV)ionen. Koningswater is een mengsel van geconcentreerd zoutzuur en salpeterzuur in de verhouding 3 : 1 en van nitrosylchloride (NOCl) en atomair chloor die bij het mengen gevormd worden. Men neemt aan dat chlooratomen de actieve rol spelen bij dit oplossen.

De hexachloroplatinaat(IV)ionen kunnen neergeslagen worden als ammoniumhexachloroplatinaat(IV). Bij thermolyse van deze laatste stof ontstaan fijn verdeeld platinapoeder en gasvormige producten.

1. Geef de reactievergelijkingen van de vorming van koningswater en van het oplossen van platina in koningswater.
2. Geef de reactievergelijking van deze thermolyse van ammoniumhexachloroplatinaat(IV).

Uit ammoniumhexachloroplatinaat(IV) kan men Pt(NH3)2Cl2 bereiden. Pt(NH3)2Cl2 komt in een cis– (Δ*H*fo = –467,4 kJ mol−1, Δ*G*fo = –228,7 kJ mol−1) en een transvorm (Δ*H*fo = −480,3 kJ mol−1,

Δ*G*fo = –222,8 kJ mol−1) voor.

1. Het voorkomen van deze twee isomeren maakt duidelijk dat Pt(NH3)2Cl2 een

 1 Lineaire  2 vlakke  3 tetraedrische  4 octaedrische geometrie heeft.

Kruis slechts één van de mogelijke alternatieven 1 – 4 aan op het antwoordblad.

1. Welke van de twee isomeren is thermodynamisch het meest stabiel?

Kruis aan op het antwoordblad 1 het cisisomeer of 2 het transisomeer.

Platina wordt in moderne auto's als katalysator gebruikt. Met behulp van deze katalysator reageert koolstofmonooxide (Δ*H*fo = –110,5 kJ mol–1,

Δ*G*fo = −137,3 kJ mol–1) met zuurstof tot koolstofdioxide (Δ*H*fo = –393,5 kJ mol–1, Δ*G*fo = −394,4 kJ mol–1).

1. Verloopt deze reactie bij 25 oC spontaan? Kruis op het antwoordblad 1 ja of 2 nee aan.

Is deze reactie 1 endo– of 2 exotherm ?

Bereken Δ*S*o voor deze reactie. Stel vast of de entropie van het reactiesysteem 1 toeneemt of 2 afneemt. (Je keuze aankruisen op het antwoordblad.)

1. Geef voor deze reactie een uitdrukking voor de temperatuurafhankelijkheid van de evenwichtsconstante.

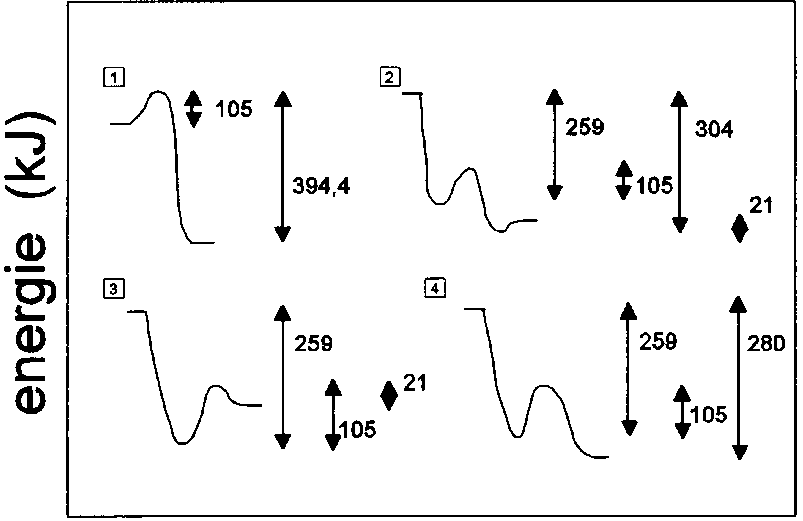
De totaalvergelijking van deze katalytische reactie is eenvoudig, hoewel het reactiemechanisme in de homogene fase ingewikkeld is met een groot aantal reactiestappen. Het verloop van de reactie is ook moeilijk te beheersen vanwege het optreden van kettingreacties. Met platina als katalysator zijn de belangrijke reactiestappen:

• adsorptie van CO en adsorptie/dissociatie van O2 (Δ*H* = –259 per mol CO + O)

• de activering ervan (105 kJ per mol CO + O) en

• de reactie tot en de desorptie van CO2 (Δ*H* = 21 kJ per mol CO2).

Een één–dimensionaal energiediagram voor de platina–gekatalyseerde oxidatie van koolstofmonooxide tot koolstofdioxide staat hieronder:



1. Kruis op het antwoordblad slechts één van de mogelijke alternatieven 1 – 4 aan.

#### OPGAVE 5

Er is slechts één antwoord juist bij elke vraag.

