# 28e Internationale Chemie Olympiade

## Theorietoets

 

**Universiteit** **van** **Moskou**

**chemische faculteit**

**do 18 juli 1996**

**belangrijk:**

* Schrijf je naam en nummer rechts bovenaan elk antwoordblad.
* Begin pas als de zaalassistent het START-commando geeft.
* Alle antwoorden moeten ingeleverd worden op de verstrekte antwoordbladen. Alleen antwoorden die zijn gegeven op de juiste plaatsen in het antwoordblad worden beoordeeld.
* Als je een nieuw antwoordblad nodig hebt kun je dat bij de zaalassistent krijgen.
* Schrijf nooit op de achterkant van de antwoordbladen.
* Schrijf uitsluitend met de pen die aan je verstrekt is.
* Je moet stoppen met werken en de ingevulde antwoordbladen onmiddellijk inleveren als het STOP-sein wordt gegeven.
* De totale tijdsduur van deze toets is 5 klokuren.
* Deze toets bestaat uit 7 opgaven.
* Het totale aantal pagina's is 10 + 18.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| opgave | punten | **VEEL SUCCES** | opgave | punten |
| 1  2  3  4 | 8  10  9  8 | 5  6  7 | 7  8  10 |

### Theorieopgave

De stereospecifieke polymerisatie van onverzadigde koolwaterstoffen wordt bij de industriële organische chemie als een topic beschouwd. Als katalysatoren voor zo'n stereospecifieke polymerisatie worden meestal zouten van grote niet-lineaire kationen gebruikt. De lading van deze kationen moet hoog genoeg zijn, zodat ze aan kunnen vallen op plaatsen met een hoge elektronendichtheid bij de π-bindingen van de olefinen. Chloroaluminaationen (zoals AlCl4−) met een sterk gedelokaliseerde negatieve lading worden meestal als anion gebruikt. De noodzaak om nieuwe katalysatoren van dit type te ontwikkelen bracht chemici ertoe de interactie in het systeem A−B te bestuderen. Daarbij is A gelijk aan Te (kristallijn) en B is (TeCl4 + 4 AlCl3). B moet een analogon zijn van Te(IV)chlooraluminaat, Te[AlCl4]4. Dit kan echter niet als een afzonderlijke verbinding geïsoleerd worden. Men vond dat A en B kunnen reageren tot drie nieuwe verbindingen van dit type (I, II en III) met een oorspronkelijk gehalte aan component A van respectievelijk 77,8 87,5 en 91,7 mol%. Gelijktijdig vond men ook dat bij de vorming van verbinding I steeds één mol vluchtig TeCl4 per twee mol verbinding I vrijkwam en dat bij de vorming van de verbindingen II en III géén andere producten vrijkwamen. De verbindingen I en II waren een nader onderzoek waard. Beide hebben een paarsroze kleur en beide dissociëren in drie ionen, zoals uit geleidbaarheidmetingen in gesmolten NaAlCl4 bleek.

Met kryoscopische metingen in gesmolten NaAlCl4 werden de moleculaire massa's bepaald: MI = 1126 ± 43 en MII = 867 ± 48

In het IR-spectrum van één van deze verbindingen is slechts één band waargenomen die hoort bij een rekvibratie van een binding met een Te atoom. Deze band ligt bij 133 cm−1 en dit is zo'n lage energie dat het wel zeker is dat deze band een Te−Te interactie weergeeft. De  NMR-gegevens van de complexen I en II laten zien dat in iedere verbinding slechts één type aluminium met een tetraëdrische coördinatie voorkomt. De waargenomen chemische verschuivingen van aluminium voor de verbindingen I en II zijn echter verschillend. Daarmee is aangetoond dat de aluminiumatomen in de verbindingen I en II verschillend zijn.

Bepaal de atoomverhouding Te : Al : Cl in zo klein mogelijke gehele getallen voor de complexen I, II en III.

Geef de molecuulformules van de verbindingen I en II.

Geef de formules van de kationen en de anionen in de verbindingen I en II.

Geef de ruimtelijke structuurformules van de kationen en de anionen in de verbindingen I en II. Neem aan dat de kationen in I en II voorbeelden zijn van anorganische systemen met een aromatisch karakter.

Welke verbinding is thermisch stabieler? I of II. Houd er rekening mee dat AlCl3 een erg vluchtige verbinding is.

Gesteld dat één van de verbindingen I of II door verhitting kan overgaan in de andere geef dan de vergelijking voor de reactie.

### Theorieopgave

De onderste detectiegrens is een fundamenteel gegeven bij de kwantitatieve analyse van zeer kleine hoeveelheden van elementen. De onderste detectiegrens wordt gedefinieerd als de kleinste massa van een element die nog bepaald kan worden met een gegeven methode en een gegeven nauwkeurigheid. Als voorbeeld nemen we de methode die gebruikt is bij de bepaling van microscopische hoeveelheden bismut. In 1927 stelde de Duitse chemicus Berg voor om bismut neer te slaan als een vrijwel onoplosbaar zout: 8‑hydroxychinoliniumtetrajodobismutaat, [C9H6(OH)NH][BiI4] (*M*r = 862,7).

) Geef de structuurformules van het kation en het anion van dit zout.

) Geef het oxidatiegetal van Bi in deze verbinding.

Ga na wat de kleinste massa van bismut in mg is die nog betrouwbaar bepaald kan worden met de Bergmethode. De kleinste hoeveelheid neerslag die betrouwbaar gemeten kan worden is 50,0 mg.

Voor de bepaling van sporen bismut ontwikkelde R. Belcher e.a. uit Birmingham een verveelvuldigingsmethode. Volgens deze methode wordt een reeks van reacties uitgevoerd, gevolgd door een titratie van het eindproduct. Hier volgt een gedetailleerde beschrijving.

**Stap 1.** 50 mg kaliumhexathiocyanochromaat(III) (K3[Cr(SCN)6]) wordt toegevoegd aan ongeveer 2 mL koude, aangezuurde oplossing met sporen bismut. Koude toevoeging geeft een vrijwel kwantitatief neerslag van bismut.

Geef de reactievergelijking.

**Stap 2.** Het neerslag wordt afgefiltreerd, gewassen met koud water en daarna behandeld met 5 mL 10% oplossing van natriumwaterstofcarbonaat. Door deze behandeling gaat het oorspronkelijke neerslag over in een neerslag van oxobismutcarbonaat ((BiO)2CO3) waarbij hexathiocyanochromaat(III) ionen in oplossing gaan.

Geef de reactievergelijking.

**Stap 3.** 0,5 mL verzadigde joodoplossing in chloroform wordt toegevoegd aan het licht aangezuurd filtraat in een scheitrechter. Dit mengsel wordt krachtig geschud. Het jood oxideert het ligand van het complexe ion tot ICN en sulfaation.

Geef de reactievergelijking.

**Stap 4.** Na 5 minuten wordt 4 mL 2 M zwavelzuuroplossing toegevoegd. Door dit aanzuren treedt een redoxreactie op waarbij moleculair jood vrijkomt.

Geef de vergelijking van de reactie bij het aanzuren.

**Stap 5.** Jood wordt kwantitatief geëxtraheerd met vier porties chloroform. De waterlaag wordt in een erlenmeyer gedaan, daaraan wordt 1 mL broomwater toegevoegd en het mengsel wordt 5 minuten geroerd.

Geef de vergelijkingen van de reacties bij het toevoegen van broomwater. Denk eraan dat een overmaat broom kan reageren met waterstofcyanide waarbij BrCN ontstaat en dat jodide wordt geoxideerd tot jodaat, IO3−.

**Stap 6.** De overmaat moleculair broom wordt weggehaald door 3 mL 90% methaanzuur aan het mengsel toe te voegen.

Geef de reactievergelijking.

**Stap 7.** Aan de licht aangezuurde oplossing wordt een overmaat (1,5 g) kaliumjodide toegevoegd.

Geef de vergelijkingen van de reacties die plaatsvinden bij toevoegen van KI. Denk eraan dat jodide reageert met BrCN op dezelfde manier als met ICN waarbij moleculair jood vrijkomt.

**Stap 8.** De oplossing die we nu hebben wordt getitreerd met 0,00200 M Na2S2O3 standaardoplossing. Met de aldus verkregen resultaten wordt de hoeveelheid bismut in het oorspronkelijke monster berekend.

) Hoeveel mol thiosulfaat komt overeen met 1 mol bismut van het oorspronkelijke monster.

) Wat is de kleinste hoeveelheid bismut die met deze methode bepaald kan worden. Neem hierbij aan dat men minimaal 1 mL 0,00200 M standaardoplossing Na2S2O3 nodig heeft voor een betrouwbare bepaling.

Hoeveel maal gevoeliger is de verveelvuldigingsmethode die in deze opgave beschreven is dan Berg's gravimetrische methode?

### Theorieopgave

In 1908 maten Rutherford en de Duitse natuurkundige H. Geiger de emissiesnelheid (*x*) van   
α-deeltjes door radium (er komt in de natuur slechts één isotoop voor: ). Ze vonden dat voor 1,00 g radium geldt: *x* = 3,42**⋅**1010 α-deeltjes per seconde.

