



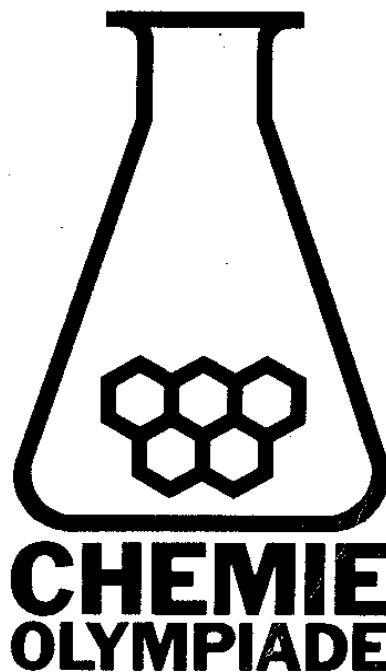
29th International Chemistry Olympiad

29e Olympiade Internationale de la Chimie

**OPGAVEN  
THEORIETOETS  
29<sup>e</sup> Internationale Chemie  
Olympiade**

**Montreal, Canada**

**donderdag 17 juli 1997**



- Schrijf je naam, landcode en nummer rechts bovenaan op elk antwoordblad.
- Je mag pas beginnen na het STARTsein.
- De toets duurt maximaal 5 klokuren, inclusief de tijd die nodig is voor het invullen van de antwoordbladen. Je moet stoppen en de ingevulde antwoordbladen aan de zaalassistent afgeven onmiddellijk na het STOPsein.
- Alle antwoorden moeten op het antwoordblad gegeven worden binnen de daarvoor bestemde ruimte. Alleen antwoorden op de goede plaatsen worden nagekeken. Schrijf NIET op de achterkant van een antwoordblad. Houd aan alle zijden een kantlijn aan. Als je meer papier nodig hebt voor je uitwerking of om je antwoord te veranderen, moet je dat vragen aan de zaalassistent.
- Gebruik alleen de pen en het rekenapparaat die aan je verstrekt zijn.
- Deze toets bestaat in totaal uit 8 opgaven met in totaal 12 pagina's.

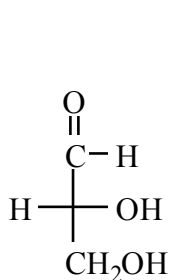
# Opgave 1

(15 punten)

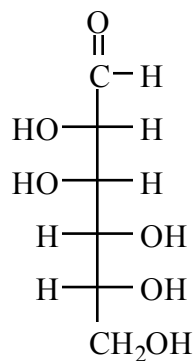
Verbinding **X** is een trisacharide dat voornamelijk voorkomt in meel van katoenzaad. Verbinding **X** reageert niet met Benedict's of Fehling's oplossing en vertoont ook geen mutarotatie.

Zuur-gekatalyseerde hydrolyse geeft drie verschillende *D*-hexoses: **A**, **B** en **C**. Zowel verbindingen **A** en **B** als verbinding **1** (zie hieronder) geven allemaal hetzelfde osazon bij reactie met overmaat aangezuurd fenylhydrazine. Verbinding **C** reageert met salpeterzuur tot een optisch niet-actieve verbinding **D**. Men wil de onderlinge relatie bepalen tussen de configuratie van *D*-glyceraldehyd en **C**. Dit wordt gedaan met de Kiliani-Fischer methode. Het intermediaire aldotetrose dat uit *D*-glyceraldehyd ontstaat geeft geen mesoverbinding bij oxidatie met salpeterzuur. Het dizuur aldaarzuur dat gevormd wordt als **A** reageert met salpeterzuur, is optisch actief. Zowel **A** als **B** reageert met 5 mol  $\text{HIO}_4$ ; 1 mol **A** levert daarbij 5 mol methaanzuur (mierenzuur) en 1 mol methanal (formaldehyd), terwijl 1 mol **B** 3 mol methaanzuur, 2 mol methanal en 1 mol koolstofdioxide geeft. Zowel **A** als **B** zijn verwant met hetzelfde aldotetrose. Dit aldotetrose is het diastereo-isomeer van het aldotetrose waaraan **C** verwant is. Methylering van **X** gevolgd door hydrolyse geeft een 2,3,4-tri-*O*-methyl-*D*-hexose (**E**) (afgeleid van **A**), een 1,3,4,6-tetra-*O*-methyl-*D*-hexose (**F**) (afgeleid van **B**) en een 2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-*D*-hexose (**G**) (afgeleid van **C**).

- i) Geef op het antwoordblad de Fischer-projectieformules van **A**, **B**, **C** en **D**.
- ii) Maak op het antwoordblad de juiste Haworth-projectieformules van **E**, **F** en **G** af, met de juiste ringgrootte en de absolute stereochemie. Geef een van beide anomenen.
- iii) Onderstreep op het antwoordblad de juiste volgorde van de drie monosachariden in het trisacharide **X**.



*D*-glyceraldehyd

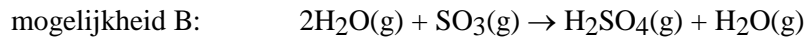


verbinding **1**

## Opgave 2

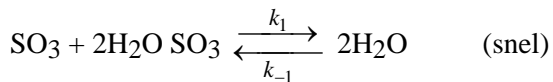
(15 punten)

Professor Molina van het Massachusetts Institute of Technology won in 1995 de Nobelprijs voor chemie voor zijn werk op het gebied van de chemie van de atmosfeer. Een van de reacties die hij tot in detail bestudeerde is de zure–regenreactie waarmee  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in de atmosfeer geproduceerd wordt. Hij stelde twee mogelijke stoichiometrische reacties voor.



- i) Welke reactieorde verwacht je, gebruikmakend van een eenvoudige botsingstheorie voor mogelijkheid A? En welke verwacht je bij mogelijkheid B?

Mogelijkheid B werd verondersteld te verlopen volgens het volgende twee–stapsproces:



( $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is een complex dat wordt gestabiliseerd door H–bruggen en verder is  $k_2 \ll k_1$  en  $k_2 \ll k_{-1}$ )

- ii) Leid, uitgaande van het principe van de steady state (stationaire toestand), voor het twee–stapsmechanisme van mogelijkheid B de juiste reactiesnelheidsvergelijking en de orde van de reactie af.

Uit recente kwantumchemische berekeningen blijkt dat de activeringsenergieën voor de totaalreacties van de beide mogelijkheden zijn:

$$E_A = + 80 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ voor mogelijkheid A}$$

$$E_B = - 20 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ voor mogelijkheid B}$$

- iii) Geef voor beide mogelijkheden het verband tussen de reactiesnelheidsconstante en de temperatuur (Arrheniusbetrekking) en voorspel voor beide mogelijkheden de temperatuurafhankelijkheid van de snelheidsconstanten.

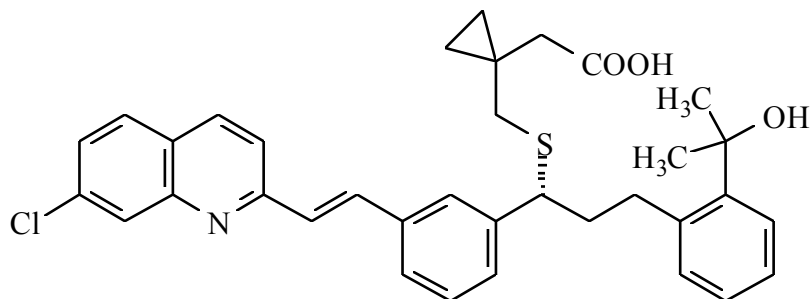
De vorming van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verloopt sneller in de bovenlaag van de atmosfeer ( $T = 175 \text{ K}$ ) dan op het aardoppervlak ( $T = 300 \text{ K}$ ).

- iv) Welk voorgesteld mechanisme zal het belangrijkste zijn in de bovenlaag van de atmosfeer, als je uitgaat van de activeringsenergieën van vraag iii) en je kennis van de Arrheniusbetrekking?

## Opgave 3

(15 punten)

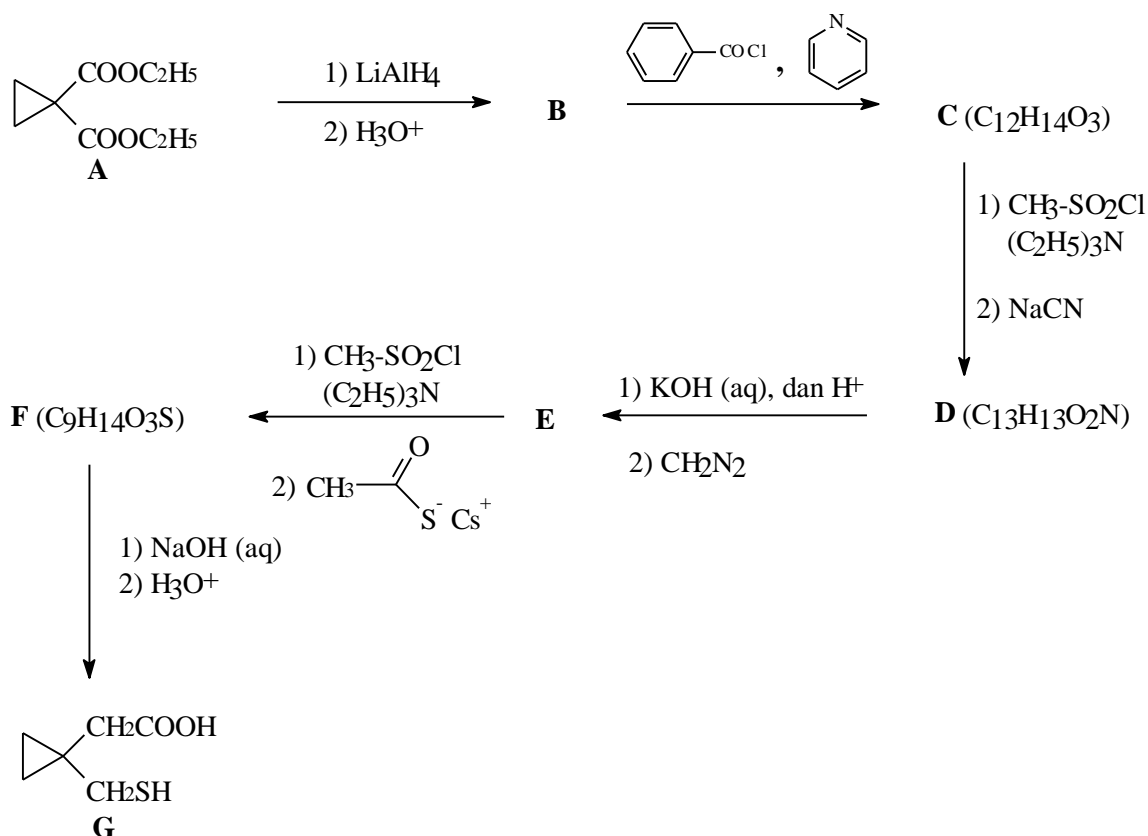
Chemici bij Merck Frosst Canada in Montréal hebben een veelbelovend medicijn ontwikkeld tegen astma. De structuur van MK-0476 staat hieronder.



**MK-0476**

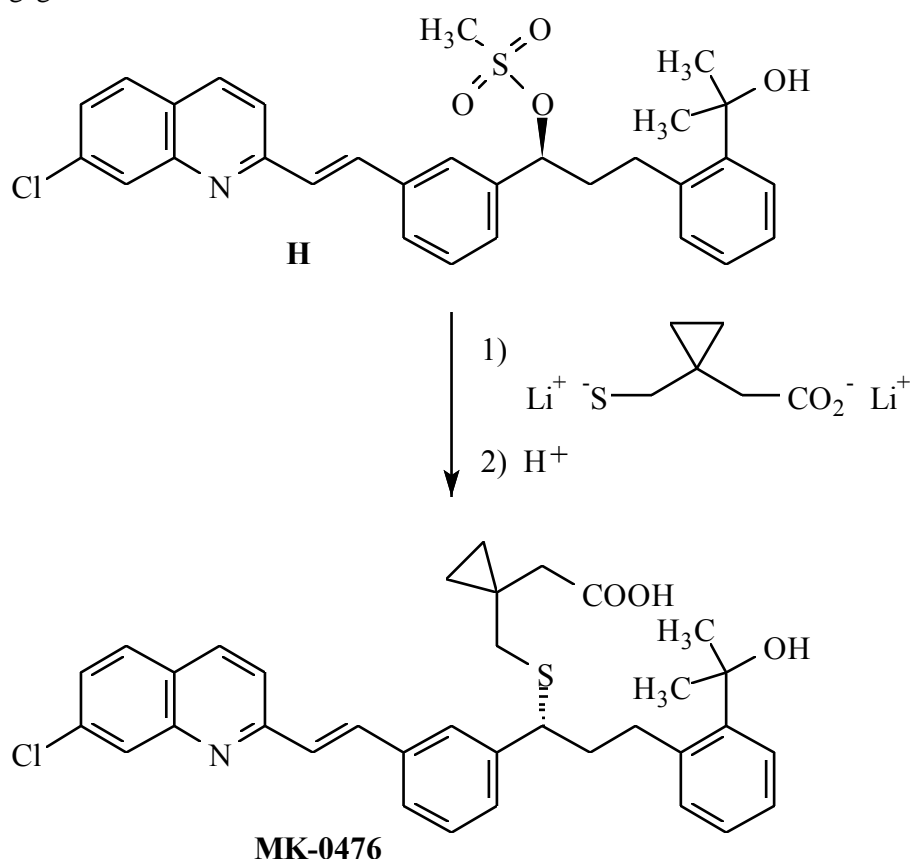
Tijdens hun onderzoek hebben ze een eenvoudige en efficiënte synthese ontwikkeld (hieronder weergegeven) voor het gethioleerde gedeelte van MK-0476 uitgaande van de diethylester **A**.

- i) Geef de structuurformules van de tussenproducten **B – F** die tijdens deze synthese gevormd worden..