1. Wat is de juiste systematische naam (IUPAC naam) van de koolwaterstof (CH3)2CHCH(CH2CH3)(CH2CH2CH3).

 1 3–(1–methylethyl)hexaan

 2 2–methyl–3–propylpentaan

 3 ethyl(1–methylethyl)propylmethaan

 4 3–hexylpropaan

 5 3–ethyl–2–methylhexaan

1. Hoeveel isomeren, waaronder ook stereoisomeren, die alleen maar verzadigde koolstofatomen bevatten zijn er met de molecuulformule C5H10?

 1 4  2 5  3 6  4 7  5 8 isomeren

1. Welk van de volgende verbindingen heeft een dipoolmoment duidelijk verschillend van nul?



1. Welke van de volgende paren is een paar structuurisomeren?



1. Welke van de volgende vijf mogelijkheden geeft de juiste volgorde van relatieve stabiliteit van de kationen a en b en c zoals hieronder beschreven (de meest stabiele het eerst)?



 1 a>b>c  2 b>c>a  3 c>a>b  4 a>c>b  5 b>a>c

1. Geef de juiste stereochemische benaming (beschrijving) voor de hieronder getekende optisch actieve verbinding.



 1 1R,3R,4R  2 1R,3R,4S  3 1R,3S,4R

 4 1S,3S,4R  5 1S,3S,4S

Alle hieronder gegeven moleculen zijn neutrale verbindingen.

 1 (CH3)3N–B(CH3)3  2 (CH3)2N–O–CH3  3 CH2=N=N

 4 (CH3)3N–O  5 F3B–O(CH3)2

1. Welke van deze verbindingen heeft geen positieve formele lading en geen negatieve formele lading?
2. Welke van de bijgaande IR–spectra is het spectrum van fenylmethanal (benzaldehyd)?

#### OPGAVE 6

Een optisch actieve verbinding A (C12H16O) geeft onder meer een sterke IR–absorptie bij 3000–3500 cm–1 en twee matige absorpties bij 1580 en 1500 cm–1. De verbinding reageert niet met 2,4−dinitrofenylhydrazine (2,4–D).

Bij behandeling met het I2/NaOH wordt A geoxideerd en geeft een positieve jodoformreactie.

Ozonolyse van A (a. O3; b. Zn, H+) levert B (C9H10O) en C (C3H6O2).

Zowel B als C geven een neerslag bij reactie met 2,4–D.

Enkel C geeft een positieve reactie met Tollens reagens.

Nitrering van B (met HNO3/H2SO4) kan in theorie slechts twee mononitroverbindingen D en E leveren, maar in de praktijk wordt alleen maar D gevormd.

Aanzuren en daarna verwarmen van het product dat bij de Tollensreactie met C gevormd is levert verbinding F (C6H8O4). Deze verbinding vertoont geen absorptie in het I.R. boven 3100 cm–1.

1. Geef op grond van bovenstaande informatie de structuurformules van de verbindingen A tot en met F. Zet deze structuurformules in een schematisch overzicht van alle reacties, inclusief de 2,4–D en de producten van de Tollens en jodoformreactie.
2. Geef de structuurformule van C in een R–configuratie. Geef ook de Fischerprojectie van dit molecuul en vermeld of dit een D– of L–configuratie is.

#### OPGAVE 7

Als een ideaal, éénatomig gas reversibel uitzet van een volume *V*1 tot een volume *V*2 wordt een arbeid



op het systeem verricht door de omgeving. Hierbij is *w* de arbeid en *p* de druk van het gas.

1. Bereken de hoeveelheid verrichte arbeid als één mol ideaal gas isotherm uitzet van *V*1 = 1,00 dm3 tot *V*2 = 20,0 dm3 bij een temperatuur *T* = 300,0 K. De gasconstante *R* = 8,314 J K−1 mol−1.
2. Bereken hoeveel warmte tijdens dit proces bij vraag a) aan het gas moet worden toegevoerd.

Het gas verricht tijdens een adiabatische uitzetting minder arbeid dan tijdens een isotherme uitzetting.

1. Komt dat omdat bij de adiabatische uitzetting: (Kruis het hokje aan dat volgens jou het meest belangrijk is).

 1 het volume van het gas constant is

 2 de uitzetting altijd irreversibel is

 3 geen warmte aan het gas wordt toegevoerd.

Het cyclische proces weergegeven in figuur 1 laat de vier stappen in een koelsysteem zien met een ideaal gas als warmtetransportmiddel. In de figuur betekent *T*H een hoge en *T*C een lage temperatuur.

**figuur 1**



1. Ga voor iedere stap na of deze isotherm dan wel adiabatisch is.

#### OPGAVE 8

getal van Avogadro: 6,022**⋅**1023

Een atoom 238U vervalt door een reeks van α– en β––verval tot 206Pb dat stabiel is.