In 1911 maten Rutherford en de Amerikaanse fysisch chemicus B. Boltwood de vormingssnelheid van helium uit radium. Dit experiment leverde destijds de beste waarde voor het getal van Avogadro. Hierbij werd gebruik gemaakt van de reeds goed vastgestelde waarde van het molaire volume van een ideaal gas.

Om dit resultaat te bereiken werd een radiumzout gezuiverd van zijn vervalproducten. 192 mg (= *m*) Ra werd in een apparaat gedaan waarmee het volume van het vrijgekomen heliumgas gemeten kon worden. Na 83 dagen (*t* = 83,0 dag) was 6,58 mm3 He verzameld (*V*He =6,58 mm3 bij 0 °C en 1 atm).

Om dit resultaat te begrijpen hebben we onderstaand vervalschema met kinetische gegevens van Ra nodig (de halveringstijden staan boven de pijlen, het soort verval eronder).

Ra  Rn RaA  RaB  RaC  RaC′  RaD  RaE  → Po  Pb(stabiel)

RaA − RaE zijn tussenproducten van het radioactief verval)

Geef de eerste vijf radioactieve vervalstappen in dit schema in de normale notatie weer.

In een ruwe eerste benadering zijn de halveringstijden van alle radium vervalproducten, uitgezonderd RaD en Po, verwaarloosbaar klein vergeleken met de meetperiode *t*. Voer de volgende berekeningen uit onder gebruikmaking van deze aanname.

) Hoeveel He-atomen zijn er na 83 dagen gevormd uit elk vervallen radiumatoom?

) Hoeveel He atomen zijn er gedurende dit experiment in totaal gevormd?

Bereken nu een benaderde waarde van het getal van Avogadro.

Voor een nauwkeuriger berekening van het getal van Avogadro mag men de halveringstijd van radon *t*(Rn) = 3,83 dagen niet verwaarlozen, omdat deze vergelijkbaar is met de duur van het experiment *t* en niet alle radonatomen vervallen zijn aan het eind van het experiment.

Geef aan welke van onderstaande diagrammen de afhankelijkheid van het aantal radonatomen, *N*Rn met de tijd gedurende dit experiment juist aangeeft.



Geef aan welke van onderstaande diagrammen de afhankelijkheid van het volume helium met de tijd gedurende dit experiment juist aangeeft.



Onderstreep op het antwoordblad de juiste betrekking tussen de vervalsnelheid *k* van elk gegeven nuclide en zijn halveringstijd *t*.

) Onderstreep op het antwoordblad de juiste betrekking tussen het aantal radonatomen aan het eind van het experiment *N*'Rn en het aantal radiumatomen *N*Ra. Maak hierbij gebruik van een kort kinetisch schema

 (*k*1 en *k*2 zijn de reactieconstanten)

en het diagram dat je in vraag 4 gekozen hebt.

) Bereken *N*'Rn met behulp van de gegeven vervalsnelheid van Ra. (*x* = 3,42**⋅**1010 α-deeltjes per gram radium per seconde)

Hoeveel heliumatomen zouden er gevormd kunnen worden uit de radonatomen die op het eind van het experiment zijn overgebleven *N*'Rn als al deze atomen vervallen zouden zijn tot RaD?

Maak met behulp van je antwoorden op bovenstaande vragen een betere benadering van

) het aantal gevormde heliumatomen

) het getal van Avogadro

### Theorieopgave

Kaliumdichromaat is een van de meest gebruikte neerslagreagentia. In oplossingen van Cr(VI) in water treden de volgende evenwichten op.

HCrO4− + H2O  CrO42− + H3O+ p*K*1 = 6,50

2 HCrO4−  CrO72− + H2O p*K*2 = −1,36

Alle andere evenwichten waar chroom bij betrokken is worden verwaarloosd. Alle activiteitsconstanten zijn 1.

Het ionenproduct van water *K*w = 1,0**⋅**10−14.

Bereken de evenwichtsconstanten van de volgende evenwichten:

) CrO42− + H2O  HCrO4− + OH−

) Cr2O72− + 2 OH−  2 CrO42− + H2O

Het oplosbaarheidsproduct *K*s van BaCrO4 is 1,2**⋅**10−10. BaCr2O7 is goed oplosbaar in water.

In welke richting verschuift het evenwicht 1b) bij toevoeging van de volgende reagentia aan een matig geconcentreerde oplossing van kaliumdichromaat in water?

) KOH ) HCl ) BaCl2

) H2O (beschouw hierbij alle bovenstaande evenwichten)

De zuurconstante van azijnzuur *K*z = 1,8**⋅**10−5

Bereken de pH van de volgende oplossingen

) 0,010 M K2CrO4

) 0,010 M K2Cr2O7

) 0,010 M K2Cr2O7 + 0,10 M CH3COOH

Bereken de evenwichtsconcentraties van de volgende ionen in een oplossing van 0,010 M K2Cr2O7 + 0,10 M CH3COOH

) CrO42−

) Cr2O72−

### Theorieopgave

Voor de bepaling van evenwichtsconcentraties en evenwichtsconstanten in oplossing wordt vaak gebruik gemaakt van potentiometrie en spectrofotometrie. Beide methoden worden vaak in combinatie gebruikt om verschillende stoffen aan te tonen.

Een aangezuurde oplossing in water I bevat een mengsel van FeSO4 en Fe2(SO4)3. Een oplossing in water II bevat een mengsel van K4FeCN6 en K3FeCN6. De concentraties van de ijzerbevattende ionen voldoen aan de betrekkingen [Fe2+]I = [Fe(CN)64−]II en [Fe3+]I = [Fe(CN)63−]II. Een platina-elektrode in oplossing I heeft een potentiaal van 0,652 V ten opzichte van de standaard waterstofelektrode. Een platina-elektrode in oplossing II heeft een potentiaal van 0,242 V ten opzichte van de standaard waterstofelektrode. Bij 420 nm is de transmissie van oplossing II ten opzichte van oplossing I 10,7%  
(optische weglengte *l* = 5,02 mm). Neem aan dat de complexen Fe(CN)64−, Fe3+(aq) en Fe2+(aq) geen licht absorberen bij 420 nm. De molaire extinctiecoëfficiënt ε(Fe(CN)63−) = 1100 L mol−1 cm−1 bij deze golflengte. De standaard elektrodepotentiaal voor Fe3+/Fe2+ is 0,771 V. De factor voor de logaritme met grondtal 10 in de Nernstvergelijking is 0,0590. Neem aan dat alle activiteitscoëfficiënten 1 zijn.

Geef de vergelijkingen van Nernst voor de redoxsystemen van

) oplossing I

) oplossing II (verwaarloos de aanwezigheid van alle deeltjes, behalve die van de cyanocomplexen)

Geef de eenheid van de factor 0,0590 voor de logaritme in de Nernstvergelijking.

Bereken de verhouding van de stabiliteitconstanten 

Geef de grenzen waarbinnen de volgende fysische grootheden kunnen variëren:

) de transmissie *T* in %

) de absorptie *A*

Schets de afhankelijkheid tussen de volgende grootheden en de concentratie volgens de wet van Lambert-Beer:

) absorptie *A*

) transmissie *T* in %

) molaire extinctiecoëfficiënt ε

Bereken de volgende concentraties:

) Fe3+ in oplossing I

) Fe2+ in oplossing I

### Theorieopgave

Twee isomere koolwaterstoffen **A** en **B** bevatten 85,7 massa% koolstof.

Geef de algemene formule die aan deze voorwaarde voldoet.

De koolwaterstoffen **A** en **B** bezitten de volgende eigenschappen. Bij reactie van elk van deze verbindingen met ozon, gevolgd door behandeling van het product met zinkpoeder in aanwezigheid van zuur, ontstaat één organisch product **C**. Oxidatie van verbinding **C** levert één product, het carbonzuur **D**.

Volgens spectrale gegevens zitten alle waterstofatomen in dit zuur, behalve die van de carboxylgroep, in methylgroepen. De dichtheid van gasvormig **D** bij 0 °C en 1 atm is 9,1 g L−1. Verbinding **A** reageert beter met een koude, neutrale kaliumpermanganaatoplossing dan verbinding **B**. **A** geeft dan één verbinding **F** en **B** geeft dan 1 : 1 mengsel van de isomeren **G1** en **G2**.

***Alle reacties moeten kloppend zijn. Je hoeft geen mechanismen te geven. Je kunt nieuwe antwoordbladen bij de zaalassistent krijgen.***

Geef de structuurformule van verbinding **D**, zowel in oplossing in water als in de gasfase.

Geef de molecuulformule van verbinding **C**.

Geef de structuurformules van de isomeren **A** en **B**.

) Geef de reacties van de omzetting van **A** of **B** in **C** en **D**.

) Geef de reacties van de omzetting van **A** in **F** en **B** in **G1** en **G2**.

De verbindingen **G1** en **G2** reageren gemakkelijk met aceton in een zure omgeving en vormen daarbij verbindingen **H1** en **H2**.

Geef de structuurformules van **H1** en **H2**.

De verbindingen **A** en **B** reageren met broom. Een van de producten van deze reacties is apolair. Het dipoolmoment van dit molecuul is vrijwel gelijk aan nul en de stof is optisch inactief.