### Opgave 3 (vervolg)

In een van de laatste stappen van de synthese van MK-0476, werd het dilithiumzout van het thiolzuur (**G**) gekoppeld met de zijketen van de rest van het molecuul, zoals hieronder weergegeven:



- ii) Geef aan, gebruikmakend van de waargenomen stereochemie van bovenstaande reactie, volgens welk reactiemechanisme het koppelingsproces verlopen is.
- iii) Welke verandering zou er optreden in de totaalreactiesnelheid als de concentraties van zowel het thiolaatzout als het substraat **H** tegelijkertijd driemaal zo groot worden, indien het koppelingsproces inderdaad verloopt volgens het door jou voorgestelde mechanisme?

Om de bovenstaande koppeling te verbeteren zijn modelstudies van de nucleofiele substitutiereactie uitgevoerd met broomethaan als het substraat.

- iv) Geef de structuurformule van het voornaamste reactieproduct van een mol broomethaan met:
- G** en 2 mol base
  - G** en 1 mol base

Een nevenreactie van **G** is zijn oxidatieve dimerisatie.

- v) Geef de structuur van het dimere product met daarin alle niet-bindende elektronen.

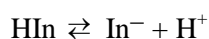
## Opgave 4

(15 punten)

Als je wilt mag je bij deze opgave grafiekpapier gebruiken. Als je grafiekpapier gebruikt moet je er je naam en persoonlijke code rechts bovenaan opschrijven.

\*\*\*\*\*

HIn is een zwak-zure indicator.



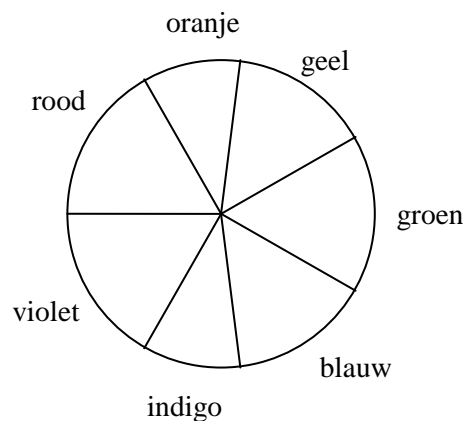
Bij kamertemperatuur is de waarde van de zuurconstante  $K_z$  van deze indicator  $2,93 \cdot 10^{-5}$ .

In onderstaande tabel staan de absorptiegegevens (1,00 cm cuvetten) van  $5,00 \cdot 10^{-4}$  M (mol dm<sup>-3</sup>) oplossingen van deze indicator in sterk zure en sterk basische oplossingen.

Absorptiegegevens (extinctie A)

$\lambda$ , nm    pH = 1,00    pH = 13,00

400	0,401	0,067
470	0,447	0,050
485	0,453	0,052
490	0,452	0,054
505	0,443	0,073
535	0,390	0,170
555	0,342	0,342
570	0,303	0,515
585	0,263	0,648
615	0,195	0,816
625	0,176	0,823
635	0,170	0,816
650	0,137	0,763
680	0,097	0,588

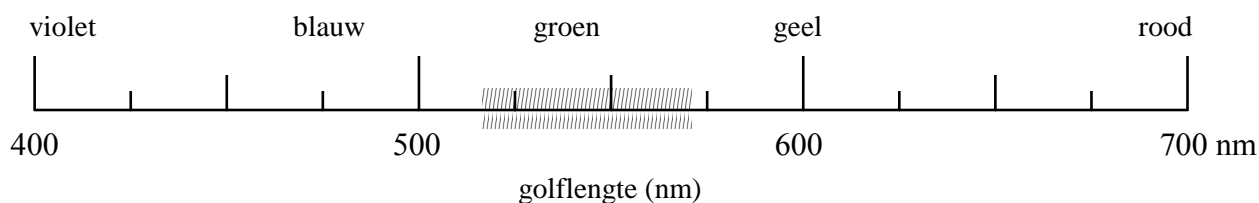


## Opgave 4 (vervolg)

- i) Voorspel de kleur van de a) zure en b) basische vorm van deze indicator.

Gebruik een '50 nm brede balk' en arceer hiermee het juiste golflengtegebied in de op het antwoordblad gegeven schaal dat overeenkomt met de kleur van de indicator bij de pH waarden die in de tabel gegeven zijn.

Als het monster bijvoorbeeld groen is, ziet je antwoord er als volgt uit:



- ii) Het filter is geplaatst tussen de lichtbron en het monster. Welk kleurfilter is het meest geschikt voor de fotometrische analyse van indicator in een sterk zure omgeving?
- iii) Welk golflengtegebied is het meest geschikt voor de fotometrische analyse van de indicator in een sterk basische omgeving?
- iv) Hoe groot is de extinctie van een  $1,00 \cdot 10^{-4}$  M ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) oplossing van de indicator in basische vorm als je hem meet bij 545 nm in een 2,50 cm cuvet?

Er worden indicatoroplossingen gemaakt in een sterk zure oplossing (HCl, pH = 1) en in een sterk basische oplossing (NaOH, pH = 13). Het verband tussen extinctie en concentratie in beide oplossingen is volkomen lineair zowel bij 490 nm als bij 625 nm. De molaire extinctiecoëfficiënten bij de twee golflengten zijn:

	$\epsilon_{490}$	$\epsilon_{625}$
	$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
HIn (HCl)	$9,04 \cdot 10^2$	$3,52 \cdot 10^2$
In <sup>-</sup> (NaOH)	$1,08 \cdot 10^2$	$1,65 \cdot 10^3$

- v) Bereken de extinctie (1,00 cm cuvet) bij de twee golflengten voor een  $1,80 \cdot 10^{-3}$  M ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) oplossing van de indicator HIn in water.

## Opgave 5

(15 punten)

Het metaal ijzer smelt bij 1811 K. Tussen kamertemperatuur en smeltpunt neemt ijzer verschillende allotrope of kristallijne vormen aan. Vanaf kamertemperatuur tot 1185 K heeft ijzer een lichaamsgecentreerd kubisch kristalrooster (bcc):  $\alpha$ -ijzer. Vanaf 1185 K tot 1667 K wordt de structuur van ijzer vlakgecentreerd kubisch (fcc):  $\gamma$ -ijzer. Boven 1667 K en tot het smeltpunt keert ijzer terug naar een bcc-structuur die lijkt op  $\alpha$ -ijzer. Deze fase wordt  $\delta$ -ijzer genoemd.

Bij 293 K is de dichtheid van zuiver ijzer  $7,874 \text{ g cm}^{-3}$ .

- i) a) Bereken de atoomstraal van ijzer in cm.
- b) Bereken de dichtheid bij 1250 K in  $\text{g cm}^{-3}$ .

noten: Verwaarloos de geringe invloed van de thermische uitzetting van het metaal.

Definieer duidelijk alle symbolen die je gebruikt. Vb.  $r$  = atoomstraal van Fe

Staal is een legering van ijzer en koolstof. Bij staal zitten kleine atomen koolstof in de interstitiële ruimten (holten) van het kristalrooster van ijzer. Het koolstofgehalte in staal varieert van 0,1 % tot 4,0 %. In een smeltoven smelt ijzer beter als het 4,3 massa% koolstof bevat.

Koel je dit mengsel te vlug af dan blijven de koolstofatomen verspreid in de  $\alpha$ -ijzerfase zitten. Deze nieuwe vaste stof, martensiet, is zeer hard en bros. Hoewel licht vervormd zijn de afmetingen van de eenheidscel van deze vaste stof (martensiet) dezelfde als die van  $\alpha$ -ijzer (bcc).

Neem aan dat de koolstofatomen gelijkmatig verdeeld zijn in de structuur van ijzer.

- ii) a) Bereken het gemiddeld aantal koolstofatomen per eenheidscel van  $\alpha$ -ijzer in martensiet met 4,3 massa% koolstof.
- b) Bereken de dichtheid van deze legering in  $\text{g cm}^{-3}$ .

### Molaire massa's en constante

$$M_{\text{Fe}} = 55,847 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{C}} = 12,011 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N_{\text{A}} = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$



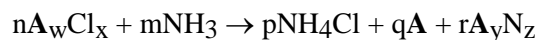
## Opgave 6

(15 punten)

- a) Residuen bij het elektrolytisch zuiveren van koper en nikkel voorzien in een groot deel van de wereldbehoefte aan platinagroepmetalen. Een stroomschema voor de opwerking van platina en palladium staat op de volgende pagina.
- i) Teken een duidelijke weergave van de vorm (geometrie) van zowel het  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , als het  $\text{PdCl}_4^{2-}$  anion.
- ii) Teken alle mogelijke stereoisomere structuren van monomeer  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . Geef bij elke getekende structuur de juiste stereochemische aanduiding.
- iii) Welke rol speelt  $\text{FeSO}_4$  in de tweede stap van het stroomschema? Geef de vergelijking van de reactie met  $\text{FeSO}_4$  in deze stap.
- iv) Geef de reactievergelijking voor de verbranding met lucht van  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  waarbij het metaal Pd gevormd wordt. Welke stof wordt in deze reactie geoxideerd en welke gereduceerd?

\*\*\*\*\*

- b) 24,71 g van een chloride van een hoofdgroepenelement reageert met 10,90 g ammoniak tot een mengsel van producten. Dit mengsel bestaat uit 25,68 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 2,57 g van een vast element **A** en 7,37 g van een geel kristallijn nitride van dit element volgens onderstaande reactievergelijking.



(n, m, p, q, r, w, x, y en z zijn coëfficiënten die bepaald moeten worden)

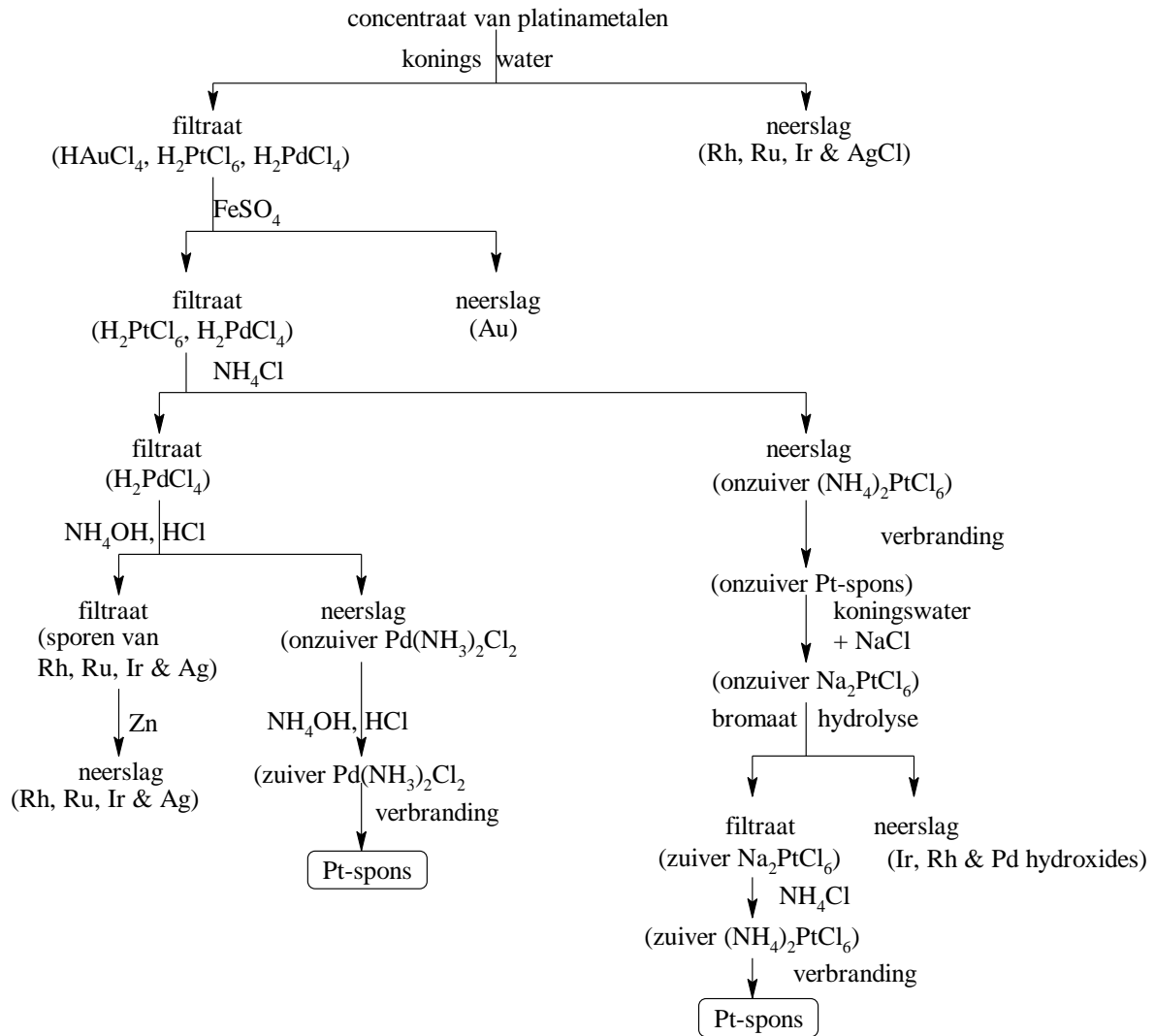
Een monster van het nitride explodeert heftig bij een hamerslag, maar bij verwarmen treedt een beheerste polymerisatie op. Hierbij ontstaat een bronskleurige, vezelige vaste stof die metaalgeleiding vertoont. Element **A** polymeriseert ook bij verwarmen en vormt een lineair polymeer met een hoge molecuulmassa.

Molaire massa's:  $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g mol}^{-1}$        $M_{\text{N}} = 14,007 \text{ g mol}^{-1}$        $M_{\text{H}} = 1,008 \text{ g mol}^{-1}$

- i) Geef de naam van element **A**.
- ii) Geef de reactievergelijking van de reactie tussen het chloride en ammoniak.
- iii) Geef de halfreacties van deze redoxreactie, waarbij je uitgaat van de gebruikelijke oxidatiegetallen.

# Opgave 6 (vervolg)

## Zuiveringsmethode voor platina and palladium



## Opgave 7 (15 punten)

- a) Men vergroot bij een constante uitwendige druk van  $1,01325 \cdot 10^7$  Pa het volume van een mol  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , dat zich hierbij als een ideaal gas gedraagt. In het begin is de temperatuur van chloorgas 300 K en de druk  $1,01325 \cdot 10^7$  Pa (100 atm). Op het eind is de druk  $1,01325 \cdot 10^5$  Pa (1 atm). Als gevolg van deze volumevergroting koelt het gas af tot 239 K (dat is het normale kookpunt van  $\text{Cl}_2$ ). Hierbij condenseert 0,100 mol vloeibaar  $\text{Cl}_2$ .