1. Hoeveel maal ondergaat een atoom dat als 238U begint een α–verval en hoeveel maal een β––verval voordat het stabiel wordt?
2. Eén van de volgende 10 atoomkernen wordt gevormd via een reeks van desintegraties die begint met 238U. Welke?

235U, 234U, 228Ac, 224Ra, 224Rn, 220Rn, 215Po, 212Po, 212Pb, 211Pb.

In een splijtingsproces op gang gebracht door thermische neutronen reageert 235U met een neutron en valt daarbij uiteen in energierijke brokstukken en (gewoonlijk) 2–3 nieuwe neutronen.

We beschouwen één enkele splijting:

235U + n → 137Te + X + 2 n

1. Ga na welke kern brokstuk X voorstelt.

De halveringstijd van 238U is 4,5**⋅**109 jaar, de halveringstijd van 235U is 7,0**⋅**108 jaar. Natuurlijk uranium bestaat voor 99,28% uit 238U en 0,72% uit 235U

1. Bereken de verhouding tussen de vervalsnelheden van deze twee uraniumisotopen in natuurlijk uranium.
2. Bereken de vervalsnelheid van 238U in 1,0 kg van een mineraal dat 50 massa% uranium bevat.

We hebben de volgende radioactieve reeks:

97Ru 97Tc 97Mo (stabiel)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| halveringstijden | 97Ru  97Tc | 2,7 dagen  2,6**⋅**106 jaar |

Bij *t* = 0 heeft een radioactieve bron met alleen 97Ru een vervalsnelheid van 1,0**⋅**109 Bq.

1. Bereken de totale vervalsnelheid van de bron op *t* = 6,0 dagen.
2. Bereken de totale vervalsnelheid van de bron op *t* = 6000 jaar.

**26e Internationale Chemie Olympiade**

**Theorie–examen**

gehouden aan de

Universiteit van Oslo

chemische faculteit

do 7 juli 1994

**ANTWOORDEN**

Deze toets bestaat uit 8 opgaven. Het maximum aantal punten bedraagt:

|  |  |
| --- | --- |
| opgave  1  2  3  4  5  6  7  8 | aantal punten  8  6  9  8  8  9  5  7 |

**OPGAVE 1**

1. HL + H2O  H3O+ + L− *K*HL = 1,4**⋅**10–4

*C*o −*x* *x* *x*

= 1,4**⋅**10–4 Co = 3,00**⋅**10–3

Aanname *C*o >> *x* levert *x* = 6,5**⋅**10–4; is dus niet correct.

abc–formule: *x* = 5,8**⋅**10–4; [H3O+] = 5,8**⋅**10–4; pH = 3,24 1p

1. 1: HL + HCO3− H2CO3 + L− *K*1

2: HL + H2O  H3O+ + L− *K*2 = *K*HL

3: HCO3−+ H3O+  H2CO3 + H2O *K*3 = 

reactie 1 = 2 + 3 *K*1 = *K*2 ⋅ *K*3 = 311 (3,1**⋅**102) 1p

alternatief: *K*1 = 

bij rekenfout ½p

1. i) HCO3− is amfoteer; pH ≈ ½ (p*K*z1 + p*K*z2) = 8,34 1p

ii) HL + HCO3−  H2CO3 + L− ‘reactie verloopt vrijwel volledig’

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| voor  na | 0,0030  0 | 0,024  0,021 | 0  0,0030 | 0  0,0030 |

buffer: pH ≈ p*K*z1 + log= 6,35 + 0,85 = 7,20

(controle: = 2,2**⋅**103; aanname is correct) 1p

1. A: pH = 7,40 [H3O+] = 4,0**⋅**10–8 [HCO3–]A = 0,022 M

[H2CO3]A = 0,0019 M (1) [HCO3–]B + [H2CO3]B = 0,024 M

B: pH = 7,00 = 4,5 (2) [HCO3–]B = 4,5[H2CO3]B

Uit (1) en (2) volgt: [HCO3–]B = 0,0196 M

[H2CO3]B = 0,0043 M

*n*HL = Δ*n* (H2CO3) = Δ[H2CO3] ⋅ 1,00 L = 2,4**⋅**10–3 mol

indien (1) = 0,022 M wordt aangenomen): 2p

(bij ontbreken van A: 1p)

1. [OH−] = 8,9**⋅**10−5 M [H2CO3] is niet van belang

reacties:

A: CaCO3(s)  Ca2+ + CO32–

Co Co

B: CO32− + H2O  HCO3− + OH−– *K* = *K*b = 2,1**⋅**10−4

Co − x x x

Uit B: [HCO3–] = [OH–] = 8,9**⋅**10–5 M

[CO32–] = [HCO3–][OH–]/*K*b = 3,8**⋅**10–5 M

[Ca2+] = *C*o = [HCO3–] + [CO32–] = 1,3**⋅**10–4 M = oplosbaarheid

*K*s = [Ca2+][CO32–] = 1,3**⋅**10–4 ⋅ 3,8**⋅**10–5 = 4,9**⋅**10–9 = 5**⋅**10–9 2p