Geef de ruimtelijke structuurformule van dit product en geef de reactievergelijking van de vorming van dit product. Bepaal de absolute configuratie van de chirale atomen in dit molecuul (indien aanwezig), geef deze aan met *R* en *S*.

Alkenen reageren met peroxyzuren waarbij zuurstof aan de dubbele binding wordt geaddeerd. Er wordt dan een zuurstofbevattende driering gevormd. Deze epoxidatiereactie is sterk stereospecifiek: de relatieve positie van de substituenten aan de binding waar het zuurstofatoom aankomt blijft onaangetast. Bij epoxidatie van verbinding **A** door peroxyazijnzuur ontstaat uitsluitend verbinding **K**. Onder dezelfde omstandigheden geeft **B** een mengsel van isomeren **L1** en **L2** (de verhouding is 1 : 1).

Is verbinding **K** optisch actief? Geef de ruimtelijke structuurformule van **K**. Zijn de verbindingen **L1** en **L2** optisch actief? Geef de ruimtelijke structuurformule van **L1** en **L2**.

### Theorieopgave

De stereochemie van organische verbindingen kan soms bepaald worden door hun chemisch gedrag te bestuderen. De structuur van één van de isomeren van de 5‑norborneen‑2,3‑dicarbonzuren (verbinding **X**)



werd vastgesteld door de volgende experimenten.

(de ruimtelijke structuur is onvolledig weergegeven)

Bij verhitting ontleedt de stof onder vorming van water en een nieuwe verbinding **Y**. Verbinding **Y** lost langzaam op in overmaat NaOH oplossing. Hierbij wordt dezelfde verbinding **X**1 gevormd als bij reactie van **X** met natronloog. De verkregen oplossing van **X1** wordt behandeld met I2 en levert dan joodhoudende verbindingen. Aanzuren van de oplossing geeft een mengsel van twee isomere verbindingen **A** en **B** in de verhouding 3:1. Voor een titratie van 0,3913 g verbinding **A** in aanwezigheid van fenolftaleïen is 12,70 mL 0,1000 M NaOH oplossing nodig. Dezelfde hoeveelheid van dezelfde titreervloeistof is nodig voor de titratie van 0,3913 g verbinding **B**. Bij verhitting gaat verbinding **A** langzaam over in verbinding **C**, die geen jood bevat en met water kan reageren. Onder dezelfde omstandigheden gebeurt er met **B** niets, maar bij verhitting met zoutzuur wordt **B** langzaam in **A** omgezet.

***Alle reacties moeten kloppend zijn. Je hoeft geen mechanismen te geven. Je kunt nieuwe antwoordbladen bij de zaalassistent krijgen.***

Markeer met een \* de asymmetrische koolstofatomen in de structuurformule van de 5‑norborneen-2,3‑dicarbonzuren.

Geef de ruimtelijke structuurformules van alle stereo-isomeren van verbinding **X** en de structuren van hun eventuele dehydratatatieproducten.

Geef de vergelijking voor de reacties van NaOH met een stereo-isomeer van **X** en een stereo-isomeer van **Y**.

Bereken de molaire massa van verbinding **A**. Geef de vergelijkingen voor de reacties van de vorming van **A** uit **X1**.

Geef de vergelijking voor de reactie van de vorming van **C** uit **A** en voor de reactie van **C** met water.

Geef de ruimtelijke structuurformule van verbinding **X** die aan alle gegevens van deze opgave voldoet.

Geef de vergelijkingen van de reacties voor de vorming van **A** uit **B**.

Zijn de verbindingen **A** en **B** diastereomeren?

## Correctiemodel

**Theorieopgave 1 maximumscore *12* 8**

(deze ***maximumscores*** worden omgerekend naar **punten**)

Te : Al : Cl atoomverhoudingen. Elke verhouding levert slechts 1 punt als alle drie getallen juist zijn. ***3***

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Te | Al | Cl |  |
| verbinding I | 2 | 2 | 7 | *1* |
| verbinding II | 2 | 1 | 4 | *1* |
| verbinding III | 3 | 1 | 4 | *1* |

oplossing:

Maak voor de bepaling van de Te : Al : Cl vergelijkingen gebruik van de gegevens over het Te(krist.) gehalte: 77,8% Te(krist.) ∝ 7Te(krist.) + 2TeCl4 + 8AlCl3 en de minimale atoomverhouding voor de samenstelling waarbij de overmaat TeCl4 niet afgetrokken is: Te : Al : Cl = 9 : 8 : 32. Hierbij is het gehalte aan Al en Cl even en dit kan gedeeld worden door vier, terwijl het gehalte van Te 1 hoger is dan het analoge even getal. Als men een mol TeCl4 aftrekt van de verkregen verhouding en de uitkomst door 2 deelt, verkrijgt men  
4 Te + 4 Al + 14 Cl en de verhouding Te : Al : Cl = 2 : 2 : 7.  
Dit kan geverifieerd worden door vergelijking met de gegeven molecuulmassa

87,5% Te(krist.) ∝ 7 Te(krist.) + TeCl4 + 4 AlCl3 = 8 Te + 4 Al + 16 Cl en de verhouding Te : Al : Cl = 2 : 1: 4

91,7% Te(krist.) ∝ 11Te(krist.) + TeCl4 + 4 AlCl3 = 12 Te + 4 Al + 16 Cl en de verhouding Te : Al : Cl = 3 : 1 : 4

de molecuulformules van verbindingen I en II *2*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| verbinding I | Te4Al4Cl14 | *1* |
| verbinding II | Te4Al2Cl8 | *1* |

De molecuulformules kunnen afgeleid worden uit de gegeven molecuulmassa's. Beide corresponderen met de dubbele verhoudingsformules.

Voor I: 2(Te2Al2Cl7) levert een berekende molecuulmassa = 1114,7 naast de experimentele waarde van 1126 ± 43.

Voor II: 2(Te2AlCl4) levert een berekende molecuulmassa = 848 naast de experimentele waarde van 867 ± 48.

chemische formules van anion en kation in verbindingen I en II. *2*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | kation | anion |  |
| verbinding I | [Te4]2+ ½ | [Al2Cl7]– | *½* |
| verbinding II | [Te4]2+ ½ | [AlCl4]– | *½* |

De samenstelling van de ionen in verbindingen I en II kan bepaald worden door rekening te houden met het feit dat beide verbindingen ternaire elektrolyten zijn en dat alle telluriumatomen volgens de IR-gegevens gelijkwaardig zijn en met elkaar verbonden en dat de Al atomen in beide verbindingen een tetraëdrische coördinatie hebben en gelijkwaardig zijn. Minstens in één geval kan dit een AlCl4–

anion zijn; dit lijkt waarschijnlijk voor II. Dit moet dan [Te4]2+[AlCl4]2–

zijn. In beide gevallen zijn de kationen waarschijnlijk hetzelfde vanwege dezelfde kleur. I moet dus [Te4]2+ kationen en [Al2Cl7]– anionen bevatten. Dit is in goede overeenstemming met de NMR-gegevens, waaruit blijkt dat de Al atomen in I en II een verschillende tetraëdrische geometrie hebben.

*3*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | kation | | anion | |
| verbinding I | 1 | | 1 | |
| verbinding II |  | | 1 | |

de geometrie van de anionen:

AlCl4– is een enkelvoudige tetraëder: *1*

Al2Cl7– bestaat uit twee tetraëders met een gemeenschappelijk hoekpunt (een chlooratoom): *1*

de geometrie van het kation:

[Te4]2+ is een vlak vierkant vanwege de geconstateerde aromaticiteit: *1*

aromatisch karakter kan alleen bij een vlakke ringstructuur met gelijke bindingslengten voor de zijden.

Thermische stabiliteit van I < thermische stabiliteit van II. *1*

De thermodynamische stabiliteit van II moet groter zijn dan die van I: beide zijn ionaire verbindingen met hoge smeltpunten, maar verbinding I kan omgezet worden in II door elimineren van AlCl3. Dit is een vluchtige vaste stof die bij verhitten gemakkelijk verwijderd kan worden.

de reactievergelijking *1*

|  |
| --- |
| Te4[Al2Cl7]2 → Te4[AlCl4]2 + 2 AlCl3 |

### Theorieopgave maximumscore *19* 10

1½

|  |  |
| --- | --- |
| a) |  |
| het kation *½* | het anion *½* |
| b) het oxidatiegetal van bismut in 8‑hydroxychinoliniumtetrajodobismutaat: +3 | | | *½* |

de kleinste massa bismut die nog betrouwbaar m.b.v. Berg's methode bepaald kan worden:  
12,1 mg ***1***

De molaire massa van het neerslag is 862,7 g inclusief 209,0 g bismut. Dus 0,0500 g neerslag \_ 1,21**⋅**10–2 g = 12,1 mg bismut

reactievergelijking ***½***

|  |
| --- |
| Bi3+ + [Cr(SCN)6]3 → Bi[Cr(SCN)6] |

reactievergelijking ***1***

|  |
| --- |
| 2 Bi[Cr(SCN)6] + 6 HCO3 → (BiO)2CO3 + 2 [Cr(SCN)6]3– + 3 H2O + 5 CO2  of  2 Bi[Cr(SCN)6] + HCO3– + 5 OH– → (BiO)2CO3 + 2 [Cr(SCN)6]3– + etc. |