De verdampingsenthalpie van  $\text{Cl}_2(\text{l})$  is  $20,42 \text{ kJ mol}^{-1}$  bij het normale kookpunt, de molaire warmtecapaciteit van  $\text{Cl}_2(\text{g})$  bij constant volume,  $C_v = 28,66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  en de dichtheid van  $\text{Cl}_2(\text{l})$  is  $1,56 \text{ g cm}^{-3}$  (bij 239 K). Neem aan dat de molaire warmtecapaciteit bij constante druk voor  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $C_p$  gelijk is aan  $C_v + R$ .

(1 atm =  $1,01325 \cdot 10^5$  Pa,  $R = 8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

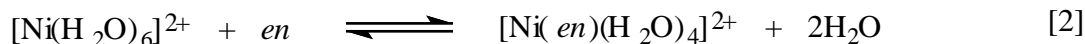
- i) Geef ofwel een volledig energiediagram van de molecuulorbitalen, ofwel de volledige elektronenconfiguratie van  $\text{Cl}_2$ . Voorspel het bindingsgetal van  $\text{Cl}_2$  en ook of dit molecuul diamagnetisch, ferromagnetisch, of paramagnetisch is.
- ii) Bereken de verandering in de inwendige energie ( $\Delta E$ ) en de verandering in de entropie van het systeem ( $\Delta S_{\text{sys}}$ ) voor de boven beschreven veranderingen.

\*\*\*\*\*

Voor de volgende reacties die plaatsvinden in een verdunde oplossing in water bij 298 K geldt:



$\ln K_c = 11,60$  en  $\Delta H^0 = -33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$



$\ln K_c = 17,78$  and  $\Delta H^0 = -37,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

Noot: *en* is ethaandiamine (een neutraal bidentaats ligand)

( $R = 8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

- b) Bereken  $\Delta G^0$ ,  $\Delta S^0$  en  $K_c$  bij 298 K voor reactie [3] in een verdunde oplossing in water.



## Opgave 8

(15 punten)

Een elektrolyt, samengesteld uit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  en gedestilleerd water heeft een volume van  $100,0 \text{ cm}^3$ . De concentraties van  $\text{H}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in het elektrolyt zijn  $c_{\text{H}^+} = 1,000 \text{ M}$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) en  $c_{\text{Cu}^{2+}} = 1,000 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ), respectievelijk. Men dompelt twee kubusvormige platina-elektroden onder in het elektrolyt. Beide elektrodes zijn eenkristallijn met slechts één zijde (100) blootgesteld aan het elektrolyt (de andere vijf zijden worden fysisch afgeschermd door een isolerende stof die stabiel is in het elektrolyt). Het blootgestelde oppervlak van elke elektrode is gelijk aan  $1,000 \text{ cm}^2$ . Tijdens een elektrolyse gaat er een totale lading van  $2,0000 \text{ C}$  tussen de negatieve (kathode) en de positieve pool (anode). Aan de kathode slaat een epitaxiale (laag-voor-laag) Cu laag neer en tegelijk vindt er vorming van  $\text{H}_2$  gas plaats. Aan de anode wordt  $\text{O}_2$  gas gevormd. Het  $\text{H}_2$  gas wordt onder de volgende omstandigheden in een fles opgevangen (neem aan dat de gassen zich ideaal gedragen):

$$T = 273,15 \text{ K} \text{ en } p_{\text{H}_2} = 1,01325 \cdot 10^4 \text{ Pa}; \text{ het volume } \text{H}_2 \text{ is gelijk aan } 2,0000 \text{ cm}^3$$

- i) Geef de reactievergelijkingen van de processen die aan beide elektroden verlopen.
- ii) Bereken het aantal mol  $\text{H}_2$  gas dat aan de kathode gevormd wordt en het aantal mol Cu dat op deze elektrode is neergeslagen.
- iii) Bereken hoeveel Cu monolagen gevormd worden op de Pt (100) kathode.

De roosterconstante van Pt,  $a_{\text{Pt}} = 3,9236 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ .

Pt en Cu hebben beide de fcc (vlakgecentreerde kubische) kristalstructuur.

### Molaire massa's en constanten

$$M_{\text{H}} = 1,00795 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$e = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485,3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{\text{m}} = 22,4141 \text{ dm}^3$$

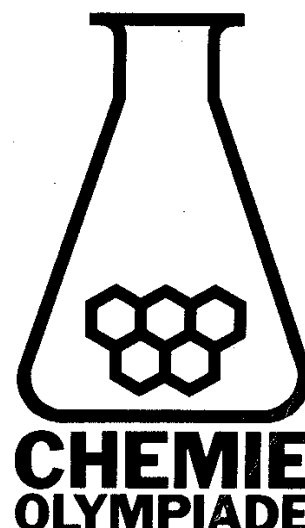
$$1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$N_{\text{A}} = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

**ANTWOORDBLADEN THEORIETOETS**  
**29e Internationale Chemie Olympiade**

Montreal, Canada

donderdag 17 juli 1997



- **Schrijf je naam, landcode en nummer rechts bovenaan op elk antwoordblad.**
- **Je mag pas beginnen na het STARTsein.**
- **De toets duurt maximaal 5 klokuren, inclusief de tijd die nodig is voor het invullen van de antwoordbladen. Je moet stoppen en de ingevulde antwoordbladen aan de zaalassistent afgeven onmiddellijk na het STOPsein.**
- **Alle antwoorden moeten op het antwoordblad gegeven worden binnen de daarvoor bestemde ruimte. Alleen antwoorden op de goede plaatsen worden nagekeken. Schrijf NIET op de achterkant van een antwoordblad. Houd aan alle zijden een kantlijn aan. Als je meer papier nodig hebt voor je uitwerking of om je antwoord te veranderen, moet je dat vragen aan de zaalassistent.**
- **Gebruik alleen de pen en het rekenapparaat die aan je verstrekt zijn.**
- **Deze toets bestaat in totaal uit 8 opgaven met in totaal 18 pagina's.**

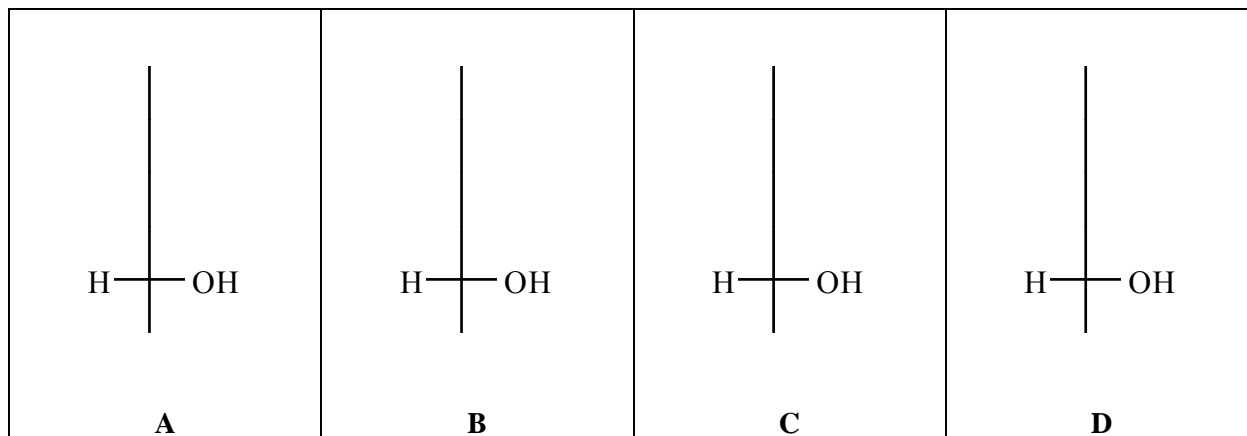
Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

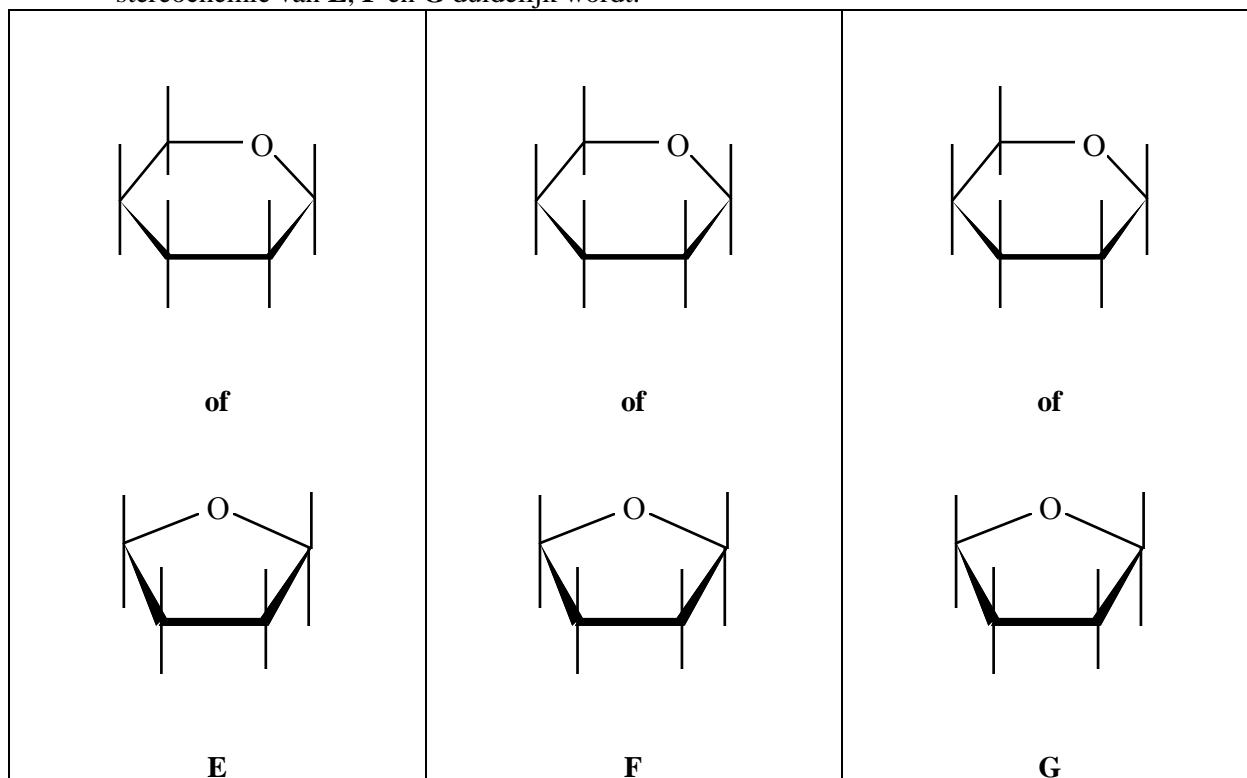
Landcode \_\_\_\_\_

### ANTWOORDBLAD 1

i) Teken Fischerprojectieformules van **A**, **B**, **C** en **D**.



ii) Maak de juiste Haworth-projectieformules af, waarbij de ringgrootte en de absolute stereochemie van **E**, **F** en **G** duidelijk wordt.



Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 1** (vervolg)

iii) **Onderstreep** de juiste volgorde van de drie monosachariden in het trisacharide **X**.

Noot: **A<sub>5</sub>** stelt de furanose (5-ring) vorm van koolhydraat **A** voor.

**A<sub>6</sub>** stelt de pyranose (6-ring) vorm van koolhydraat **A** voor.

**B<sub>5</sub>** stelt de furanose (5-ring) vorm van koolhydraat **B** voor.

**B<sub>6</sub>** stelt de pyranose (6-ring) vorm van koolhydraat **B** voor.

**C<sub>5</sub>** stelt de furanose (5-ring) vorm van koolhydraat **C** voor.

**C<sub>6</sub>** stelt de pyranose (6-ring) vorm van koolhydraat **C** voor.

<b>A<sub>6</sub>-B<sub>6</sub>-C<sub>5</sub></b>	<b>B<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>-A<sub>5</sub></b>	<b>C<sub>6</sub>-A<sub>6</sub>-B<sub>5</sub></b>
<b>A<sub>6</sub>-B<sub>5</sub>-C<sub>6</sub></b>	<b>B<sub>6</sub>-C<sub>5</sub>-A<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>6</sub>-A<sub>5</sub>-B<sub>6</sub></b>
<b>A<sub>5</sub>-B<sub>6</sub>-C<sub>6</sub></b>	<b>B<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-A<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-A<sub>6</sub>-B<sub>6</sub></b>

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

### ANTWOORDBLAD 2

i) Reactieorde voor mogelijkheid A: \_\_\_\_\_

Reactieorde voor mogelijkheid B: \_\_\_\_\_

ii) Reactieorde voor het twee-stapsmechanisme: \_\_\_\_\_

Afleiding van de juiste snelheidsvergelijking:



Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 2** (vervolg)

iii) Voor mogelijkheid A:

Arrheniusbetrekking: \_\_\_\_\_

De snelheidsconstante van de reactie:

- p Neemt toe met toenemende temperatuur
- p Neemt af met toenemende temperatuur
- p Is onafhankelijk van de temperatuur

Voor mogelijkheid B:

Arrheniusbetrekking: \_\_\_\_\_

De snelheidsconstante van de reactie:

- p Neemt toe met toenemende temperatuur
- p Neemt af met toenemende temperatuur
- p Is onafhankelijk van de temperatuur

iv) Het belangrijkste mechanisme in the bovenlaag van de atmosfeer is:

- p mogelijkheid A vanwege de temperatuurafhankelijkheid van de snelheidsconstante
- p mogelijkheid B omdat  $k_2 \ll k_1$  en  $k_2 \ll k_{-1}$
- p mogelijkheid A omdat de waarschijnlijkheid van de noodzakelijke botsing in mogelijkheid B te klein is
- p mogelijkheid B vanwege de temperatuurafhankelijkheid van de snelheidsconstante

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

### ANTWOORDBLAD 3

i) De structuurformules van de tussenproducten **B – F** zijn:

<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>	

ii) Het reactietype van deze koppeling is: \_\_\_\_\_

iii) Kruis het juiste hokje aan en maak, indien nodig, de zin af.

p De totale reactiesnelheid zou afnemen met een factor \_\_\_\_\_.

p De totale reactiesnelheid zou toenemen met een factor \_\_\_\_\_.