Uit *K*z2: [CO32–] = *K*z2 ⋅ [HCO3–]/[H3O+] = 2,6**⋅**10–5 M

concentratiebreuk Q = [Ca2+][CO32–] neerslag als Q > *K*s = 5**⋅**10–9

geen neerslag als Q ≤ *K*s

maximale concentratie van 'vrije' Ca2+ ionen: [Ca2+]max = *K*s/[CO32–] = 1,9**⋅**10–4 M 1p

**OPGAVE 2**

1. (50,00 ⋅ 0,1010 – 19,30 ⋅ 0,1050) = 16,84% N 1p
2. 0 mL toegevoegd [H+] = = 0,04053 M

pH = 1,39 ½p

9,65 mL toegevoegd [H+] = = 0,01699 M

pH = 1,77 ½p

19,30 mL toegevoegd

[H+] = 

pH = 5,30 ½p

28,95% toegevoegd pH = p*K*z + log– =9,24 + log= 8,94 ½p

 1p

1. omslaggebied indicator; pH = 5,3 ± 1 1p

(bij een onjuiste berekening 100 % getitreerd: pH bij 100% ± 1)

(50,00 ⋅ 0,1010 – 17,50 ⋅ 0,1050) = 19,19 %N

molecuulmassa 1N: 73,01 u 2N: 146,02 u 2p

**OPGAVE 3**

1. 5p
2. 5p

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| SCl2 | 1 punt | 1 punt gebogen |
| SO3 | 1 punt voor één van | 1 punt trigonaal vlak |
| SO2ClF | 1 punt voor één van | 1 punt tetraedrisch |
| SF4 | 1 punt | 1 punt TBP−1 hoek  (verkeerde hoek, −½) |
| SBrF5 | 1 punt | 1 punt octaedrisch |

1. [Bij reactievergelijkingen met verkeerde coëfficiënten en bij reactievergelijkingen van het type AgNO3 + HCl – i.p.v. netto ionvergelijkingen wordt de helft van het puntentotaal afgetrokken]

i) Cl–, Br–, I– 3 ⋅ ½ = 1½p

[voor F– ½p afgetrokken]

ii) SO42– 1p

iii) F– 1½p

iv) 2 MnO4– + 5 HSO3– + H+ → 5 SO42– + 2 Mn2+ + 3 H2O 1p

Ba2+ + SO42– → BaSO4(s) 1p

v) 2 Cu2+ + 4 I– → 2 CuI(s) + I2 1½p

1. SOClBr en SOBr2 4p

[2p per stof, 2p aftrek voor elke verkeerde stof, niet < 0p]

1. SOClBr 2p

[SOClBr: 1,456 g en SOBr2: 1,299 g]

1. SOClBr + 2 H2O → HSO3– + Cl– + Br– + 3 H+ of 3p

SOClF + 2 H2O → HSO3– + Cl– + HF + 2 H+

[H2SO3, SO32–, HCl, HBr of F– in plaats van HSO3–, Cl–, Br– of HF:

½p aftrek]

(Juiste vergelijkingen voor in e) gegeven onjuiste stoffen: ook 3p)

**OPGAVE 4**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1. **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | 1p |

1. Δ*G* = 0 kJ en *Kp* = 1 atm−1 volgens de reactievergelijking:

Pt(s) + O2(g) → PtO2(s) 2p

1. CO32–(aq) + H2O → HCO3–(aq) + OH–(aq) 1p

PtCl62–(aq) + 4 OH–(aq) + 2 H2O → Pt(OH)4 ⋅ 2 H2O(s) + 6 Cl–(aq) 2p

alternatief I PtO2 ⋅ 4 H2O(s) + 6 Cl–(aq)

alternatief II (n–2) H2O → PtO2 ⋅ n H2O(s) + 6 Cl–(aq)

PtO2 ⋅ 4 H2O(s) → PtO2(s) + 4 H2O(g) 1p

[PtO2 ⋅ 4 H2O(s) ≡ Pt(OH)4 ⋅ 2 H2O(s)]

1. In zoutzuur:

PtO2 ⋅ 4 H2O(s) + 4 H+(aq) + 6 Cl–(aq) → PtCl62–(aq) + 6 H2O 1p\*

In natronloog:

PtO2 ⋅ 4 H2O(s) + 2 OH–(aq) →Pt(OH)62–(aq) + 2 H2O 1p\*

1. 3 HCl(sol) + HNO3(sol) → NOCl(sol) + 2 Cl(sol) + 2 H2O(sol) 1p

Pt(s) + 4 Cl(sol) + 2 HCl(sol) → PtCl62–(sol) + 2 H+(sol) 2p\*

1. (NH4)2PtCl6(s) → Pt(s) + 2 NH3(g) + 2 HCl(g) + 2 Cl2(g) 1p

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1. **1** | **2** | **3** | **4** |  | 1p |
| 1. **1** | **2** |  |  |  | 1p |
| 1. **1** | **2** |  |  |  | 1p |

[*G*° = −257,1 kJ voor CO(g) + ½ O2(g)  CO2(g)]

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **1** | **2** |  |  |  | 1p |

[*H*° = −283,0 kJ voor CO(g) + ½ O2(g)  CO2(g)]

Δ*S*o = –0,0869 kJ K–1 voor CO(g) + ½ O2(g) → CO2(g); \*\*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **1** | **2** |  |  |  | 1p |

[de entropie van het systeem neemt af. Dit blijkt zowel uit het teken voor Δ*S*o als uit de reactievergelijking]

1. ln *Kp* = 34,04/*T* – 0,0105 = 34,04/*T* voor CO(g) + ½ O2(g) → CO2(g) 2p

alternatief: *Kp* = 

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1. **1** | **2** | **3** | **4** |  | 1p |

\* Voor foutieve balans wordt de helft van het aantal punten afgetrokken

\*\* Indien men de waarde van Δ*S* fout heeft (of niet verkregen) levert juiste keuze van alternatief 2 toch ½p op.

**OPGAVE 5**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | 1p |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | 2p |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | 1p |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | 1p |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | 1p |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | 2p |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | 1p |
|  | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | 1p |

**OPGAVE 6**



voor elke structuur A t/m F en 1p voor elk reactieproduct in de 2,4–D, Tollens en jodoformreacties 15p

1. 1p voor het juist tekenen van de (R)configuratie. 1p voor de juiste Fischerprojectie. 1p voor juiste D of L 3p



**OPGAVE 7**

1. Arbeid op het gas verricht: 2p

= 8,314 J K−1 mol−1 ⋅ 300 K ⋅ ln 20,00/1,00 = −7472 J mol−1 = −7,47 kJ mol−1

1. Omdat dit een isotherme uitzetting is van een ideaal éénatomig gas, is er geen verandering van inwendige energie. Uit de eerste hoofdwet van de thermodynamica volgt dan: Δ*U* = *q* + *w* = 0 waarin *q* de hoeveelheid toegevoerde warmte is en *w* de verrichte arbeid.

Hieruit volgt: *q* = −*w* = 7,47 kJ mol−1 1p

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **1** | **2** | **3** 1p |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **isotherm** | **1–2** | **2–3** | **3–4** | **4–1** | 1p |
|  | **adiabaat** | **1–2** | **2–3** | **3–4** | **4–1** |  |

zie bijgaande figuur



**OPGAVE 8**

1. i) 8 α's en 6 β's (alleen α's leveren 206Os; om van Os naar Pb te gaan vereist 6 β's) [1p aftrek voor één fout] 2p

ii) 234U, alle andere antwoorden zijn onjuist 1p

1. 97Zr 1p
2. i) vervalsnelheid *D* = λ*N*; dus *D*1/*D*2 = λ1*N*1/λ2*N*2 = voorkomen(1)⋅*T*½(2)/voorkomen(2)⋅*T*½(1) =

99,28 ⋅ 7,0**⋅**108/0,72 ⋅ 4,5**⋅**109= 21,4 (0,047 is natuurlijk ook juist) 1p

ii) *N* = massa (g)/atoommassa U (g mol–1) ⋅ voorkomen (238U) ⋅ *N*A =

(500/238,01) ⋅ 0,9928 ⋅ 6,022**⋅**1023 = 1,26**⋅**1024

*D* = N ln2/*T*½ = 1,26**⋅**1024 ⋅ ln2/(4,5**⋅**109 (jaar) ⋅ 3,16**⋅**107 (s/jaar)) = 6,1**⋅**106 Bq 1p

1. i) λ = ln2/2,7 (d) = 0,26 d–1

*D* = *D*oe–λ*t* = 1,0**⋅**109 e–(0,26 ⋅ 6,0) = 2,1**⋅**108 Bq 1p

ii) Aantal 97Ru atomen in de bron:

*N* = *DT*½(97Ru)/ln2 = 1,0**⋅**109(Bq) ⋅ 2,7(d) ⋅ 24(u/d) ⋅ 3600(s/u)/0,6931 =

3,4**⋅**1014 atomen; als alle 97Ru vervallen is, zijn deze atomen overgegaan in 97Tc en de vervalsnelheid van dit nuclide is:

*D* = N ln2/*T*½(97Tc) = 3,4**⋅**1014 ⋅ 0,6931/(2,6**⋅**106(j) ⋅ 3,16**⋅**107(s/j)) =

2,9 Bq 2p

**26e Internationale Chemie Olympiade**

**Practicumexamen**

gehouden aan de

Universiteit van Oslo

chemische faculteit

di 5 juli 1994

Lees eerst de hele werkwijze door

voordat je aan het experiment begint.