(variaties zijn mogelijk)

reactievergelijking ***1½***

[Cr(SCN)6]3– + 24 I2 + 24 H2O → Cr3+ + 6 SO42– + 6 ICN + 42 I– + 48 H+

reactievergelijking ***1***

ICN + I– + H+ → I2 + HCN

reactievergelijkingen ***1***

|  |
| --- |
| a) 3 Br2 + I– + 3 H2O → IO3– + 6 Br– + 6 H+ *½* |
| b) Br2 + HCN → BrCN + Br– + H+ *½* |

*commentaar*: Uit reactie 5 blijkt duidelijk dat er aanzienlijk meer I– dan ICN gevormd wordt. Daarom zal er na reactie 6 een overmaat I– achterblijven.

reactievergelijking ***1***

|  |
| --- |
| Br2 + HCOOH → 2 Br– + CO2 + 2 H+ |

reactievergelijkingen ***1***

|  |
| --- |
| a) IO3– + 5 I– + 6 H+ → 3 I2 + 3 H2O *½* |
| b) BrCN + 2 I– + H+ → I2 + HCN + Br– *½* |

***9***

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| a) | aantal mol thiosulfaat per mol bismut | 228 *8* | |
| b) | de kleinste hoeveelheid bismut | 1,83 mg *1* | |
| ruimte voor berekeningen:  a) titratie van jood met thiosulfaat volgens reactie:  I2 + S2O32– → 2 I– + S4O62–. Neem aan dat de oorspronkelijke oplossing één mol Bi bevat. In reactie 5 levert elke mol Bi 42 mol jodide (deel voor het gemak alle coëfficiënten van reactie 4 door 2). Hiervan wordt 6 mol jodide verbruikt in reactie 6. 36 mol jodide wordt dus verbruikt in reactie 7a. Dit levert 36 mol IO3–, dat in reactie 9a 36**⋅**3 = 108 mol I2 geeft. Dus is er 108**⋅**2 = 216 mol thiosulfaat nodig voor titratie. Dat is echter niet alles. 6 mol HCN wordt er in reacties 5 en 6 gevormd per mol Bi3+. Oxidatie van HCN door Br2 in reactie 7b levert 6 mol BrCN, dat op zijn beurt in reactie 9b 6 mol I2 levert, goed voor nog eens 12 mol thiosulfaat. De totale hoeveelheid thio is dus 216 + 12 = **228**  b) 1,00 mL 0,00200 M thiosulfaatoplossing bevat 2,00**⋅**10–6 mol Na2S2O3 ⇒ 209,0**⋅**2,00**⋅**10−6/228 = 1,83**⋅**10–6 g = 1,83**⋅**10–3 mg = 1,83 μg  *opmerking: een rekenfout leidt tot 2 punten in 10a.* | | |

½

|  |  |
| --- | --- |
| = | 6600 ½ |

De vermenigvuldigingsmethode is 12,1 mg/ 1,83**⋅**10–3 mg = 6600 maal zo gevoelig als de gravimetrische methode.

### Theorieopgave maximumscore *16* 9

Vul onderstaande diagrammen in voor de kernreacties (*hint*: symbool van het element in het grote vierkant, massagetal links boven en atoomnummer links onder: 0,2 voor elke reactie



1½

omcirkel het juiste antwoord

|  |  |
| --- | --- |
| 1 2 3  5 ½ | |
| (ruwe schatting) van het aantal He atomen  *N*He = 4 *xmt* = 1,9**⋅**1017 | 1,9**⋅**1017  1 |

1

|  |  |
| --- | --- |
| (ruwe schatting) van het getal van Avogadro | 6,4**⋅**1023 mol–1 1 |

*oplossing*: het getal van Avogadro *N*A is het aantal deeltjes in één mol. *N*A = *N*He/vHe, waarin *N*He het aantal heliumatomen is en vHe het aantal mol helium dat in tijdsduur *t* gevormd is. Als we aannemen dat alle radonatomen, afkomstig van radium, zijn vervallen gedurende de tijdsduur van het experiment (deze aanname volgt uit de aanname dat de halveringstijd van radon verwaarloosd kan worden ten opzichte van 83 dagen; dit veroorzaakt een fout van ongeveer 5%), dan levert dit gedurende tijd *t* het aantal uitgezonden heliumatomen *N*He = 4 *xmt* en *N*A = 4*xmt*/vHe = 4**⋅**3,42**⋅**1010**⋅**0,192**⋅**(83**⋅**24**⋅**3600)/(6,58**⋅**10–6/22,4) = 6,4**⋅**1023 mol–1.

Zet een kruisje in het vakje onder het juiste antwoord. Kruis maar één vakje aan. Anders is het antwoord fout. 2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| A | B | C | D |
| 🞏 | 🞏 | ◼ 2 | 🞏 |

Het aantal radonatomen bereikt een quasi-stationaire toestand, die ook wel *radioactief evenwicht* genoemd wordt.

Zet een kruisje in het vakje onder het juiste antwoord. Kruis maar één vakje aan. Anders is het antwoord fout. 2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| E | F | G | H |
| 🞏 | ◼ | 🞏 | 🞏 |

In het begin wordt er alleen helium gevormd uit α-deeltjes afkomstig van radium, maar op het eind van het experiment worden er α-deeltjes uitgezonden door zowel radium als zijn vervalproducten, waarvan de hoeveelheid viermaal die van radium is.

Onderstreep het juiste antwoord ½

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |

5

a) Onderstreep het juiste antwoord

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 2p |  |  |  |

Het aantal radonatomen bereikt een quasi-stationaire toestand. Hierbij is de vormingssnelheid gelijk aan de vervalsnelheid *k*2*N'*Rn = *k*1*N*Ra ⇒ *N'*Rn = *k*1**⋅***N*Ra/*k*2

b) Vul de berekende waarde in.

|  |  |
| --- | --- |
| *N'*Rn | 3,14**⋅**1015 3p |

De vervalsnelheid van radium is *k*1*N*Ra = *xm* ⇒

*N'*Rn = *xm*/(ln2/*t*½(Rn)) = 3,42**⋅**1010**⋅**0,192/(0,693/3,83**⋅**24**⋅**3600)) = 3,14**⋅**1015

Onderstreep het juiste antwoord ½

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 4*N'Rn* | 2*N'Rn* | 5*N'Rn* | *N'Rn* | 3*N'Rn*  ─── |

2½

a)

|  |  |
| --- | --- |
| nauwkeuriger schatting van het aantal He atomen | 1,79**⋅**1017 1½ |

*N*He = 4*xmt*3*N'*Rn = 1,9**⋅**10173**⋅**3,14**⋅**1015 = 1,79**⋅**1017

b)

|  |  |
| --- | --- |
| nauwkeuriger schatting van het getal van Avogadro | 6,09**⋅**1023 mol–1 1 |

*N*A = *N*He/*v*(He) = 1,79**⋅**1017/(6,58**⋅**10–6/22,4) = 6,09**⋅**1023

### Theorieopgave maximumscore *92* 8

Punten worden afzonderlijk toegekend voor een juiste getalsmatige oplossing en voor de berekeningsmethode (de afleiding van de formules en het juist hanteren van de getallen). Commentaar staat aangegeven met (\*). Hierin staan de meest voorkomende fouten. Bij oplossingen die afwijken van de standaardoplossing dienen de punten naar evenredigheid te worden toegekend. Deelvragen zonder commentaar zijn goed (maximum aantal punten) of fout (0 punten).

a) 15

|  |  |
| --- | --- |
| evenwichtsconstante | 3,2**⋅**10–8 3 |
| ruimte voor berekeningen  4 | |

(\*) De resultaten (constanten en concentraties) moeten opgegeven worden in twee significante cijfers, in overeenstemming met de verstrekte gegevens. De logaritmische waarden (pH) moeten in twee decimalen opgegeven worden.

b)

|  |  |
| --- | --- |
| evenwichtsconstante | 4,4**⋅**1013 3 |
| ruimte voor berekeningen 5 | |

Zet een kruisje bij het juiste antwoord. 5

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| het evenwicht zal | verschuiven naar links | verschuiven naar rechts | niet verschuiven |
| a) 1 |  | **X** |  |
| b) 1 | **X** |  |  |
| c) 1 |  | **X** |  |
| d) 2 |  | **X** |  |

*redeneringen:*

a) en b) zijn vanzelfsprekend

c) BaCl2 verschuift het evenwicht naar rechts doordat chromaat onttrokken wordt via

Ba2+ + CrO42– → BaCrO4

d) dit antwoord mag vreemd lijken, omdat water in het rechterdeel van het evenwicht staat. In feite is echter in verdunde oplossingen in water de concentratie van water tamelijk constant en de toevoeging van water verandert daar niets aan. Niettemin leidt toevoegen van water aan de dichromaatoplossing tot verdunning. Hierdoor verschuift dit dichromaatdissociatie-evenwicht naar rechts. Ten slotte is de pH < 7 in de oplossing van K2Cr2O7 in water (zie ook antwoord 3b). Door verdunning zal de pH van zo'n oplossing in water gaan toenemen., waardoor het evenwicht ook naar rechts schuift.