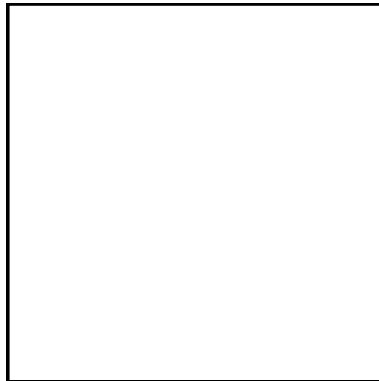
p De totale reactiesnelheid verandert niet.

Naam \_\_\_\_\_

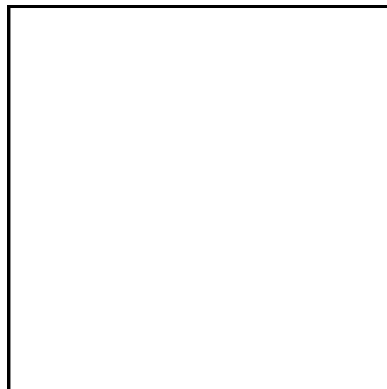
Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 3** (vervolg)

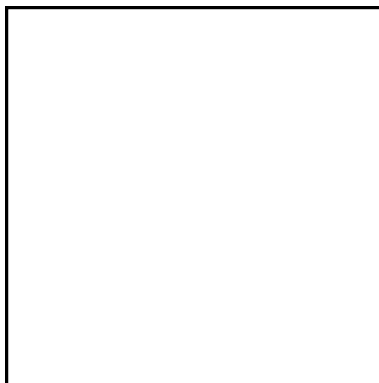
iv) a) 1 mol broomethaan en 1 mol **G** met 2 mol base levert:



b) 1 mol broomethaan en 1 mol **G** met 1 mol base levert:



v) oxidatieve dimerisatie van **G** levert:



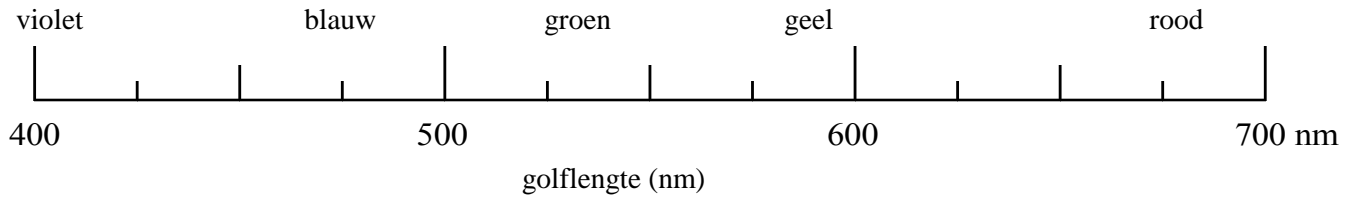
Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

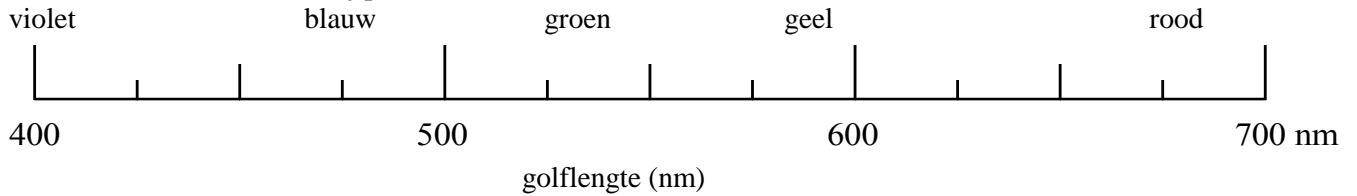
Landcode \_\_\_\_\_

### ANTWOORDBLAD 4

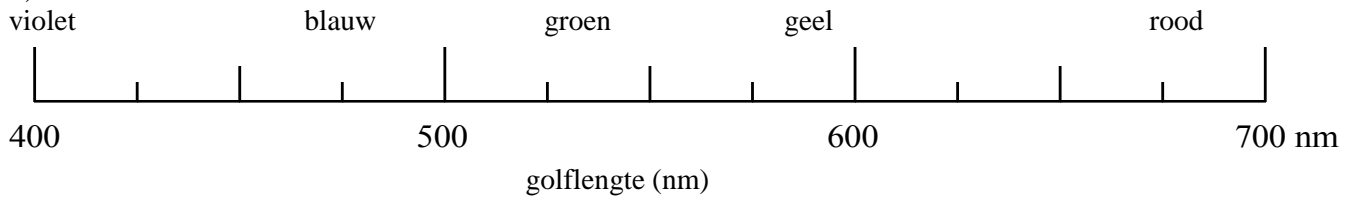
i) a) Indicator kleur bij pH 1,00:



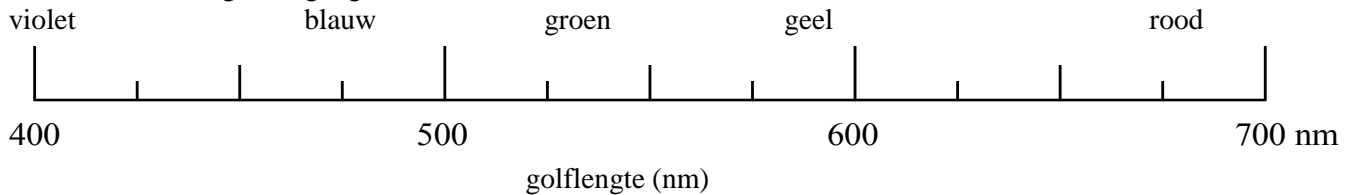
b) Indicator kleur bij pH 13,00:



ii) Geschikt kleurfilter:



iii) Geschikt golflengte gebied:



Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 4** (vervolg)

iv) Extinctie/absorptie: \_

v) Extinctie/absorptie bij 490 nm: \_\_\_\_\_

Extinctie/absorptie bij 625 nm: \_\_\_\_\_

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 5**

i) a) Atoomstraal van Fe: \_\_\_\_\_ cm

b) Dichtheid van Fe (1250 K): \_\_\_\_ g cm<sup>-3</sup>

Geef berekeningen voor a and b:

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 5** (vervolg)

ii) a) Gemiddeld aantal koolstofatomen per eenheidscel: \_\_\_\_\_

b) Dichtheid van martensiet: \_\_\_\_\_ g cm<sup>-3</sup>

Geef berekeningen voor a and b:

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 6**

a) i)

$\text{PtCl}_6^{2-}$	$\text{PdCl}_4^{2-}$
----------------------	----------------------

ii) Structu(u)r(en) van monomeer  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  (en stereochemische aanduiding)

iii) Onderstreep het juiste antwoord:

$\text{FeSO}_4$  is:      katalysator              oxidator              reductor              oplosmiddel

reactievergelijking met  $\text{FeSO}_4$ :

iv) reactievergelijking bij verhitten van  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ :

Wat wordt geoxideerd? \_\_\_\_\_

Wat wordt gereduceerd? \_\_\_\_\_



Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 6** (vervolg)

b) i) Element A is: \_\_\_\_\_

ii) reactievergelijking van het chloride met ammoniak:

iii) Redox halfreacties:

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 7**

a) I) molecuulorbitaalschema van Cl<sub>2</sub>:

Het bindingsgetal van Cl<sub>2</sub> is: \_\_\_\_\_

Het Cl<sub>2</sub> molecuul is:            diamagnetisch    ferromagnetisch    paramagnetisch

(Onderstreep het juiste antwoord)

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 7** (vervolg)

- a) ii)  $\Delta E$ : \_\_\_\_\_ kJ  
 $\Delta S_{\text{sys}}$ : \_\_\_\_\_ J K<sup>-1</sup>

Berekeningen.

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 7** (vervolg)

b)  $\Delta G^{\circ}$  voor reactie 3: \_ kJ mol<sup>-1</sup>

$\Delta S^{\circ}$  voor reactie 3: \_\_\_\_\_ J K<sup>-1</sup>

$K_C$  voor reactie 3: \_\_\_\_\_

Berekeningen:

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

**ANTWOORDBLAD 8**

i) Reactie(s) aan de anode:

Reacties(s) aan de kathode:

ii) aantal mol  $H_2$ : \_\_\_\_\_

aantal mol Cu: \_\_\_\_\_

iii) aantal monolagen Cu: \_\_\_\_\_

# **Theorietoets**

Montreal, donderdag, 17 juli 1997

**\*\*\*ANTWOORDMODEL\*\*\***

**&**

**\*\*\*SCORINGSVOORSCHRIFT\*\*\***

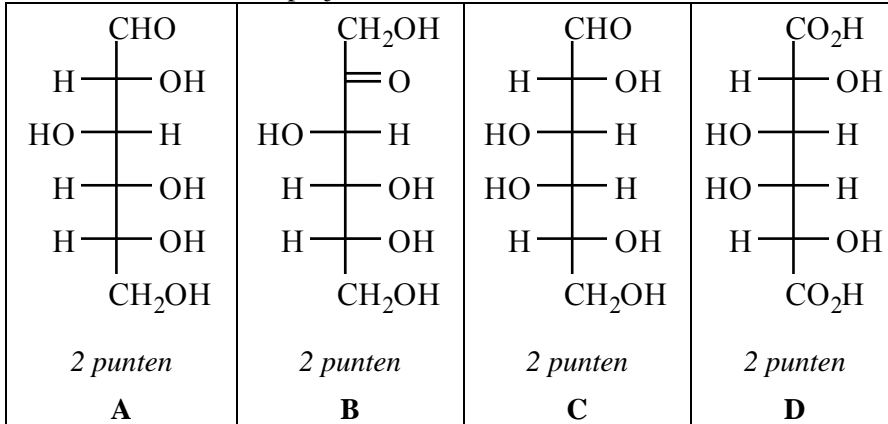
Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

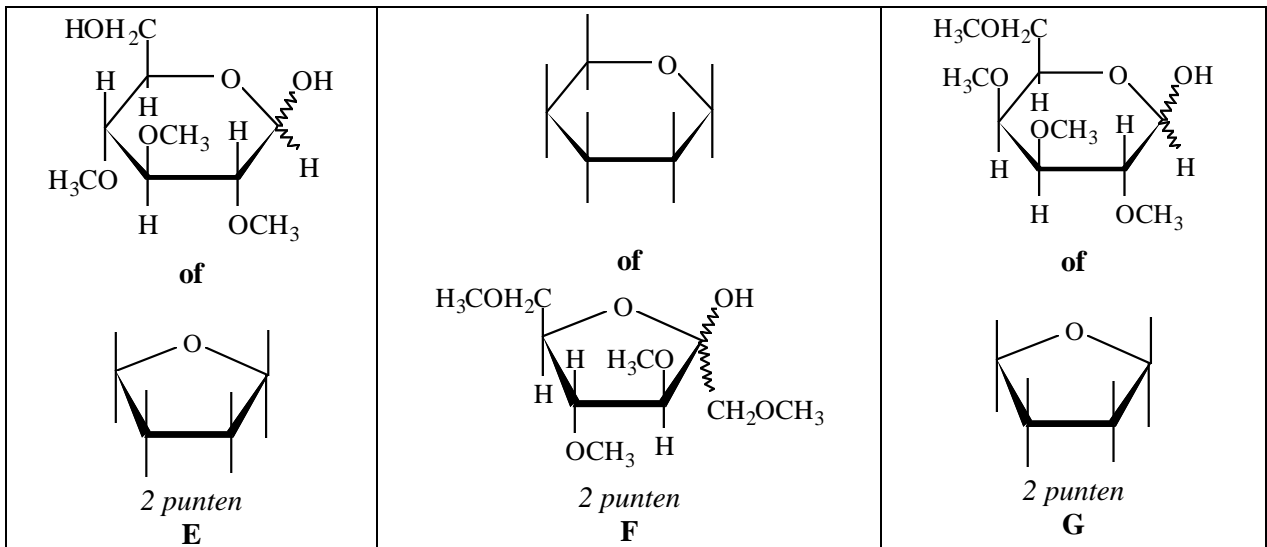
**OPGAVE 1**

i) Teken Fischer–projectieformules van **A**, **B**, **C**, en **D**.



*0,5 punt per sterisch centrum*

ii) Maak de juiste Haworth–projectieformules van **E**, **F**, en **G** af met de juiste ringgrootte en de absolute stereochemie.



*0,5 punt per sterisch centrum (exclusief het anomere centrum)*

iii) Onderstreep de juiste volgorde van de drie monosachariden in het trisacharide **X**.

Noot: **A**<sub>5</sub> stelt de furanose (5–ring) vorm van koolhydraat **A** voor.