WAARSCHUWING: Je moet ten alle tijde in het Laboratorium je veiligheidsbril dragen ( tenzij je een eigen bril draagt) en de verstrekte pipetteerballon gebruiken. Zet je om welke reden dan ook je bril af of pipetteer je met de mond, dan krijg je een waarschuwing. Een tweede waarschuwing Levert 5 strafpunten op. Een derde waarschuwing betekent verwijdering uit het Laboratorium.

*Verwijdering uit het Laboratorium betekent een score van 0 punten voor het gehele practicumexamen.*

• Dit examen bestaat uit twee proeven. Voor iedere proef is 2,5 uur beschikbaar.

• Let op het aantal significante cijfers!

**Practicumproef I**

**BEPALING VAN VETZUREN**

De stijfsel en de fenolftaleïenindicator worden door drie kandidaten gebruikt. Ze moeten na gebruik ogenblikkelijk teruggezet worden. Als er een verontreiniging in terecht gekomen is, dient een kandidaat om nieuwe indicatoren te vragen.

Een mengsel van een onverzadigd eenwaardig vetzuur en de ethylester van een verzadigd eenwaardig vetzuur is opgelost in ethanol (2,00 mL van deze oplossing bevat in totaal 1,00 g vetzuur plus ester).

Door middel van titratie wordt het zuurgetal 1), het verzepingsgetal 2) en het joodgetal 3) van het mengsel bepaald. Het zuurgetal en het verzepingsgetal worden gebruikt om het aantal mol van het vrije vetzuur en van de ester te bepalen dat aanwezig is in 1,00 g van het mengsel.

*Opmerking*: De kandidaat moet in staat zijn de hele proef uit te voeren met de verstrekte hoeveelheid van het onbekende monster (12 mL). Deze hoeveelheid wordt niet aangevuld.

1) zuurgetal: het aantal mg KOH dat nodig is om *één* gram van het zuur plus de ester te neutraliseren.

2) verzepingsgetal: het aantal mg KOH dat nodig is om *één* gram van het zuur plus de ester te verzepen.

3) joodgetal: de hoeveelheid jood (I) in g die opgenomen wordt door 100 g van het zuur plus de ester.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| atoommassa's: | I = 126,90  K = 39,10 | O = 16,00  H = 1,01 |

**1. Bepaling van het zuurgetal.**

|  |  |
| --- | --- |
| reagentia | benodigdheden |
| onbekend monster  0,1000 M KOH oplossing  indicatoroplossing (fenolftaleïen)  ethanol/ether (1 : 1 mengsel) | buret (50 mL)  erlenmeyers (3x 250 mL)  maatcilinder (100 mL)  maatpipet (2 mL)  trechter  pipetteerballon |

*Werkwijze*: Pipetteer hoeveelheden van 2,00 mL van het onbekende mengsel in erlenmeyers (250 mL). Voeg eerst ongeveer 100 mL van een ethanol/ethermengsel (1:1) toe en dan de indicatoroplossing (5 druppels). Titreer de oplossingen met 0,1000 M KOH oplossing.

• Bereken het zuurgetal.

**2. Bepaling van het verzepingsgetal.**

|  |  |
| --- | --- |
| reagentia | benodigdheden |
| onbekend monster  0,5000 M KOH opl. in ethanol  0,1000 M HCl oplossing  indicatoropl. (fenolftaleïen)  ethanol/water (1:1 mengsel) | maatkolf (50 mL)  rondbodemkolf (250 mL; in zuurkast)  verwarmingsmantel (in zuurkast)  Liebig koeler (in zuurkast)  buret (50 mL)  pipet (25 mL)  pipet (10 mL)  maatpipet (2 mL)  trechter  glasstaaf |

*Werkwijze*: Pipetteer 2,00 mL van de onbekende oplossing in een rondbodemkolf (250 mL) en voeg hierbij 25,0 mL 0,5000 M KOH/EtOH. Reflux het mengsel gedurende 30 minuten in de zuurkast (zet de verwarmingsmantel eerst op stand 10 en na 7 minuten op stand 5). Breng de kolf weer naar de tafel en koel hem onder de kraan. Breng de oplossing kwantitatief over in een 50 mL maatkolf (gebruik daarbij de glasstaaf) en vul aan tot aan de maatstreep met het 1:1 mengsel van ethanol/water. Meng goed en pipetteer van deze oplossing porties van 10 mL. Titreer deze met 0,1000 M HCl oplossing met fenolftaleïen als indicator (5 druppels).

• Bereken het verzepingsgetal.

**3. Bepaling van het joodgetal.**

Bij deze proef addeert men joodbromide aan de dubbele binding.