pH-waarden 46

|  |
| --- |
| a) 9,25 3 |
| ruimte voor berekeningen  CrO42– + H2O  HCrO4– + OH– *K* = 3,16**⋅**10–8 (\*)  *c*Cr = [CrO42–] + [HCrO4–] + 2[Cr2O72–] ≈ [CrO42–]  [HCrO4–] ≈ [OH–] (\*\*)  = 1,78**⋅**10–5  [H+] = 5,65**⋅**10–10, pH = 9,25 7 | |

(\*) de waarde voor deze constante is eerder berekend (1a)

(\*\*) deze benaderingen kunnen gebruikt worden, omdat *K* voldoende klein is (chromaat is een zeer zwakke base) en *c*Cr is tamelijk groot. Dit levert een vereenvoudigde vierkantsvergelijking op voor de pH (zie ook commentaar bij 3b en 3c).

|  |
| --- |
| b) 4,20 3 |
| ruimte voor berekeningen  Cr2O72– + H2O  2 HCrO4– *K* = 1/*K*2 = 4,37**⋅**10–2  HCrO4–  H+ + CrO42– *K* = *K*1 = 3,16**⋅**10–7  [H+] ≈ [CrO42–] ⇒ [H+] =  (\*)  [HCrO4–] = ?  *c*Cr = 2,0**⋅**10–2 M (\*\*) =  [CrO42–] + [HCrO4–] + 2[Cr2O72–] ≈ [HCrO4–] + 2[Cr2O72–] (\*\*\*)  [HCrO4–] = x;  (\*\*\*\*)  [H+] = (3,16**⋅**10–7**⋅**1,27**⋅**10–2)½ = 6,33**⋅**10–5; pH = 4,20 (\*\*\*\*\*) 20 | |

(\*) Weer kan een vereenvoudigde vierkantsvergelijking gebruikt worden

(\*\*) In een 0,010 M K2Cr2O7 oplossing *c*Cr = 2**⋅**0,010 = 0,020 M (!!)

(\*\*\*) [CrO42–] kan verwaarloosd worden, omdat de dissociatieconstante van HCrO4– heel klein is. pH « p*K* en *c*Cr ≈ [HCrO4–] + 2[Cr2O72–]

(\*\*\*\*) Hier moet in tegenstelling tot eerdere gevallen de abc-formule toegepast worden.

(\*\*\*\*\*) Merk op dat inderdaad de berekende pH « p*K*1 = 6,50. Aanname (\*\*\*) is dus correct.

|  |
| --- |
| c) 2,87 3 |
| ruimte voor berekeningen 10  In 0,10 M CH3COOH  [H+] = (*K*z*c*)½ (\*) = (1,8**⋅**10–5**⋅**0,10)½ = 1,34**⋅**10–3; pH = 2,87 (\*\*) | |

(\*) Een vereenvoudigde vierkantsvergelijking kan gebruikt worden zoals in 3a

(\*\*) Deze waarde hebben we inderdaad nodig! Vergelijking van deze waarde met pH voor een 0,10 M dichromaatoplossing (boven gegeven, 3b: pH = 4,20) laat zien dat de invloed van K2Cr2O7 op de pH veilig verwaarloosd kan worden.

evenwichtsconcentraties 26

|  |
| --- |
| a) 3,0**⋅**10–6 3 |
| ruimte voor berekeningen (twee verschillende methoden zijn mogelijk)  methode 1  [HCrO4–] = 1,3**⋅**10–2 (\*)  [CrO42–] = *K*1[HCrO4–]/[H+] = 3,16**⋅**10–7**⋅**1,3**⋅**10–2/1,34**⋅**10–3 = 3,0**⋅**10–6 M  methode 2  [CrO42–] = x; [HCrO4–] = x[H+]/*K*1  [Cr2O72–] = *K*2[HCrO4–] = x2*K*2[H+]2/*K*12  *c*Cr = [CrO42–] + [HCrO4–] + 2[Cr2O72–] = 2*K*2[H+]2/*K*12x2 +(1 + [H+]/*K*1)x  *K*1 = 3,16**⋅**10–7; *K*2 = 22,9; [H+] = 1,34**⋅**10–3  8,24**⋅**108x2 + 4,24**⋅**103x2,0**⋅**10–2 = 0; x =3,0**⋅**10–6 M 10 | |

(\*) Uit de berekening van [HCrO4–] (3b) blijkt duidelijk dat pH « p*K*, [HCrO4–] is onafhankelijk van de pH. In ons geval is pH = 2,87 inderdaad « p*K* = 6,50. Daarom is de waarde voor  
[HCrO4–] gelijk aan die van 3b.

|  |
| --- |
| b) 3,7**⋅**10–3 3 |
| ruimte voor berekeningen (2 methoden zijn mogelijk)  methode 1  *c*Cr = [CrO42–] + [HCrO4–] + 2[Cr2O72–]  [Cr2O72–] = ½(*c*Cr[CrO42–][HCrO4–]) = ½(2,0**⋅**10–23,0**⋅**10–61,3**⋅**10–2) = 3,7**⋅**10–7 M of [Cr2O72–] = *K*2[HCrO4–]2 = 22,9**⋅**(1,3**⋅**10–2)2 = 3,9**⋅**10–3 M  methode 2  [Cr2O72–] = *K*2[HCrO4–] = *K*2[H+]2/(*K*1[CrO42–])2 = 4,12**⋅**108**⋅**(3,0**⋅**10–6)2 = 3,7**⋅**10–3 M 10 | |

*algemeen commentaar*:

(1) Elke numerieke waarde levert 3 punten op. Deze 3 punten worden gegeven als

a) de waarde gegeven is in 2 significante cijfers (pH in 2 decimalen) en

b) de berekende waarde niet meer dan 5 in het tweede significante cijfer verschilt van de gegeven waarde (pH waarden mogen niet meer dan 0,2 verschillen).

Minder dan 3 punten worden gegeven als

a) de waarde wordt gegeven in 3 cijfers significant (pH in 3 decimalen) 2½

b) de waarde wordt gegeven met 1 of met meer dan 3 cijfers significant (pH met 1 of met 3 decimalen) 2

c) indien de berekende waarde meer verschilt dan toegestaan (zie boven) 1½

d) als de waarde niet zinvol is, mag niet meer dan 1 gegeven worden. Enkele mogelijke voorbeelden staan in het commentaar.

(2) Om het dubbel afstraffen van dezelfde fout te vermijden, dienen de gebruikte formules consequent beoordeeld te worden, zelfs als de onjuiste numerieke gegevens gebruikt zijn.

Als alleen de evenwichtsvoorwaarde juist is (en de andere formules onjuist) 1

(3) Indien *K* ≤ 0 0

*K* > 1 ½

(4) Indien *K* ≤ 0 0

0 < *K* < 1 ½

(5) Indien pH < 0 of pH > 14 0

0 ≤ pH < 7 ½

(6) Berekening van de pH met de abc-formule wordt niet als fout aangemerkt

(7) Indien pH < 0 of pH > 14 0

7 < pH ≤ 14 ½

(8) Het totaal van 20 moet als volgt onderverdeeld worden:

i) juiste uitdrukking [H+] =  5

ii) juiste waarde van *c*Cr = 2,0**⋅**10–2 M (en niet 1,0**⋅**10–2 M) 5

iii) juiste abc-formule voor de berekening van [HCrO4–] 10

iv) vereenvoudigde vierkantsvergelijking gebruikt 5

v) aannames zonder chemische betekenis (bijv. [HCrO4–] ≈ cCr etc.) 0

(9) Indien pH < 0 of pH ≥ 7 0

pH ≤ 2 1

(10) Pogingen om het effect van Cr2O72– op de pH te verwerken worden niet als fout aangemerkt, indien deze op juiste aannames en gegevens gebaseerd zijn.

Chemisch zinloze handelingen (bijv. sommering van de afzonderlijk berekende pH waarden voor CH3COOH en K2Cr2O7 oplossingen) 5

Verwaarlozing van de bijdrage van CH3COOH aan de pH 0

(11) Indien *c* ≤ 0 of *c* > 2,0⋅10–2 M 0

(12) Een juiste berekening levert 10 punten op, ongeacht de methode. Indien bij de berekening wordt uitgegaan van een onjuiste massabalans voor *c*Cr 5

### Theorieopgave

**maximumscore *14½* 7**

vergelijkingen van Nernst 2

|  |  |
| --- | --- |
| a) | 1 |
| b) | 1 |

*strafpunten*:

vergelijking a)

i) Geen strafpunten indien de Nernstvergelijking is geschreven met *E*° in plaats van  of  in plaats van 0,0590 log...

ii) −½ bij schrijven van  in plaats van 

vergelijking b)

i) Geen strafpunten indien de Nernstvergelijking is geschreven met *E*° in plaats van  of  in plaats van 0,0590 log...

ii) −½ bij schrijven van  in plaats van ;

 of  in plaats van 

½

|  |  |
| --- | --- |
| de dimensie van de factor voor de logaritme | V ½ |

−¼ als de eenheid is afgeleid van *RT/nF* en deze niet gelijk is aan V.