**A**<sub>6</sub> stelt de pyranose (6–ring) vorm van koolhydraat **A** voor.

**B**<sub>5</sub> stelt de furanose (5–ring) vorm van koolhydraat **B** voor.

**B**<sub>6</sub> stelt de pyranose (6–ring) vorm van koolhydraat **B** voor.

**C**<sub>5</sub> stelt de furanose (5–ring) vorm van koolhydraat **C** voor.

**C**<sub>6</sub> stelt de pyranose (6–ring) vorm van koolhydraat **C** voor.

A <sub>6</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	B <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> -A <sub>5</sub>	<u>C<sub>6</sub>-A<sub>6</sub>-B<sub>5</sub></u>
A <sub>6</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	B <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -A <sub>6</sub>	1 punt C <sub>6</sub> -A <sub>5</sub> -B <sub>6</sub>
A <sub>5</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>6</sub>	B <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -A <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> -A <sub>6</sub> -B <sub>6</sub>

### OPGAVE 2

i) Reactieorde voor mogelijkheid A: 2 2 punten

Reactieorde voor mogelijkheid B: 3 2 punten

ii) Reactieorde voor het twee-stapsmechanisme: 3 1 punt

#### Afleiding van de juiste snelheidsvergelijking:

De steady state benadering levert:

$$\frac{d[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_1[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2 - k_{-1}[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0 \quad 1 \text{ punt}$$

Dus:  $k_{-1}[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = k_1[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2$

en dus:  $[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = \frac{k_1[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2}{k_{-1} + k_2}$  1 punt

Ook geldt:  $\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  en substitueren uit bovenstaande levert

$$\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = \frac{k_1 k_2 [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2}{k_{-1} + k_2} \quad 2 \text{ punten}$$

#### OF

Maar omdat  $k_2 \ll k_{-1}$  vereenvoudigt bovenstaande tot:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2}{k_{-1}} = K_{\text{eq}} k_2 [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2 = k [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2$$

en dat betekent dus derde-orde

iii) Voor mogelijkheid A:

Arrhenius betrekking:  $k = A e^{-E_A/RT} = A e^{-80000/RT}$  1 punt

De reactiesnelheidsconstante: 1 punt

Het antwoord moet in overeenstemming zijn met de vorm van de eerder gegeven Arrheniusbetrekking

neemt toe met toenemende temperatuur

neemt af met toenemende temperatuur

is onafhankelijk van de temperatuur



Voor mogelijkheid B:

Arrhenius betrekking:  $k = Ae^{-E_B/RT} = Ae^{+20000/RT}$

1 punt

De reactiesnelheidsconstante:

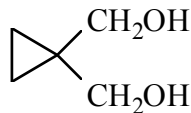
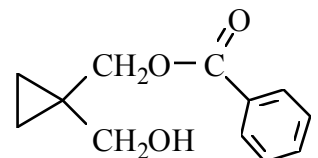
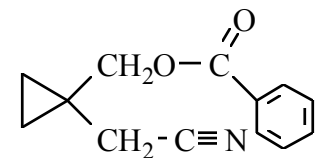
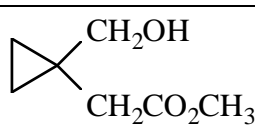
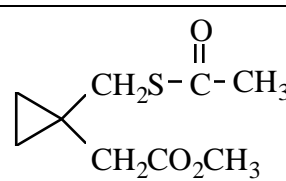
1 punt

Het antwoord moet in overeenstemming zijn met de vorm van de eerder gegeven Arrheniusbetrekking

- Neemt toe met toenemende temperatuur
- Neemt af met toenemende temperatuur
- is onafhankelijk van de temperatuur
- iv) Het belangrijkste mechanisme in de bovenlaag van de atmosfeer is: 2 punten
- mogelijkheid A vanwege de temperatuurafhankelijkheid van de snelheidsconstante
- mogelijkheid B omdat  $k_2 \ll k_1$  en  $k_2 \ll k_{-1}$
- mogelijkheid A omdat de waarschijnlijkheid van de noodzakelijke botsing in mogelijkheid B te klein is
- mogelijkheid B vanwege de temperatuurafhankelijkheid van de snelheidsconstante

### OPGAVE 3

i) De structuurformules van de tussenproducten **B – F** zijn:

 1,5 punt <b>B</b>	 1,5 punt <b>C</b>	 1,5 punt <b>D</b>
 1,5 punt <b>E</b>	 1,5 punt <b>F</b>	

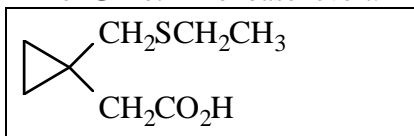
ii) Het reactietype van deze koppeling is:  $S_N2$

1 punt

Kruis het juiste hokje aan en maak, indien nodig, de zin af.

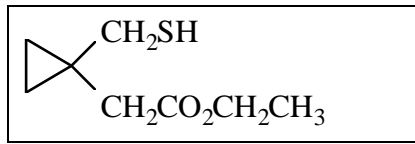
2 punten

- De totale reactiesnelheid zou afnemen met een factor \_\_\_\_\_.
- De totale reactiesnelheid zou toenemen met een factor 9 \_\_\_\_\_.
- De totale reactiesnelheid verandert niet.
- iv) a) 1 mol broomethaan en 1 mol **G** met 2 mol base levert: 1,5 punt



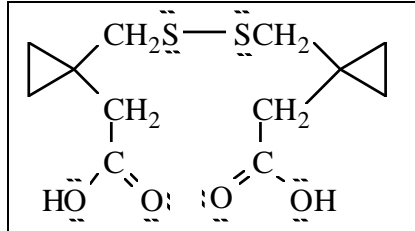
b) 1 mol broomethaan en 1 mol **G** met 1 mol base levert:

1,5 punt



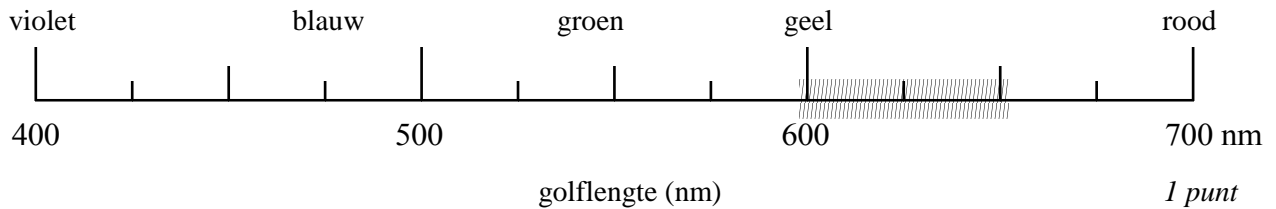
v) oxidatieve dimerisatie van **G** levert:

1,5 punt



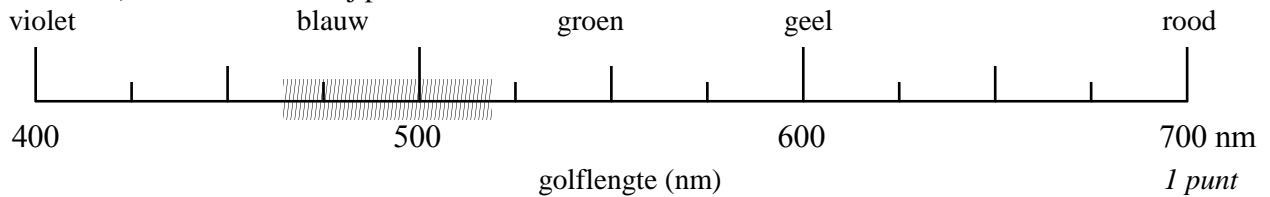
#### OPGAVE 4

i) a) Indicatorkleur bij pH 1,00:



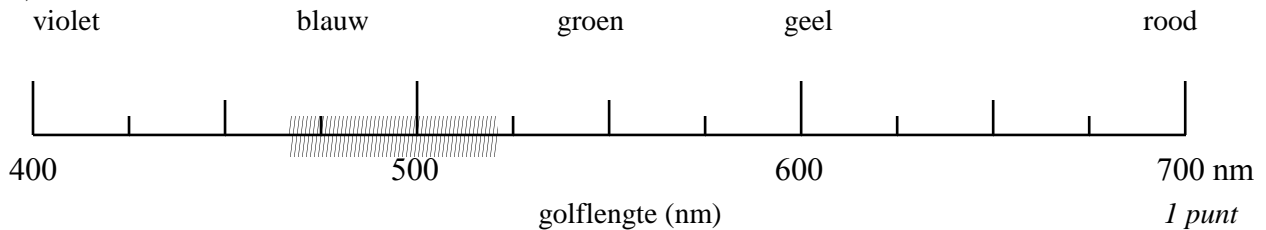
1 punt

b) Indicatorkleur bij pH 13,00:



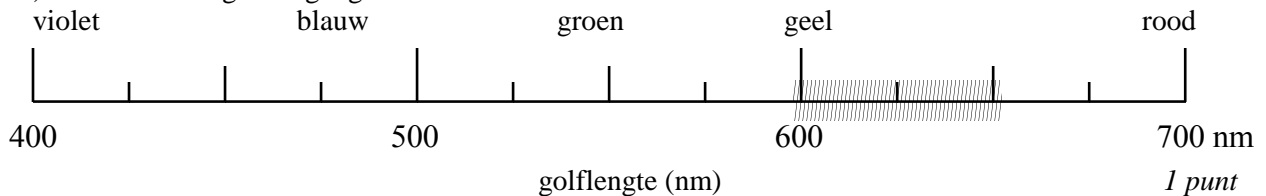
1 punt

ii) Geschikt kleurfilter:



1 punt

iii) Geschikt golflengte gebied:



1 punt

iv) Extinctie/absorptie:  $A = 0,128$

(3 punten; zie onderverdeling)

Uit de grafiek van  $A$  versus golflengte volgt dat de extinctie van een  $5,00 \cdot 10^{-4}$  M basische oplossing bij 545 nm is 0,256.

1 punt

$A = \epsilon \cdot l \cdot c$  (Wet van Beer) waarin,

$l$  = lengte van cuvet;

$c$  = concentratie van te analyseren oplossing;

$\epsilon$  = molaire extinctie

dus,  $\epsilon = A = 0,256 = 5,12 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  1 punt

$lc = 1,0 \cdot 5,00 \cdot 10^{-4}$

Dus de extinctie van een  $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  basische oplossing van de indicator gebruikmakend van een 2,50 cm cuvet is:  $A = 5,12 \cdot 10^2 \times 2,50 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} = 0,128$  1 punt

v) a) Extinctie/absorptie bij 490 nm:  $A = 1,45$  (7 punten; zie onderverdeling)

De dissociatiereactie van de indicator is:  $[\text{HIn}] \rightleftharpoons [\text{H}^+] + [\text{In}^-]$  en dus

$[\text{H}^+] = [\text{In}^-]$  (1)

$[\text{HIn}] + [\text{In}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (2) 1 punt

$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$  (3)

Substitueer (1) en (2) in (3)  $K_a = \frac{[\text{In}^-]^2}{1,8 \cdot 10^{-3} - [\text{In}^-]} = 2,93 \cdot 10^{-5}$  1 punt

Herschikken levert:  $[\text{In}^-]^2 + 2,93 \cdot 10^{-5}[\text{In}^-] - 5,27 \cdot 10^{-8} = 0$

dit levert op

$[\text{In}^-] = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  1,5 punt

$[\text{HIn}] = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{ M} - 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  1,5 punt

De extinctie is dus

$A_{490} = (9,04 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 1,58 \cdot 10^{-3}) + (1,08 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 2,15 \cdot 10^{-4}) = 1,45$  2 punten

b) Extinctie bij 625 nm:  $A = 0,911$  1 punt

Een zelfde substitutie als bij v)a) hierboven levert:

$A_{625} = (3,52 \cdot 10^2 \times 1 \times 1,58 \cdot 10^{-3}) + (1,65 \cdot 10^3 \times 1 \times 2,15 \cdot 10^{-4}) = 0,911$

### OPGAVE 5

i) a) Atoomstraal van Fe:  $1,241 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  (4 punten; zie onderverdeling)

b) Dichtheid van Fe (1250 K):  $8,572 \text{ g cm}^{-3}$  (4 punten; zie onderverdeling)

**Zie de gedetailleerde oplossing voor de definitie van de verschillende symbolen.**

a)  $1,000 \text{ cm}^3$  ijzer weegt 7,874 g bij 293 K ( $\rho_{\text{bcc}}$ ).

1 mol ijzer weegt 55,847 g ( $M_{\text{Fe}}$ ).

Dus  $0,1410 \text{ mol}$  ( $7,874 \text{ g} / 55,847 \text{ g mol}^{-1}$ ) ijzer heeft een volume van  $1,000 \text{ cm}^3$  of

1 mol ijzer heeft een volume van  $7,093 \text{ cm}^3$  1 punt

1 mol komt overeen met  $6,02214 \cdot 10^{23}$  atomen

$V_1 = (7,093 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \cdot (2 \text{ atomen/eenheidscel}) / (6,02214 \cdot 10^{23} \text{ atomen mol}^{-1})$

$V_1 = 2,356 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$  per eenheidscel 1 punt

$d_1 = (V_1)^{1/3} = (2,356 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)^{1/3}$

$d_1 = 2,867 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  1 punt

Voor een bcc structuur kan de waarde van  $d_1$  uitgedrukt worden als  $d_1 = [(16r^2)/3]^{1/2}$

dus de waarde van "r" is:  $r = (3d_1^2/16)^{1/2}$

$r = [3 (2,867 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 / 16]^{1/2}$

$r = 1,241 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  1 punt

b) Bij 1250 K, in de fcc structuur wordt de waarde van "d<sub>2</sub>" gegeven door  $d_2 = (16r^2/2)^{1/2}$

$$d_2 = [16 (1,241 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 / 2]^{1/2}$$

$$d_2 = 3,511 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad 1 \text{ punt}$$

$$V_2 = d_2^3 = (3,511 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3$$

$$V_2 = 4,327 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \quad 1 \text{ punt}$$

De massa "m" van de 4 ijzeratomen in de fcc eenheidscel is:

$$m = (55,847 \text{ g mol}^{-1}) \cdot (4 \text{ atomen/eenheidscel}) / (6,02214 \cdot 10^{23} \text{ atomen mol}^{-1})$$

$$m = 3,709 \cdot 10^{-22} \text{ g per eenheidscel} \quad 1 \text{ punt}$$

$$\rho_{\text{fcc}} = m/V_2 = (3,709 \cdot 10^{-22} \text{ g}) / (4,327 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)$$

$$\rho_{\text{fcc}} = 8,572 \text{ g/cm}^3 \quad 1 \text{ punt}$$

## OPGAVE 5

## ALTERNATIEVE OPLOSSING

i) a) Atoomstraal van Fe: 1,241 · 10<sup>-8</sup> cm (4 punten; zie verdeling boven)

b) Dichtheid van Fe: (1250 K): 8,572 g cm<sup>-3</sup> 4 punten; zie onderverdeling)