De Hanus oplossing (IBr in azijnzuur) wordt in overmaat toegevoegd. Na afloop van de reactie Laat men de overmaat joodbromide reageren met jodide onder vorming van I2 volgens:

IBr + I− → I2 + Br-

Het gevormde jood wordt bepaald met behulp van een standaard thiosulfaattitratie.

|  |  |
| --- | --- |
| reagentia | benodigdheden |
| onbekend monster  0,2000 M Hanus oplossing  dichloormethaan  15% KI oplossing in demiwater  demiwater  0,2000 M natriumthiosulfaatopl.  stijfselindicator | erlenmeyers (3x 500 mL)  buret (50 mL)  maatpipet (2 mL)  maatcilinder (10 mL)  maatcilinder (100 mL)  pipet (25 mL)  aluminiumfolie |

*Werkwijze*: Pipetteer 1,00 mL porties van het onbekende mengsel in erlenmeyers (500 mL) en voeg 10 mL dichloormethaan toe. Voeg met een pipet 25,0 mL Hanusoplossing toe, bedek de opening met aluminiumfolie en plaats je gemerkte erlenmeyers gedurende 30 minuten in het donker in de kast (onder de zuurkast) onder af en toe omzwenken.

Voeg 10 mL van de 15% KI oplossing toe, schud grondig en voeg 100 mL demiwater toe. Titreer de oplossing met 0,2000 M natriumthiosulfaatoplossing totdat de oplossing nog bleekgeel is. Voeg stijfselindicator toe (3 mL) en titreer voorzichtig verder totdat de blauwe kleur volledig verdwijnt.

• Bereken het joodgetal.

**4. Gebruik de resultaten van 1., 2. en 3. voor berekening van:**

het aantal mol ester in 1 g van het zuur plus de ester.

26e Internationale Chemie OlympiadeAntwoordblad

───────────────────────────────────

Kandidaat nationaliteit: .....................

nummer: .....................

Practicumtoets I maximaal: 23 punten

**1)** Titratie: gemiddeld: ──────

zuurgetal: ──────

**2)** Titratie: gemiddeld: ──────

verzepingsgetal: ──────

**3)** Titratie: gemiddeld: ──────

joodgetal: ──────

**4)** aantal mol ester in 1 g zuur plus ester ──────

**Practicumproef II**

**VOLUMETRISCHE BEPALING VAN BROMIDE**

**DOOR TERUGTITRATIE MET THIOCYANAAT, NADAT MET**

**OVERMAAT ZILVERIONEN EEN NEERSLAG IS GEMAAKT.**

*Aandachtspunten:*

• De antwoorden moeten in het juiste aantal significante cijfers gegeven worden.

• De hele analyse moet uitgevoerd worden met de verstrekte hoeveelheden zilvernitraat en kaliumthiocyanaat. Deze hoeveelheden worden niet aangevuld.

• Iedere kandidaat heeft slechts één 25 mL pipet.

**Principe**

Bromide slaat neer als zilverbromide bij toevoeging van een bekende hoeveelheid zilverionen in overmaat.

Ag+(aq) + Br-(aq) 1 AgBr(s) (bleekgeelgroen)

De overmaat zilverionen wordt getitreerd met thiocyanaat. De concentratie van de thiocyanaatoplossing wordt van te voren bepaald. Tijdens de titratie vindt de volgende reactie plaats:

Ag+(aq) + SCN-(aq) 2 AgSCN(s) (wit)

Zilverthiocyanaat slaat dus neer.

Als indicator wordt Fe(III) gebruikt. Hierdoor ontstaat een rode kleur bij het equivalentiepunt:

Fe3+(aq) + SCN-(aq) 3 FeSCN2+(aq) (rood)

**a)**

*Werkwijze*:

Iedere kandidaat heeft een bruine fles van 0,5 Liter met schroefdop. Hierin zit een KSCN oplossing van ongeveer 0,08 mol L-1. Verder is er voor ieder een bruin flesje van 0,25 L met schroefdop. Hierin zit een 0,1000 M zilvernitraatoplossing.

De juiste concentratie van de KSCN oplossing moet bepaald worden.

*i) Bepaling van de bromideconcentratie in het onbekende monster.*

Vul de maatkolf van 250 mL met het bromidemonster aan tot de maatstreep.

Pipetteer driemaal 25,00 mL van de monsteroplossing in drie erlenmeyers en voeg overal 5 mL 6 M salpeterzuuroplossing met de maatcilinder toe.

Pipetteer 25,00 mL van de nauwkeurig bekende zilvernitraatoplossing in elke erlenmeyer en voeg overal 1 mL ijzer(III)indicator (ind.) met een maatcilinder toe.