4

|  |  |
| --- | --- |
| de verhouding van de stabiliteitsconstanten  geef alleen het eindresultaat van je berekeningen in het lege vak → | 8,90**⋅**106 4 |
| berekeningen:  =  = 0,242  (β1 en β2 zijn respectievelijk de stabiliteitsconstanten voor Fe(CN)64– en Fe(CN)63–)  =  ⇒  Δ*E* = *E*II*E*I = 0,0590 log en  = 8,90**⋅**106. | |

**strafpunten**:

een juiste oplossing ligt tussen 8,89**⋅**106 en 8,91**⋅**106

−¼ bij een afwijkend aantal significante cijfers in het eindantwoord.

−½ bij juiste vergelijkingen, maar met rekenfout

Geen punten toekennen als de vergelijking onjuist is.

het mogelijke bereik: 1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | van | tot |
| a) | 0 ¼ | 100 ¼ |
| b) | 0 ¼ | ∞ ¼ |

Teken een schetsmatig diagram. Gebruik de hieronder gegeven assen. 3

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| a) | b) | c) |
| 1 | 1 | 1 |

**strafpunten**:

a) −1 indien een afnemende of constante of niet-lineaire functie is getekend.

−½ als de curve niet door de oorsprong gaat (zie figuur 1)



−¼ indien een rechte door de oorsprong gaat, maar bij hogere concentratie verandert in een kromme (zie figuur 2)

b) −1 bij een toenemende functie die door de concentratie-as gaat

−½ bij een rechte met negatieve helling

Als de exponentiële curve niet bij 100% begint of het punt *c* = 0 wordt uitgesloten, geen strafpunten toekennen.

c) −1 voor een functie die niet duidelijk constant is vanaf *c* = 0

−¼ als de functie bij hogere concentraties een kromming naar boven of beneden vertoont (zie figuur 3)

en voor het trekken van een of andere constante functie ofwel zonder uitsluiten van de nulconcentratielimiet danwel met uitsluiten op welke manier dan ook aangegeven (zie figuur 4)

4

|  |  |
| --- | --- |
| a) concentratie van Fe3+ | 1,76**⋅**10–3 M 2 |
| berekeningen  a) gebruikmakend van Lambert-Beer  *A* = ε*lc* = ε*l*[Fe(CN)63–] = 0,971  [Fe(CN)63–] = 0,971/(1100**⋅**0,502) = 1,76**⋅**10–3 M = [Fe3+]I | |
| b) concentratie van Fe2+ | 0,183 M 2 |
| berekeningen  gebruikmakend van de Nernstvergelijking    = 9,62**⋅**10–3; [Fe2+]I = 1,76**⋅**10–3/9,62**⋅**10–3 = 0,183 M | |

**strafpunten:**

−¼ bij minder dan drie significante cijfers in het eindantwoord.

−½ bij juiste vergelijkingen, maar met rekenfout.

### Theorieopgave

**maximumscore *31* 8**

1

|  |  |
| --- | --- |
| de algemene formule | CnH2n 1 |
| ruimte voor berekening  = 7,14 : 14,2 = 1 : 2 | |

Antwoorden zoals (CH2)n en n (CH2) zijn ook goed

-½ bij antwoord CH2. Alle andere antwoorden zijn niet acceptabel.

verbinding D 3

|  |  |
| --- | --- |
| in oplossing in water | in de gasfase |
| (CH3)3CCOOH 2 | 1 |

De dichtheid in de gasfase brengt je op het spoor van de dimeerstructuur. De molaire massa in de gasfase is 9,1**⋅**22,4 = 204. Dit is ongeveer de dubbele massa van (CH3)3CCOOH. Dit zuur zal, zoals andere eenvoudige vetzuren, gedimeriseerd zijn in de gasfase.

-½ bij (CH3)3CCOO– als formule in oplossing.

1

|  |  |
| --- | --- |
| verbinding C | (CH3)3CCHO 1 |

4

|  |  |
| --- | --- |
| A | B |
| 2 | 2 |

5

Hier en in alle volgende vragen mag je zelf een geschikte weergave kiezen voor de ruimtelijke structuurformules. Reactiemechanismen zijn niet nodig, als je ze toch opschrijft krijg je geen extra punten.

|  |
| --- |
| A → C → D |
| 1 1  De punten worden gegeven voor de reactie van de ozonolyse A → aldehyde. De structuurformule van het ozonide is niet vereist en levert dus ook geen (straf)punten |

|  |
| --- |
| A → F |
| 1 |
| B → G1 + G2 |
| 2 |

-¼ als de reacties gegeven zijn, maar de stereochemie niet begrijpelijk of verkeerd is weergegeven

4

|  |  |
| --- | --- |
| H1 | H2 |
| 2 | 2 |

bromering 6

apolair bromeringsproduct (één van de drie structuren dient gegeven te worden)

|  |
| --- |
| 6  Slechts de reactie, zonder enige aanwijzing omtrent de stereochemie in welke vorm dan ook ¼  Reactie met onjuiste stereochemie (elk ander vicinaal dibromide in plaats van de mesovorm) 2  Alles juist, maar RS niet gegeven 4  Beide centra zijn R of S 4  R en S centra zijn onderling verwisseld 4½  De verkeerde producten zijn gegeven met een juiste aanduiding van R en S 2 |

Geef de ruimtelijke structuurformules en kruis de vakjes aan. 7

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| K | L1 | L2 |
| 2 | 1 | 1 |
| 🞏 JA, het molecuul is optisch actief  ◼ NEE, het molecuul is  niet optisch actief 1 | ◼ JA, het molecuul is  optisch actief 1  🞏 NEE, het molecuul is niet optisch actief | ◼ JA, het molecuul is  optisch actief 1  🞏 NEE, het molecuul is niet optisch actief |

### Theorieopgave

**maximumscore *32* 10**

Markeer de asymmetrische koolstofatomen in bijgaande structuurformule. 4



Voor elk juist atoom 1; −1 voor elke verkeerde keuze.

Zet in de linkerkolom de structuurformules van de stereo-isomeren van **X** en in de rechterkolom de bijbehorende structuurformules van de dehydratatieproducten (als zo'n product niet bestaat, zet dan een streepje).

1 voor elke juiste structuur, -1 voor elke onjuiste structuur. 6

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

de reactie van een stereo-isomeer van **X** met NaOH 2

|  |
| --- |
| 1 |

de reactie van een stereo-isomeer van **Y** met NaOH

|  |
| --- |
| 1 |

7

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| de molaire massa van A | 308 g mol–1 2 | berekening: |

Juiste berekening, maar met rekenfout 1

de reacties voor de vorming van **A** uit **X1**

|  |
| --- |
|  |

4

de vorming van **C** uit **A**

|  |
| --- |
| 2 |

de reactie van **C** met water

|  |
| --- |
| 2 |

4

|  |  |
| --- | --- |
| de structuur van verbinding **X** | 4 |

de omzetting van **B** in **A** 4

|  |
| --- |
|  |

Zet een kruisje bij het juiste antwoord 1

🞏 JA, **A** en **B** zijn diastereomeren

◼ NEE, **A** en **B** zijn geen diastereomeren 1

28e Internationale Chemie Olympiade

## Practicumtoets

Universiteit van Moskou

chemische faculteit

dinsdag 16 juli 1996

*Lees eerst de hele opgave en bekijk de indeling van het antwoordblad,*

*voordat je aan het experiment begint.*

WAARSCHUWING: Je moet te allen tijde in het laboratorium een veiligheidsbril of je eigen bril dragen en de pipetteerballon gebruiken. Zet je, om welke reden 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 practicumtoets.

**belangrijk:**

* Schrijf je naam en nummer (aangegeven op je werkplaats) bovenaan **elk** antwoordblad.
* Begin pas nadat de zaalassistent het startsein gegeven heeft.
* Je krijgt 3 klokuren voor opgave 1 in een analytisch lab en 2 klokuren voor opgave 2 in een organisch lab. Dit is inclusief het invullen van de antwoordbladen. Je moet stoppen met werken en je antwoordbladen inleveren onmiddellijk na het stopsignaal. Drie minuten vertraging hierbij heeft nul punten voor deze opgave tot resultaat.
* Alle experimentele resultaten en antwoorden moeten op het antwoordbladen binnen de daarvoor bestemde ruimte worden ingevuld. Alleen antwoorden op de **goede** plaatsen worden nagekeken.
* Schrijf nooit op de achterkant. Vraag een nieuw vel als je ruimte tekort komt.
* Gebruik voor het invullen de geleverde balpen.
* Voor de proef in het analytisch lab moet je gedeïoniseerd water gebruiken, behalve voor koeling.
* Geef je antwoorden in het juiste aantal significante cijfers. Als je niet in staat bent om correcte berekeningen te leveren, krijg je strafpunten, zelfs als je experiment vlekkeloos is uitgevoerd.
* Deze twee practicumopgaven beslaan 11 pagina's.