**Zie de gedetailleerde oplossing voor de definitie van verschillende symbolen.**

a) Straal van een ijzeratoom berekend zoals boven. 4 punten

b) Alternatieve berekening van de dichtheid van ijzer bij 1250 K:

$$R_1 = [(V_{a1}) / (V_1)] \cdot 100\% = [(2 V_a) / (V_1)] \cdot 100\%$$

$$R_1 = [(2 \cdot (4/3) \pi r^3) / [(16r^2/3)^{1/2}]^3] \cdot 100\%$$

$$R_1 = [(8/3) \pi r^3] / [(16/3)^{3/2} r^3] \cdot 100\%$$

$$R_1 = [(8/3) \pi] / [(16/3)^{3/2}] \cdot 100\%$$

$$R_1 = [(8,378) / (12,32)] \cdot 100\%$$

$$R_1 = 68,02\%$$

1 punt

$$R_2 = [(V_{a2}) / (V_2)] \cdot 100\% = [(4 V_a) / (V_2)] \cdot 100\%$$

$$R_2 = [(4 \cdot (4/3) \pi r^3) / [(16r^2/2)^{1/2}]^3] \cdot 100\%$$

$$R_2 = [(16/3) \pi r^3] / [8^{3/2} r^3] \cdot 100\%$$

$$R_2 = [(16/3) \pi] / [8^{3/2}] \cdot 100\%$$

$$R_2 = [(16,76) / (22,63)] \cdot 100\%$$

$$R_2 = 74,05\%$$

1 punt

$$\rho_{\text{fcc}} / \rho_{\text{bcc}} = (74,05\%) / (68,02\%)$$

$$\rho_{\text{fcc}} / \rho_{\text{bcc}} = 1,089$$

1 punt

$$\rho_{\text{fcc}} = 1,089 \cdot \rho_{\text{bcc}}$$

$$\rho_{\text{fcc}} = 1,089 \times 7,874 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{fcc}} = 8,572 \text{ g cm}^{-3}$$

1 punt

ii) a) Gemiddeld aantal koolstofatomen per eenheidscel: 0,42 (2 punten; zie onderverdeling)

b) Dichtheid van martensiet: 8,228 g cm<sup>-3</sup> (5 punten; zie onderverdeling)

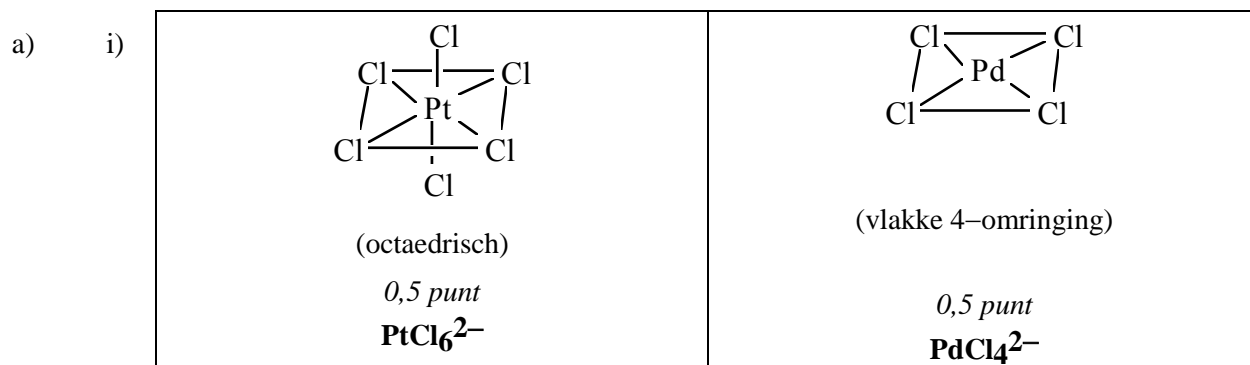
a) In 100,0 g martensiet met 4,3% C: (4,3 g C) / (12,011 g mol<sup>-1</sup>) = 0,36 mol C

$$(95,7 \text{ g Fe}) / (55,847 \text{ g mol}^{-1}) = 1,71 \text{ mol Fe}$$

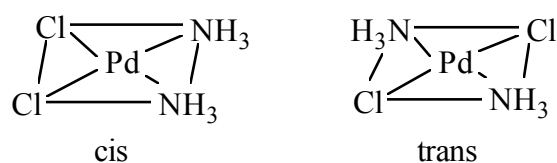
Er is dus 1 koolstofatoom per 4,8 ijzeratomen of

- 0,21 koolstofatomen per ijzeratoom 1 punt  
 Martensiet heeft een bcc kristalstructuur (2 ijzeratomen per eenheidscel).  
 $[(1 \text{ C atoom}) / (4,8 \text{ Fe atomen})] \cdot (2 \text{ Fe atomen} / \text{eenheidscel})$   
 of: 0,42 koolstofatomen per eenheidscel 1 punt
- b) 5 koolstofatomen  $[(0,42 \text{ C atomen}/0,42) \times 5]$  in 12 eenheidscellen  $[(1 \text{ eenheidscel}/0,42) \times 5]$   
 5 koolstofatomen verspreid in 12 eenheidscellen  
 $[(55,847 \text{ g/mol}) / (6,02214 \cdot 10^{23} \text{ atomen/mol})] \cdot (2 \text{ atomen/eenheidscel } \alpha\text{-ijzer})$   
 $1,8547 \cdot 10^{-22} \text{ g Fe per eenheidscel } \alpha\text{-ijzer}$  1 punt  
 $(12,011 \text{ g/mol}) / (6,02214 \cdot 10^{23} \text{ atomen/mol})$   
 $1,9945 \cdot 10^{-23} \text{ g C per atoom}$  1 punt  
 $[1,8547 \cdot 10^{-22} \text{ g Fe} + (0,42 \text{ C at.} \times 1,9945 \cdot 10^{-23} \text{ g/C at.})]$  per eenheidscel  
 $1,938 \cdot 10^{-22} \text{ g C en Fe per eenheidscel}$  2 punten  
 Elke eenheidscel  $\alpha$ -ijzer heeft een volume,  $V_1$ , van  $2,356 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$   
 (cf. Vraag i)  
 $\rho(\text{martensite @ 4,3\% C}) = (1,938 \cdot 10^{-22} \text{ g C en Fe}) / (2,356 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)$   
 $\rho(\text{martensite @ 4,3\% C}) = 8,228 \text{ g cm}^{-3}$  1 punt

### OPGAVE 6



- ii) Structuur/ur/en van monomeer Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (en stereochemische aanduiding)

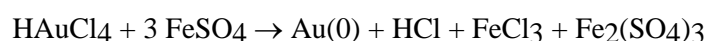


0,5 punt voor elke structuur; 0,5 punt voor elke juiste stereochemische aanduiding.

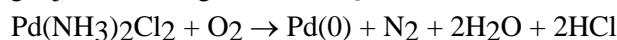
- iii) Onderstreep het juiste antwoord: 0,5 punt

FeSO<sub>4</sub> is: katalysator    oxidator    reductor    oplosmiddel

reactievergelijking met FeSO<sub>4</sub>:



- iv) reactievergelijking bij verbranding van Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1 punt



Wat wordt geoxideerd? ammoniak (of N<sup>3-</sup>) 0,5 punt

Wat wordt gereduceerd? zuurstof, palladium(II) 1 punt

- b) i) Element A is: zwavel (4 punten; zie onderverdeling)

Alle Cl zit in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en dus wordt de massa Cl gegeven door:

$$53,492 \text{ g NH}_4\text{Cl} \rightarrow 35,453 \text{ g Cl}$$

$$25,68 \text{ g NH}_4\text{Cl} \rightarrow ? \text{ g Cl}$$

$$? = 25,68 \cdot 35,453/53,492 = 17,02 \text{ g Cl}$$

0,5 punt

$$\text{Totale hoeveelheid A in de reactie is } 24,71 \text{ g Cl} - 17,02 \text{ g Cl} = 7,69 \text{ g A}$$

0,5 punt

Er is 2,57 g vrij A en  $(7,69 - 2,57) = 5,12 \text{ g A}$  in het nitride.

De hoeveelheid N gebonden in nitride is dus

$$7,37 \text{ g nitride} - 5,12 \text{ g A gebonden in nitride} = 2,25 \text{ g N gebonden in nitride}$$

0,5 punt

De hoeveelheid ammoniumion gebonden in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  is  $25,68 - 17,02 = 8,66 \text{ g}$ , dus de

hoeveelheid aanwezig stikstof is 6,74 g.

De veelvoudregel wordt toegepast:

0,5 punt

VERHOUDING VAN 1:1

Chloride:

Nitride

A zou zuurstof kunnen zijn, maar het is een hoofdgroep element en het is een gas en dus uitgesloten

0,5 punt

A zou zwavel kunnen zijn, in overeenstemming met de fysische gegevens en  $M_S=32,064$

(\*fosfor,  $M_P = 30,97$ , is ook mogelijk, maar de hoogst mogelijke, bekende "polymerisatie"graad is 4, in het  $\text{P}_4$  molecuul en dus moet P ook uitgesloten worden)

VERHOUDING VAN 1:2

Chloride:

Nitride

$$? = 2 \times 35,453 \times 7,69/17,02 = 32,03 \text{ g}$$

A kan weer zwavel zijn

0,5 punt

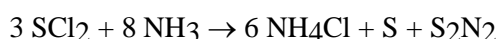
$$? = 2 \times 14,007 \times 5,12/2,25 = 63,75 \text{ g}$$

A zou Cu kunnen zijn maar dat is a groep B element en kan dus uitgesloten worden.

0,5 punt

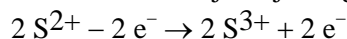
ii) reactievergelijking van het chloride met ammoniak:

2 punten

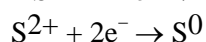


(Andere variaties van SN deeltjes zijn mogelijk)

iii) Redox halfreacties:



2 punten

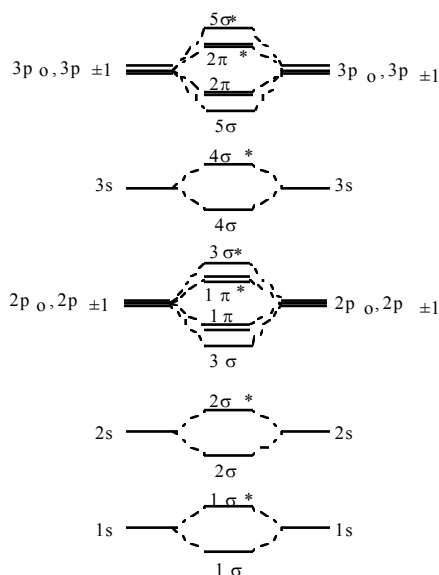


### OPGAVE 7

a) i) molecuulorbitaalschema van  $\text{Cl}_2$ :

Bij de vorming van  $\text{Cl}_2$  gaan  $2 \times 17 = 34$  elektronen in 18 MO's.

0,5 punt



$$1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 1\pi^{*4} 3\sigma^{*2} 4\sigma^2 4\sigma^{*2} 5\sigma^2 2\pi^4 2\pi^{*4} \quad 1,5 \text{ punt}$$

of  $(KK)(LL)(\sigma 3s)^2(\sigma^* 3s)^2(\pi 3p)^4(\sigma 3p)^2(\pi^* 3p)^4$

of  $1(\sigma_s^2)(\sigma_s^{*2})2(\sigma_s^2)(\sigma_s^{*2})(\sigma_{p_x}^2)(\sigma_{p_x}^{*2})(\pi_{p_y}^2)(\pi_{p_y}^{*2})(\pi_{p_z}^2)(\pi_{p_z}^{*2})3(\sigma_s^2)(\sigma_s^{*2})(\pi_{p_x}^2)(\pi_{p_x}^{*2})(\pi_{p_y}^2)(\pi_{p_y}^{*2})(\sigma_{p_z}^2)(\sigma_{p_z}^{*0})$

of  $(KK)(LL)3(\sigma_s^2)(\sigma_s^{*2})(\pi_{p_x}^2)(\pi_{p_x}^{*2})(\pi_{p_y}^2)(\pi_{p_y}^{*2})(\sigma_{p_z}^2)(\sigma_{p_z}^{*0})$

\*aanname: – bindingsas langs de z-as  
(equivalente formules voor x of y assen zijn toegestaan)

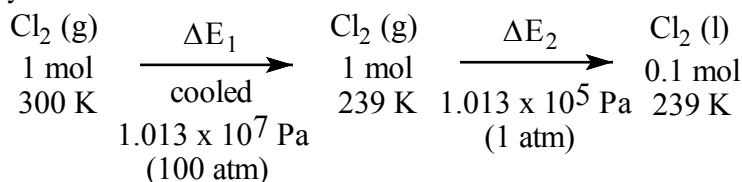
Het bindingsgetal van Cl<sub>2</sub> is: 1 0,5 punt

Het bindingsgetal wordt gegeven door  $(n-n^*)/2$ : Dus  $(2-2)/2$  voor (KK) +  $(8-8)/2$  voor (LL) +  $(2-2)/2$  voor 3s +  $(2-2)/2$  voor  $3p_x$  +  $(2-2)/2$  voor  $3p_y$  +  $(2-0)/2$  voor  $3p_z$  =  $0+0+0+0+0+1 = 1$

Het Cl<sub>2</sub> molecuul is: diamagnetisch ferromagnetisch paramagnetisch 0,5 punt  
(Onderstreep het juiste antwoord)

*Dit antwoord moet in overeenstemming zijn met het gevonden bindingsgetal om punten te kunnen leveren.*

a) ii)  $\Delta E = \underline{-3591,8 \text{ kJ}}$  (3,5 punt; zie onderverdeling)  
 $\Delta S_{\text{sys}} = \underline{21,35 \text{ J K}^{-1}}$  (2,5 punt; zie onderverdeling)



**Proces 1:**

$$\Delta E_1 = \int nC_v dT = (1)(28,66)(239 - 300) = -1748,3 \text{ J} \quad 1 \text{ punt}$$

**Proces 2:** Voor het gemak rekenen we met gegevens in atm

Volume gecondenseerd gas is  $V = nRT/p = (0,1)(0,0820584)(239)/1 = 1,96 \text{ L}$

Volume vloeibaar Cl<sub>2</sub>:  $(0,1)(2 \cdot 35,454)/1,56 = 4,54 \text{ mL}$

$$\Delta E_2 = \Delta H_2 - \int p_{\text{uit}} \Delta V(\text{faseverandering}) = \Delta H_2 - p_{\text{uit}}(V_l - V_g) \quad 1 \text{ punt}$$

maar  $V_l$  is ongeveer 0 en kan verwaarloosd worden

(ca. 4,5 mL vloeistofvolume vs. ca. 17,6 L; ca. 0,03% fout)

$$\begin{aligned}\Delta E_2 &= (0,1)(-\Delta H_{\text{verd}}) + p_{\text{uit}}V_g \\ &= (0,1)(-20420) + 1(1,96 \text{ L})(101,325 \text{ J L}^{-1} \text{ atm}^{-1}) \\ &= -2042,0 + 198,5 \\ &= -1843,5 \text{ J}\end{aligned}$$

1 punt

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = -1748,3 + (-1843,5) = -3591,8 \text{ J}$$

0,5 punt

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \text{ en } \bar{C}_p = \bar{C}_v + R = 28,66 + 8,314 = 36,97 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

0,5 punt

$$\Delta S_1 = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = 1,0(36,97) \ln \frac{239}{300} - 8,314 \ln \frac{1}{100}$$

0,5 punt

$$= -8,40 + 38,29 = 29,89 \text{ J K}^{-1}$$

0,5 punt

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T} = \frac{(0,1)(-20420)}{239} = -8,54 \quad \Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T} = \frac{(0,1)(-20420)}{239} = -8,54 \text{ J K}^{-1}$$

0,5 punt

$$\text{Dus } \Delta S_{\text{sys}} = 29,89 - 8,54 = 21,35 \text{ J K}^{-1}$$

0,5 punt

b)  $\Delta G^\circ$  voor reactie 3: -15,35 kJ mol<sup>-1</sup> (2 punten; zie onderverdeling)

$\Delta S^\circ$  voor reactie 3: 39,08 J K<sup>-1</sup> (2 punten; zie onderverdeling)

$K_C$  voor reactie 3: 490 (2 punten; zie onderverdeling)

De tekens van  $\ln K_C$  en  $\Delta H^\circ$  omkeren voor reactie 1 als deze omgekeerd is weergegeven.