Titreer de inhoud van de drie erlenmeyers met de kaliumthiocyanaatoplossing. Het eindpunt van de titratie is bereikt als de oplossing inclusief het neerslag permanent heel Licht bruinachtig gekleurd is. Het is belangrijk om de inhoud krachtig te schudden in de buurt van het eindpunt en de wand van de erlenmeyer te spoelen met water. De kleur moet minstens een minuut blijven.

*ii) Het stellen van de kaliumthiocyanaatoplossing:*

Pipetteer 25,00 mL zilvernitraatoplossing in een erlenmeyer en voeg ongeveer 5 mL 6 M salpeterzuuroplossing, ongeveer 1 mL ijzer(III)indicatoroplossing en ongeveer 25 mL water toe (gebruik maatcilinders).

Titreer steeds met de thiocyanaatoplossing en bepaal het eindpunt zoals beschreven in de instructie bij *i)*

atoommassa: Br 79,90

* Bereken de concentratie in mol L-1 van de KSCN oplossing.
* Bereken de bromideconcentratie in g dm-3 van het onbekende monster.

**b)**

**extra berekening**

Bij het equivalentiepunt is de oplossing verzadigd aan AgBr en AgSCN.

Bereken de concentratie in mol L-1 van het vrije (niet neergeslagen) Br- in deze oplossing.

*K*s(AgBr) = 5,00**⋅**10−13 *K*s(AgSCN) = 1,00**⋅**10−12

Verwaarloos het effect van de pH en alle Fe(III) bevattende deeltjes.

*Opmerking: Op het antwoordformulier moeten niet alleen de verkregen resultaten worden ingevuld, maar moet ook worden aangegeven hoe de berekeningen zijn uitgevoerd.*

26e Internationale Chemie Olympiade Antwoordblad

Kandidaat nationaliteit: .....................

nummer: .....................

Practicumtoets II maximaal: 17 punten

**a)**

*i)* Bromide titratie (ml):

gemiddeld: ─────────

*ii)* Thiocyanaat titratie (ml):

gemiddeld: ─────────

Concentratie van KSCN oplossing = ──────────────

Concentratie van het bromide in g dm-3 = ───────────

**b)**

# Antwoorden bij Practicumtoets II

Werkelijke concentratie van de KSCN-oplossing: 0,08068 M.

1. Bromide concentratie

Bij beschikbaarheid van een titratie

|  |  |
| --- | --- |
| afwijking van gemiddelde: ± …% | aantal punten |
| < 0,5 | 4 |
| 0,5 − 1,0 | 3 |
| 1,0 − 1,5 | 2 |
| 1,5 − 2,0 | 1 |
| > 2,0 | 0 |

juiste berekening 2 p

Bij beschikbaarheid van twee titraties

|  |  |
| --- | --- |
| afwijking van gemiddelde: ± …% | aantal punten |
| < 0,30 | 10 |
| 0,30 − 0,45 | 9 |
| 0,45 − 0,60 | 8 |
| 0,60 − 0,75 | 7 |
| 0,75 − 0,90 | 6 |
| 0,90 − 1,05 | 5 |
| 1,05 − 1,20 | 4 |
| 1,20 − 1,35 | 3 |
| 1,35 − 1,50 | 2 |
| 1,50 − 1,65 | 1 |
| > 1,65 | 0 |

* juist antwoord en juiste significantie: 5 p
* juist antwoord en onjuiste significantie: 4p
* onjuist antwoord bij juiste werkwijze, d.w.z. rekenfout 3p
* juist voorstel voor oplossing probleem, maar geen berekening 5 p

Drie vergelijkingen met drie onbekenden: Ag+, SCN−, Br−. Twee hiervan het oplosbaarheidsproduct, en de derde de massabalans: [Ag+] = [SCN−] + [Br−]

of de ladingbalans: [H+] + [Ag+] = [SCN−] + [Br−] + [OH−]

Bij pH 7 zijn deze gelijk, d.w.z. dat we de volgende vergelijkingen hebben:

1. [Ag+][SCN−] = 1,00⋅10−12
2. [Ag+][Br−] = 5,00⋅10−13
3. [Ag+] = [SCN−] + [Br−]
4.  in 2. of 3.
5.  = 5,00⋅10−13
6.  = [SCN−] + [Br−]
7. [Br−] =  × [SCN−] in 3.
8.  = [SCN−] + ⋅ [SCN−];  = [SCN−] + 0,5 [SCN−]

1,00⋅10−12 = 1,5 [SCN−]2 ;[SCN−] =  = 8,16⋅10−6 M

In 1. [Ag+] ⋅ 8,16⋅10−7 = 1,00⋅10−12

[Ag+] = 1,23⋅10−6 M

In 3. of 2.

3. 1,23⋅10−6 = 8,16⋅10−7 + [Br−]

[Br−] = 4,14⋅10−7 M of

1. 1,23⋅10−6 ⋅ [Br−] = 5,00⋅10−13

[Br−] = 4,07⋅10−7 M