Relatieve atoommassa’s

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| H | 1,008 | O | 16,00 | K | 39,10 |
| C | 12,01 | Na | 22,99 | Cu | 63,55 |
| N | 14,01 | S | 32,06 | I | 126,9 |

### VEEL SUCCES ! PRACTICUMOPGAVE 1Identificatie van onbekende oplossingenreagentia:

|  |  |
| --- | --- |
| H2SO4 ( 6 mol dm–3) | HNO3 (6 mol dm–3) |
| NaOH (6 mol dm–3) | HCl (6 mol dm–3) |
| Ba(NO3)2 (0,5 mol dm–3) | HNO3 (conc.) |
| Ba(OH)2 (verz.) | HCl (conc.) |
| BaCl2 (0,5 mol dm–3) |  |

**benodigdheden:**reageerbuishouder5 kleine reageerbuisjes2 glazen roerstaafjes2 druppelpipetjes**te onderzoeken:**Je krijgt vijf verschillende oplossingen in vijf reageerbuisjes A, B, C, D en E.De oplossingen bevatten steeds één van de volgende verbindingen:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| NH4Cl, | NH4)2SO4, | NaNO3, | MgCl2, | Na2SO4 |

Toon aan door reacties en uitsluiting welke verbinding in welke reageerbuis zit.

**belangrijk:**

*1) Je mag dit aantonen uitsluitend doen met één of twee van de bovengenoemde reagentia. Welke is/zijn dit? Geef de reactievergelijkingen.*

*2) Voer de hele analyse uit met de verstrekte hoeveelheid van de onbekende oplossingen. Aanvullen is niet mogelijk.*

### PRACTICUMOPGAVE 2Jodometrische bepaling van de concentratie van koper(II) en ijzer(III) in een fabrieksmonsterreagentia:

|  |  |
| --- | --- |
| K2Cr2O7,  M | KI, 20 massa% \* |
| H2SO4, 1 M | HCl, 1 M |
| Na4P2O7, 5 massa% \* | stijfsel, 1% |
| Na2S2O3 (moet gesteld worden)\* | de te analyseren oplossing in een 100 mL maatkolf |

\* van deze oplossingen zijn grote voorraadflessen aanwezigbenodigdheden:

|  |  |
| --- | --- |
| 25 mL buret | 2 10 mL pipetten |
| 2 250 mL erlenmeyers | 100 mL maatkolf |
| horlogeglas | 2 10 mL maatcilinders |
| 2 25 mL maatcilinders | 100 mL maatcilinder |
| pipetteerballon of andere pipetvuller |  |

werkwijze:

1. stellen van de Na2S2O3 oplossing
   1. Doe 10 mL 1 M H2 SO4 oplossing en 2 mL 20% KI oplossing in een erlenmeyer (de oplossing moet kleurloos blijven).
   2. Voeg 10,00 mL K2Cr2O7 oplossing toe.
   3. Sluit de erlenmeyer met een horlogeglas en laat hem drie à vijf minuten in het donker staan.
   4. Voeg 100 mL water toe.
   5. Titreer het mengsel nu onmiddellijk met de Na2S2O3 oplossing tot de kleur van het mengsel lichtgeel wordt. Voeg dan 10 druppels stijfseloplossing toe. Titreer tot de blauwe kleur net verdwenen is.
   6. Herhaal de titratie (stappen 1−5) nog twee keer.

Beantwoord nu de volgende vragen en vul het antwoordblad in.

1. Geef de vergelijkingen van de reacties die gebruikt zijn bij het stellen van de Na2S2O3 oplossing
2. Bereken de concentratie van de Na2S2O3 oplossing. Geef de berekening.
3. de bepaling van koper
   1. De oplossing die geanalyseerd moet worden zit in een 100 mL maatkolf. Vul aan met water tot de streep en homogeniseer.
   2. Pipetteer 10,00 mL van deze oplossing in een erlenmeyer.
   3. Voeg achtereenvolgens toe: 20 mL 5% Na4P2O7 oplossing, 7 mL 1 M HCl oplossing en 10 mL 20% KI oplossing. Na de toevoeging van Na4P2O7 kan een neerslag ontstaan.
   4. Sluit de erlenmeyer af met een horlogeglas en zet hem drie à vijf minuten in het donker.
   5. Dit mengsel wordt nu onmiddellijk getitreerd met Na2S2O3 oplossing tot de suspensie lichtgeel wordt. Voeg dan 10 druppels stijfseloplossing toe en titreer tot de blauwe kleur van de suspensie net verdwenen is.
   6. Herhaal de titratie (stappen 2−5) nog twee keer.

Beantwoord de volgende vragen en vul het antwoordblad in.

1. Geef de vergelijkingen van de reacties die gebruikt zijn bij de bepaling van het Cu2+ ion
2. Bereken het aantal gram koper in de oplossing en geef de berekening.
3. de bepaling van de totale hoeveelheid koper en ijzer
   1. Pipetteer 10,00 mL van de oplossing van 2.1 in een erlenmeyer.
   2. Voeg achtereenvolgens toe: 2 mL 1 M HCl oplossing en 10 mL 20% KI oplossing.
   3. Sluit de erlenmeyer af met een horlogeglas en zet hem drie tot vijf minuten in het donker.
   4. Titreer het mengsel nu onmiddellijk met Na2S2O3 oplossing tot de suspensie lichtgeel wordt. Voeg dan 10 druppels stijfseloplossing toe. Titreer tot de suspensie kleurloos wordt.
   5. Herhaal de titratie (stappen 1/4) nog twee keer.

Beantwoord de volgende vragen en vul het antwoordblad in.

1. Geef de vergelijkingen van de reacties die gebruikt zijn bij de bepaling van het Fe3+ ion.
2. Bereken het aantal gram ijzer in de oplossing en geef de berekening.

**naam**:**nummer**:**team**: **The Netherlands**

## Antwoordblad

**bij practicumopgave 2**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| In te vullen door de zaalassistent! | lab no.  Strafpunt voor overtreding veiligheidsregels | oplossing no. |

1. het stellen van de Na2S2O3 oplossing

|  |
| --- |
|  |

1. De vergelijkingen van de reacties die gebruikt zijn bij de bepaling van het Cu2+ ion.
2. Het volume van de Na2S2O3 oplossing die je voor de titratie gebruikte.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *V*1, mL | *V*2, mL | *V*3, mL | *V*gemiddeld, mL |
|  |  |  |  |
| berekening: | | | |
| de concentratie van de Na2S2O3 oplossing, M | | | |

|  |
| --- |
|  |

1. Het volume van de Na2S2O3 oplossing gebruikt voor de titratie van koper.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *V*1, mL | | | |
|  |  |  |  |
| berekening: | | | |
| de massa van koper in de oorspronkelijke oplossing | | | |

1. De reactie gebruikt bij de bepaling van ijzer.

|  |
| --- |
|  |

1. Gebruikt volume van de Na2S2O3 oplossing voor de titratie van ijzer en koper.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *V*1, mL | | | | | |
|  |  |  | |  | |
| berekening: | | | | | |
| gemiddeld volume van de Na2S2O3 oplossing gebruikt voor de titratie van ijzer | | | | |
| de massa van ijzer in de oorspronkelijke oplossing | | | g | |

##### PRACTICUMOPGAVE 3Kwantitatieve bepaling van paracetamol in een monster van een onbekende pijnstiller

inleiding:

Drie organische verbindingen worden vaak gebruikt als pijnstillers: acetylsalicylzuur, fenacetine (*para*-ethoxyaceetanilide) en paracetamol (*para*-hydroxyaceetanilide). Paracetamol is nu de meest gebruikte pijnstiller. Het is de basis voor veel bekende gepatenteerde medicijnen (panadol, solpadeïne, coldrex, calpol, efferalgan, etc.), omdat het nu bekend staat als het veiligste en efficiëntste geneesmiddel.

Je krijgt een monster van een onbekende pijnstiller waarvan men beweert dat het paracetamol bevat. Je moet experimenteel nagaan of deze bewering terecht is. Hiervoor dien je een eigen monster *para*‑hydroxyaceetanilide te bereiden en dit monster met behulp van dunne-laag chromatografie te testen.

reagentia:

*para*-aminofenol, 3,10 g in een weegflesje

azijnzuuranhydride, 4,00 mL in een erlenmeyer

ethanol

eluens (loopvloeistof; bevat heptaan : ethylacetaat : ethanol = 41:47:12 volume%)

monster van de onbekende pijnstiller in een reageerbuis, 1% oplossing in ethanol

water (gebruik steeds kraanwater)

benodigdheden:

pyrex rondbodemkolf, 50 mL

terugvloeier

kookplaat

weegflesje

pyrex bekerglazen, 50 of 100 mL

dikwandige afzuigerlenmeyer

glasfilter met rubber ring

groot bekerglas voor chromatografie

dunne-laag chromatografie (TLC) aluminiumplaatjes met silicagel en UV-indicator

kleine pincet voor vasthouden van de TLC-plaatjes

reageerbuizen

glazen trechter

glazen capillairen in een bekerglas (voor twee studenten)

glazen staaf met afgeplat uiteinde

2 roestvrijstalen spatels

statieven met klemmen en mannetjes

rubber slangen

vat met ijs of ijskoud water (voor meer studenten)

UV-kast voor het ontwikkelen van de chromatogrammen (staat op een afzonderlijke tafel, voor alle studenten in de zaal)

elektronische balansen (bediend door de zaalassistent)

Petrischaal

werkwijze:

*Bereiding van para-hydroxyaceetanilide*

Zet een 50 mL rondbodemkolf, voorzien van een terugvloeikoeler, met een klem en mannetje vast op een statief boven een kookplaat. Er dient 1 α 1,5ácm ruimte te zijn tussen de kolf en de kookplaat. Gebruik twee klemmen om kolf en koeler op de juiste manier vast te zetten. Haal de kookplaat weg. Zet de kookplaat niet aan voordat je klaar bent met het toevoegen van reagentia en het weer in elkaar zetten van de opstelling. Haal de terugvloeikoeler tijdelijk weg en breng met behulp van een trechter 3,10 g *para*-aminofenol in de kolf over (gebruik indien nodig een glasstaaf om de stof door de trechterhals te duwen). Voeg vervolgens via dezelfde trechter 10 mL water toe. Plaats de koeler weer terug en voeg via de koeler voorzichtig 4,00 mL azijnzuuranhydride aan het reactiemengsel toe (Let op! Azijnzuuranhydride heeft een sterk prikkelende geur. Was, bij morsen, onmiddellijk je handen met water en vraag de zaalassistent of hij je wil helpen met het verwijderen van de gemorste stof.) Meng heel voorzichtig de inhoud door de klemmen iets losser te zetten en de kolf twee- of driemaal om te zwenken. Wees voorzichtig, omdat de kolf met inhoud door de vrijgekomen reactiewarmte heel heet wordt. Plaats de kookplaat weer onder je opstelling en zet hem aan (Let op! Veel practicumzalen zijn uitgerust met kleine kookplaten zonder temperatuurregelaar en schakelaar. Zet in dat geval de plaat aan door de stekker in het stopcontact te steken. Waarschuw een zaalassistent als je twijfelt of iets niet goed werkt. Verwarm het reactiemengsel gedurende 15 minuten vanaf het inschakelen van de kookplaat. Zet de kookplaat daarna uit (trek de stekker uit het contact) en zet hem bij je opstelling vandaan (Let op! De kookplaat blijft lang heet. Raak alleen het kunststofgedeelte aan.)

Koel het mengsel eerst door de kolf onder te dompelen in een bad met koud kraanwater. Dat kan direct na het wegzetten van de kookplaat: de kolf kan tegen grote temperatuurverschillen. Verwijder na ongeveer vijf minuten de terugvloeikoeler en breng de inhoud van je kolf over in een leeg 100 mL pyrex bekerglas. Zet het bekerglas in een metalen bak gevuld met ijs en water.

Kras heel nauwgezet de binnenkant van het bekerglas met een glasstaaf. Hierbij worden heel kleine, witte kristalletjes gevormd. Dit is het ruwe product.

Maak een opstelling voor filtratie onder afzuiging: zet het glasfilter op een rubber ring en de dikwandige afzuigerlenmeyer. Verbind de erlenmeyer met een waterstraalpomp en draai de waterkraan ver open. (Let op! Telkens als je de pomp aanzet, moet de waterkraan helemaal open om te zorgen voor een stabiele afzuiging. Doe de kraan **nooit** dicht, als je opstelling nog onder vacuüm staat. Ontkoppel altijd eerst afzuigerlenmeyer en waterstraalpomp door heel voorzichtig de rubber slang los te trekken van de kolf.)

Breng het kristallijnen neerslag met een spatel kwantitatief over op een filter. Spoel de achtergebleven vaste stof met zeer kleine hoeveelheden ijskoud water (zo klein mogelijk, omdat de verbinding behoorlijk oplosbaar is in water en het verlies door oplossen natuurlijk niet groter moet worden dan het verlies door onvolledig overbrengen van het product.) Het product op het filter wordt 2 à 3 keer voorzichtig gewassen met porties van 2 à 3 mL ijskoud water door achtereenvolgens:

a) loskoppelen van de afzuigerlenmeyer

b) toevoegen van water en met spatel zorgvuldig vermengen met het neerslag

c) weer onder vacuüm brengen van de afzuigerlenmeyer

d) water uit het neerslag persen met behulp van het afgeplatte uiteinde van de glasstaaf

Na het wassen moet nog gedurende 10 minuten afgezogen worden.

Een klein deel van de kristallen moet je gebruiken voor de chromatografietest (zie onder). Breng de rest van het neerslag over op filtreerpapier in een Petrischaal en spreid het uit in een dunne laag. Zet deze Petrischaal op een plank weg om eventueel verlies door een ongelukje te voorkomen. Maak de laag zo dun mogelijk. Dan droogt de stof snel. Maak alle grotere brokjes fijn, roer de stof elke 3 à 5 minuten dooreen en spreid hem opnieuw zodat alle vochtige kristallen aan de lucht kunnen drogen. Gebleken is dat bij juist opvolgen van deze droogprocedure het product na 30 minuten niet meer dan 5% water bevat. Deze hoeveelheid vocht is niet meer significant in de beoordeling van je syntheseresultaat.

*chromatografie test*

(indien je om welke reden dan ook geen *para*-hydroxyaceetanilide hebt verkregen, kun je van de zaalassistent een monster voor chromatografie krijgen)

Los enkele, nog vochtige kristallen van de door jou verkregen stof op in 1 à 2 mL ethanol. Je hebt de onbekende pijnstiller al gekregen als een 1% oplossing in alcohol. Deze oplossingen worden gebruikt voor de dunne-laagchromatografie. (Je hebt voor het geval er een ongelukje gebeurt een reserveplaatje gekregen. Dat moet je alleen maar gebruiken als je denkt dat het eerste chromatogram niet bruikbaar is. Gebruik van dit plaatje levert je geen strafpunten op.)

Maak een chromatografieplaatje klaar: gebruik een scherp potlood om de startlijn te trekken en de monsterplaatsen te markeren.

Breng met behulp van een capillair een klein vlekje van elke oplossing aan op het chromatografieplaatje. (Let op! Een gebroken capillair kan gevaarlijk zijn voor je ogen en je huid. Laat nooit een capillair slingeren op je labtafel. Zet gebruikte capillairen direct weg in een speciaal gemerkt bekerglas. Gebruik nooit je mond bij het vullen of legen van een capillair.) Laat de vlekjes 1 à 2 minuten drogen. Zet het plaatje in een bekerglas met de loopvloeistof en laat het elueren. Gebruik een pincet om het plaatje in het bekerglas te zetten en om het eruit te halen.

Haal na elueren het plaatje uit het bekerglas, geef het vloeistoffront aan en droog het in de zuurkast gedurende vijf minuten.

Onderzoek het chromatogram onder UV-licht in het speciale kastje (Let op! De zaalassistent moet je hierbij helpen. Voer deze handeling zo snel mogelijk uit vanwege de mogelijk schadelijke werking van UV-licht op de huid. Dus niet langer dan 1 à 2 minuten. Je kunt voor extra bescherming rubber handschoenen aandoen.) Omcirkel de donkere vlekken met een scherp potlood.

*Wegen van het monster*

Na de chromatografietest is je product bijna droog en kun je het laten wegen. Vraag de zaalassistent een leeg weegflesje te wegen. Breng het gedroogde product over in dit flesje en laat het door de zaalassistent wegen. De zaalassistent noteert de massa's op je antwoordblad. Bereken de massa van je product.

*Invullen van het antwoordblad*

1. Geef de structuurformules van de drie bovengenoemde pijnstillers.
2. Geef de vergelijking van de reactie gebruikt in de bereiding van *para*‑hydroxyaceetanilide. Bereken de stoichiometrische hoeveelheden van de reagentia nodig voor de reactie. Bereken hoe groot de overmaat azijnzuuranhydride is als percentage van de stoichiometrische hoeveelheid. De dichtheid van azijnzuuranhydride is 1,08 g ml−1
3. Bereken de opbrengst van je synthese.
4. Bereken en vergelijk de Rf-waarden van onbekend medicijn en jouw product.
5. Kun je op grond van je experimentele resultaten concluderen dat het monster van de pijnstiller paracetamol bevat?

**naam**:**nummer**:**team**: **The NetherlandsAntwoordblad bij practicumopgave 2**

|  |  |
| --- | --- |
| strafpunten voor overtreding van de veiligheidsregels (getekend door de zaalassistent tijdens het uitvoeren van de opdracht) |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| acetylsalicylzuur | fenacetine | paracetamol |
|  |  |  |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| reactievergelijking | | | | | | |
| (vul alle lege hokjes in | stoechiometrie | werkwijze |  |  |  |
|  | mol | mol | g | mL | overmaat, % |
| *p*-aminofenol | 1 |  | 3,10 |  |  |
| azijnzuuranhydride |  |  |  | 4,00 |  |

|  |  |
| --- | --- |
| Onmiddellijk na wegen invullenmassa van leeg weegflesje | g(in te vullen door assistent) |
| massa weegflesje met product | g(in te vullen door assistent) |
| massa van product | g |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| theoretische opbrengst | g |  |
| werkelijke opbrengst | g | % |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| chromatografiegegevens | loopafstand, mm | *R*f-waarde |
| eluent |  |  |
| product |  |  |
| onbekend medicijn |  |  |

1. Kruis het juiste antwoord aan. ja, volgens mijn experimentele gegevens bevat het monster paracetamol nee, volgens mijn experimentele gegevens bevat het monster geen paracetamol