Men moet evenwichtsconstanten vermenigvuldigen als evenwichten worden opgeteld, dus  $\ln K$ 's worden opgeteld.

$$\text{reactie 3} = \text{reactie 2} - \text{reactie 1}$$

1 punt

$$\text{Dus } \Delta S_3 = \Delta S_2 - \Delta S_1 \text{ en } \Delta G_3 = \Delta G_2 - \Delta G_1$$

0,5 punt

$$\Delta G^\circ_1 = -RT \ln K_{C1} = -8,314(298)(11,60) = -28740 \text{ J mol}^{-1} = -28,74 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1 punt

$$\Delta H^\circ_1 = -33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_1 = (\Delta H^\circ_1 - \Delta G^\circ_1)/T$$

0,5 punt

$$= (-33,5) - (-28,74)/298 = -0,0161 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -16,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

0,5 punt

Evenzo:

$$\Delta G^\circ_2 = -44,05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

0,5 punt

$$\Delta H^\circ_2 = -37,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_2 = -22,98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

0,5 punt

reactie 3 = reactie 2 - reactie 1, dus

$$\Delta H^\circ_3 = \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1 = -3,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_3 = \Delta S^\circ_2 - \Delta S^\circ_1 = 39,08 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_3 = \Delta H^\circ_3 - T\Delta S^\circ_3 = -15,35 \text{ kJ mol}^{-1}$$

0,5 punt

$$\text{Omdat } \Delta G^\circ_3 = -RT \ln K_{C3} \text{ is } K_{C3} = e^{\frac{15,35}{RT}} = 4,90 \cdot 10^2$$

1 punt

andere oplossing:

$$\Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_1 = -44,05 - (-28,74) = -15,31 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ dus } K = 4,82 \cdot 10^2$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T = (-3700 - (-15311))/298 = 38,96 \text{ J K}^{-1}$$



### OPGAVE 8

- i) Reactie(s) aan de anode: *1 punt*  
 $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}$   
 Reactie(s) aan de kathode:  
 $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2$  Twee reacties treden tegelijkertijd aan de kathode op *2 punten*  
 $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Cu}$
- ii) aantal mol  $\text{H}_2$ :  $8,9230 \cdot 10^{-6}$  *1 punt*  
 $\rho V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} RT$   
 $n_{\text{H}_2} = \frac{10132,5 \times 2,0000 \cdot 10^{-6}}{8,314510 \cdot 273,15} = 8,9230 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$   
 aantal mol Cu:  $1,4412 \cdot 10^{-6}$  *3 punten ( zie onderverdeling)*  
 lading nodig voor  $8,9230 \cdot 10^{-6} \text{ mol H}_2$   
 $Q_{\text{H}} = 2 \times 8,9230 \cdot 10^{-6} \times N_{\text{A}} \times 1,60218 \cdot 10^{-19} = 1,7219 \text{ C}$  *1 punt*  
 beschikbare lading voor afzetting Cu  
 $Q_{\text{Cu}} = 2,0000 - Q_{\text{H}} = 2,0000 - 1,7219 = 0,2781 \text{ C}$  *1 punt*  
 aantal mol Cu (vereist 2e equivalenten) =  $0,2781 \text{ C} / 2 F = 1,4412 \cdot 10^{-6}$  *1 punt*
- iii) aantal monolagen Cu: 668 *(8 punten; zie onderverdeling)*  
 berekening oppervlakte Pt atomen in het (100) vlak  
 oppervlakte van de basiseenheid:  
 $A_{\text{u}} = (a_{\text{Pt}})^2 = (3,9236 \cdot 10^{-8})^2 = 1,5395 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  *1 punt*  
 aantal atomen per basis (100)eenheid:  $n_{\text{u}} = 2$  *1 punt*  
 oppervlakteconcentratie van de atomen:  $\sigma_{\text{Pt}(100)} = n_{\text{u}} / A_{\text{u}} = 1,2991 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  *1 punt*  
 bij epitaxiale groei is het aantal Cu atomen gelijk aan het aantal Pt atomen  
 $\sigma_{\text{Cu}(100)} = \sigma_{\text{Pt}(100)} = 1,2991 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  *1 punt*  
 benodigde lading voor de vorming van een monolaag (ML) Cu  
 $q_{\text{ML}} = 2 \times e \times 1,2991 \cdot 10^{15} = 4,1628 \cdot 10^{-4} \text{ C}$  *2 punten*  
 het aantal monolagen is gelijk aan de lading/lading per monolaag  
 $0,2781 / 4,1628 \cdot 10^{-4} = 668,1 = 668$  *2 punten*
- Alternatieve methode:  
 oppervlakteconcentratie van de atomen en de epitaxiale behoefte (zoals boven) *4 punten*  
 Men kan ook het aantal Cu atomen berekenen ( $1,4412 \cdot 10^{-6} \cdot N_{\text{A}} = 8,6802 \cdot 10^{17}$ ) in het aantal mol geproduceerd Cu en dit aantal delen door het aantal atomen ( $1,2991 \cdot 10^{15}$ ) aan het blootgestelde Pt oppervlak. Dit levert ook 668 monolagen. *4 punten*



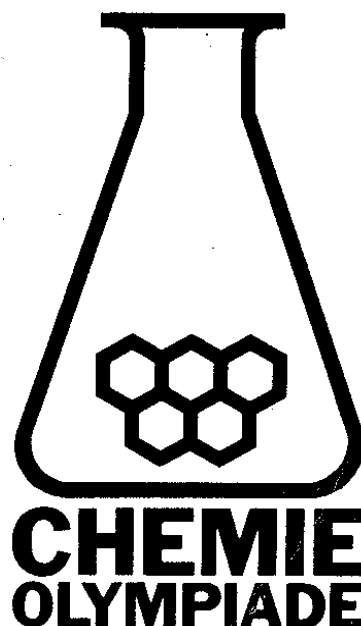
29th International Chemistry Olympiad

29e Olympiade Internationale de la Chimie

**OPGAVEN PRACTICUMTOETS**  
29e Internationale Chemie Olympiade

Montreal, Canada

dinsdag 15 juli 1997



**WAARSCHUWING:** Je moet ten alle 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 vijf strafpunten op. Een derde waarschuwing betekent verwijdering uit het laboratorium. Verwijdering uit het laboratorium betekent een score van nul punten voor de gehele practicumtoets.

- Lees de tekst van elk experiment a.u.b. zorgvuldig door en let op de lay-out van de antwoordbladen voordat je met het experimentele werk begint.
- Schrijf je naam, landcode en nummer (aangegeven op je werkplaats) rechts bovenaan op elk antwoordblad.
- Je mag pas beginnen na het STARTsein.
- De toets duurt maximaal 5 klokuren, inclusief de tijd die nodig is voor het invullen van de antwoordbladen. Je moet stoppen en de ingevulde antwoordbladen aan de zaalassistent afgeven onmiddellijk na het STOPsein. Drie minuten te laat inleveren betekent dat het practicumonderdeel niet beoordeeld zal worden. Het levert dan nul punten op.
- Alle antwoorden moeten op het antwoordblad gegeven worden binnen de daarvoor bestemde ruimte. Alleen antwoorden op de goede plaatsen worden nagekeken. Schrijf NIET op de achterkant van een antwoordblad. Als je meer papier nodig hebt voor je uitwerking of een nieuw antwoordformulier, moet je dat vragen aan de zaalassistent.
- Gebruik alleen de pen en het rekenapparaat die aan je verstrekt zijn of je eigen niet-programmeerbare rekenapparaat.
- Gebruik gedeïoniseerd water, behalve voor koeling.
- Gebruik de juiste afvalcontainers voor restchemicaliën en ander restmateriaal.
- Het aantal significante cijfers in numerieke antwoorden moet in overeenstemming zijn met de experimentele fout. Als je niet in staat bent je berekeningen juist uit te voeren, levert dit strafpunten, zelfs bij een perfect uitgevoerd experiment.
- Deze toets bestaat in totaal uit 7 pagina's.

# Practicumopgave 1 (16 punten)

Bepaling van  $Mg^{2+}$  en  $Ca^{2+}$  in mineraalwater

- Het oplosbaarheidsproduct  $K_S$  van calciumoxalaat is  $2,3 \cdot 10^{-9}$  en  $K_S$  van magnesiumoxalaat is  $8,6 \cdot 10^{-5}$ .
- In een oplossing die gebufferd is op pH 10 is de indicator Calmagiet roze als hij bindt aan  $Mg^{2+}$  en blauw als er geen magnesiumionen beschikbaar zijn. Calciumionen worden niet gebonden aan Calmagiet.
- EDTA bindt aan  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  zelfs in aanwezigheid van Calmagiet. De stoechiometrie van het EDTA–metaalcomplex zowel met  $Mg^{2+}$  als  $Ca^{2+}$  is 1 : 1.
- Molaire massa's:  $M_{Ca} = 40,08 \text{ g mol}^{-1}$   $M_{Mg} = 24,31 \text{ g mol}^{-1}$

## Beschikbare chemicaliën

500 mL mineraalwater	(etiket: BOTTLED WATER)
bufferoplossing (pH 10)	(etiket: Buffer pH 10)
Calmagiet indicator	(etiket: Calmagite)
verzadigde ammoniumoxalaatoplossing	(in een voorraadburet)
ethaandiaminetetraazijnzuur(aq)	(etiket: EDTA)
* gestelde $Mg^{2+}$ oplossing	(etiket: $Mg^{2+}$ Standard)
gedestilleerd water	(etiket: DISTILLED WATER)

\*928 mg  $Mg^{2+}$ /L oplossing =  $0,0382 \text{ mol L}^{-1} Mg^{2+}$

## Werkwijze

### A. Neerslaan van calciumionen

Ga uit van 25,00 mL mineraalwater. Sla de calciumionen neer door nauwkeurige toevoeging van ongeveer 0,50 mL verzadigde ammoniumoxalaatoplossing (uit de voorraadbureten die in de labzaal staan). Zorg voor een goede menging door voorzichtig omzwenken. Laat minstens 45 minuten staan om calcium volledig neer te slaan.

Je hebt dit calciumvrije mineraalwater nodig bij bepaling D.

### B. Stellen van de EDTA oplossing

Verdun 5,00 mL gestelde magnesiumoplossing tot 100,0 mL. Voeg aan 5,00 mL verdunde magnesiumoplossing 40 mL gedestilleerd water, 5 mL buffer pH 10 en wat Calmagiet–indicator toe. Titreer dit mengsel met EDTA oplossing tot eindpunt helderblauw. Doe de bepaling zoals gebruikelijk in triplo.

## Practicumopgave 1 (vervolg)

### C. Titratie van $\text{Mg}^{2+}$ en $\text{Ca}^{2+}$

Voeg aan 5,00 mL mineraalwater 40 mL gedestilleerd water, 5 mL buffer pH 10 en wat Calmagiet-indicator toe. Titreer dit mengsel met EDTA oplossing tot eindpunt helderblauw. Doe de bepaling in triplo.

### D. Titratie van $\text{Mg}^{2+}$

Voeg aan 5,00 mL calciumvrij mineraalwater zoals bereid bij A. 40 mL gedestilleerd water, 5 mL buffer pH 10 en wat Calmagietindicator toe. Titreer dit mengsel met EDTA oplossing tot eindpunt helderblauw. Doe de bepaling in triplo.

Een klein beetje calciumoxalaat stoort de bepaling niet.

### **Berekeningen**

Bereken de concentratie van  $\text{Mg}^{2+}$  in het mineraalwater in  $\text{mg L}^{-1}$ .

Bereken de concentratie van  $\text{Ca}^{2+}$  in het mineraalwater in  $\text{mg L}^{-1}$ .

# Practicumtoets 2

(12 punten)

## Organische Kwalitatieve Analyse

Je hebt zes flesjes met zes verschillende organische stoffen. Identificeer de inhoud van elk flesje met behulp van de beschikbare reagentia. Maak een keuze uit de acht mogelijke stoffen uit onderstaande lijst.

De meeste stoffen hebben een sterke geur. Sluit elk flesje na gebruik meteen weer. Alle organische afval moet in de fles met etiket "ORGANIC WASTE" gedaan worden. Ook het gebruikte lakmoespapier gaat in deze fles. Sluit de afvalfles meteen na gebruik.

### Beschikbare Chemicaliën

lakmoespapier, rood en blauw

cerium(IV)ammoniumnitraat(aq) (etiket: CERIC AMMONIUM NITRATE)

dichromaat-zwavelzuur(aq) (etiket: CHROMIC-SULFURIC ACID)

2,4-dinitrofenylhydrazine(aq) (etiket: 2,4-DNPH)

0,2%  $\text{KMnO}_4$ (aq) (etiket: 0.2%  $\text{KMnO}_4$ )

aceton (2-propanon) (etiket: ACETONE)

### **Mogelijke onbekenden\***

2-butanon

1-deceen

2,3-dimethyl-2,3-butaandiamine

hexaan

3-methyl-1-butanol

2-methyl-2-butanol

nonanal

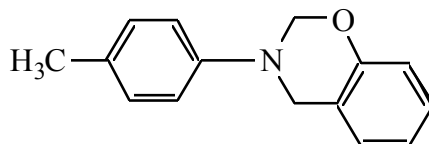
propaanzuur

\*Sommige onbekende organische stoffen zitten als waterige oplossing in de flesjes.  
Dit maakt voor de bepaling niets uit.

# Practicumopgave 3

(12 punten)

## SYNTHESE VAN HET GESUBSTITUEERDE DIHYDRO-1,3-BENZOXAZINE (C)



C

### Inleiding

Benzoxazines zijn al lang bekend als bruikbare biologisch actieve verbindingen. Een zo'n verbinding (C) moet volgens een drie-stapssynthese die hieronder staat gemaakt worden. Alle product dat in stap I verkregen wordt moet gebruikt worden in stap II en zo moet alle product van stap II gebruikt worden in stap III. Je krijgt punten voor zowel de opbrengst als de zuiverheid van het eindproduct.

### Beschikbare Chemicaliën

2,5 mL oplossing in ethanol van 0,22 g 1-amino-4-methylbenzeen. Dit zit in een 5 mL reactievaatje. (etiket: i)

0,25 g 2-hydroxybenzaldehyd (etiket: ii)

0,1 g natriumboorhydride (etiket: iii)

0,042 g paraformaldehyd (etiket: iv)

verdunde alcoholische KOH in een reageerbuis (50 mg KOH opgelost in 10 mL ethanol) (etiket: v)

wasfles met absolute ethanol (etiket: ETHANOL)

IJs is op de labzaal aanwezig.

### **Molaire massa's**

$M_H = 1,008 \text{ g mol}^{-1}$

$M_C = 12,011 \text{ g mol}^{-1}$

$M_N = 14,007 \text{ g mol}^{-1}$

$M_O = 15,999 \text{ g mol}^{-1}$

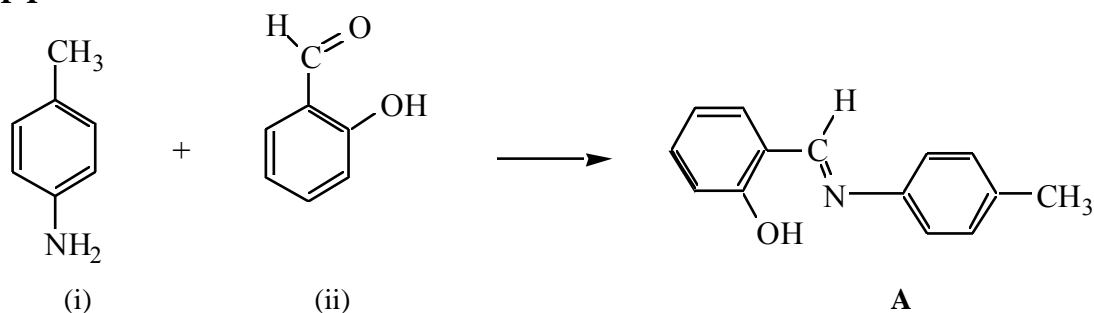
$M_{Na} = 22,990 \text{ g mol}^{-1}$

$M_B = 10,811 \text{ g mol}^{-1}$

## Practicumopgave 3 (vervolg)

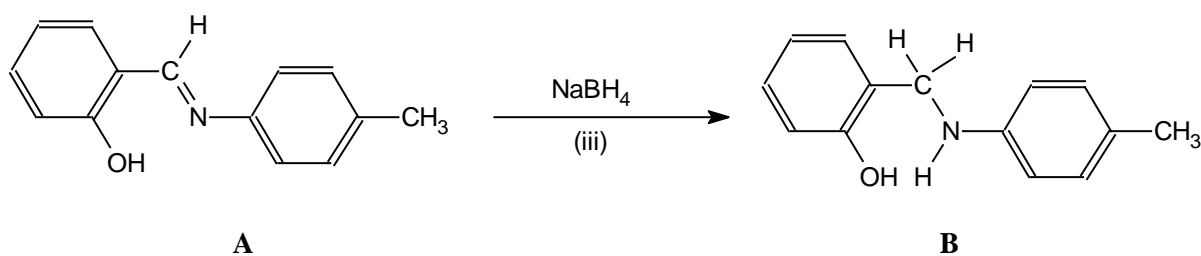
### Werkwijze

#### STAP I



1. Doe de microervlo in het 5 mL reactievatje met oplossing (i) en roer.
2. Voeg het 2-hydroxybenzaldehyd van vaatje (ii) druppelsgewijs toe aan de oplossing in vaatje (i) onder roeren. Na korte tijd slaat een gele vaste stof neer. Dit is het tussenproduct **A**.
3. Zuig de gele vaste stof (**A**) onder vacuüm af en was voorzichtig met koude ethanol.

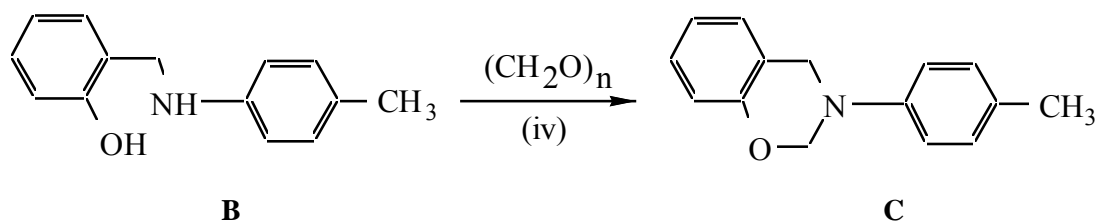
#### STAP II



1. Voeg het onzuivere tussenproduct **A** uit stap I toe aan ongeveer 1.5 mL ethanol in het 5 mL reactievatje
2. Zet het reactievatje in ijs/water en voeg onder krachtig roeren met de spatel voorzichtig kleine porties natriumborhydride (iii) toe. Doe dit in een tijdsbestek van ongeveer 5 minuten tot de heldergele kleur verdwijnt. Bij deze reactie komt gas vrij. Een witte vaste stof wordt snel gevormd.  
Let op: Je hebt meer natriumborhydride gekregen dan voor deze reactie nodig is.
3. Zuig het tussenproduct **B** onder vacuüm af, was het met ijskoude ethanol en laat de vaste stof ongeveer 5 minuten aan de lucht drogen.

## Practicumopgave 3 (vervolg)

### STAP III

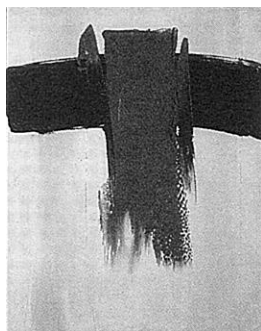


1. Los al het paraformaldehyd (iv) op in ongeveer 2,5 mL alcoholische kaliumhydroxideoplossing (v). Gebruik een 5 mL vaatje. Roer totdat alle vaste stof is opgelost.
2. Voeg alle product **B** van stap II toe aan het vaatje. Roer en reflux het mengsel zacht gedurende ongeveer 15 minuten. Je moet dan een heldere oplossing krijgen.
3. Concentreer de oplossing door voorzichtig wat van de alcohol weg te koken. Als je ongeveer 1 mL in het vaatje over hebt, laat je de oplossing afkoelen. Het product **C** kristalliseert uit.
4. Zuig het onzuivere product **C** af onder vacuüm en laat de kristallen aan de lucht drogen.
5. Kristalliseer het onzuivere product om uit ethanol. Droog de kristallen 15 minuten aan de lucht.
6. Bepaal het smeltpunt\* en daarna de massa van het eindproduct.
7. Breng al je verkregen product over in het vaatje met het etiket: “PRODUCT C” en lever het in bij de zaalassistent voor de beoordeling.

\* Noot: een smeltpunt wordt altijd opgegeven als een traject: vanaf de temperatuur waarbij de kristallen beginnen te smelten tot de temperatuur waarbij het laatste kristal gesmolten is. Het smeltpuntapparaat moet afgekoeld zijn tot ongeveer 50 graden voordat je de bepaling uitvoert. De zaalassistenten controleren zowel het door jou opgegeven smeltpunt als de massa van product **C**.

\* Let op: Wacht niet met de bepaling van smeltpunt en massa tot het einde van het practicum.



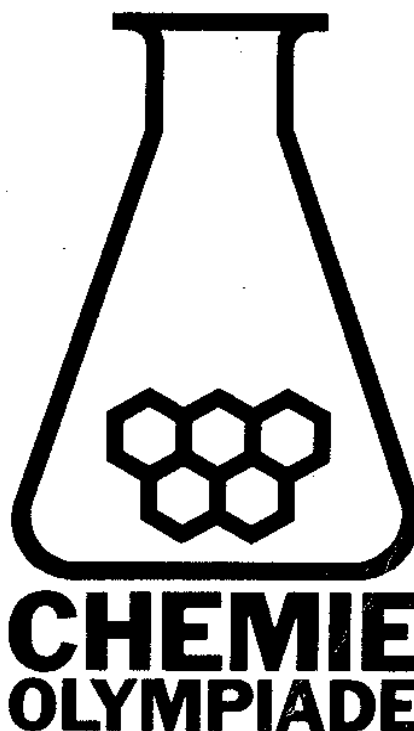


29th International Chemistry Olympiad

29e Olympiade Internationale de la Chimie

## Practicumtoets

Montreal, dinsdag, 15 juli  
1997



**\*\*\*ANTWOORDBLAD \*\*\***

Als je een van je stoffen verspilt of verontreinigt, kan je nieuwe stof vragen.

Elke levering kost je een punt.

- Er zijn in totaal 5 antwoordbladen.

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

## Antwoordblad bij practicumopgave 1

### A. Neerslaan van calciumionen:

Volume mineraalwater: \_\_\_\_\_

Volume ammoniumoxalaat: \_\_\_\_\_

### B. Stellen van de EDTA oplossing

Concentratie van VERDUNDE magnesiumoplossing: \_\_\_\_\_

*Titratie met EDTA*

Volume van de verdunde magnesiumoplossing:

eindstand buret:

beginstand buret:

Volume EDTA:

### C. Titratie van $Mg^{2+}$ and $Ca^{2+}$

Volume van het mineraalwater

*Titratie met EDTA*

eindstand buret:

beginstand buret:

Volume EDTA:

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

## Antwoordblad bij practicumopgave 1

### D. Titratie van $\text{Mg}^{2+}$

Volume calciumvrij mineraalwater

*Titratie met EDTA*

eindstand buret:

beginstand buret:

Volume EDTA:

### Berekeningen

concentratie van  $\text{Mg}^{2+}$  in het mineraalwater is: \_\_\_\_\_  $\text{mg L}^{-1}$

concentratie van  $\text{Ca}^{2+}$  in het mineraalwater is: \_\_\_\_\_  $\text{mg L}^{-1}$

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

## Antwoordblad bij practicumopgave 2

**Omcirkel de kleur die de etiketten van je flesjes hebben:**

BLAUW

ROOD

WIT

GEEL

<b>flesnummer</b>	<b>inhoud</b>
	2-butanon
	1-deceen
	2,3-dimethylbutaan-2,3-diamine
	hexaan
	3-methyl-1-butanol
	2-methyl-2-butanol
	nonanal
	propaanzuur

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

## Antwoordblad bij practicumopgave 3

Nummer van het vaatje met product C: \_\_\_\_\_

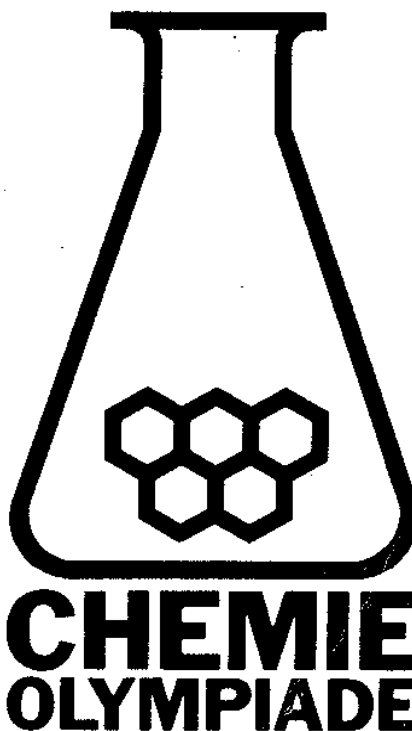
	<b>Studentwaarden</b>	<b>Zaalassistentwaarden</b>
Product C massa (g)		
Product C smeltpunt ( °C)		



29th International Chemistry Olympiad

29e Olympiade Internationale de la Chimie

**Practicumtoets**  
Montreal, dinsdag, 15 juli  
1997



**\*\*\*ANTWOORDBLAD\*\*\***

**&**

**\*\*\*SCORINGSVOORSCHRIFT\*\*\***

Als je een van je stoffen verspilt of verontreinigt, kun je nieuwe stof  
vragen.

Elke levering kost je een punt.

- Totaal 6 pagina's.

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

## Antwoordblad bij practicumopgave 1

### A. Neerslaan van calciumionen:

Volume mineraalwater: 25,00 mL

Volume ammoniumoxalaat: 0,50 mL

### B. Stellen van de EDTA oplossing

(oorspronkelijke  $Mg^{2+}$  concentratie =  $0,928 \text{ mg/mL} = 3,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ )

Concentratie van VERDUNDE magnesiumoplossing:  $0,928 \cdot 5,00 / 100,0 = 0,0464 \text{ mg/mL}$   
 $3,82 \cdot 10^{-2} \cdot 5,00 / 100,0 = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

#### Titratie met EDTA

Volume van de verdunde magnesiumoplossing:

	5,00 mL	5,00 mL	5,00 mL
eindstand buret:	23,50	47,00	23,00
beginstand buret:	00,00	23,75	00,00
volume EDTA:	23,50	23,25	23,00

gemiddeld volume van alle drie titraties van de Mg oplossing is 23,25 mL

### C. Titratie van $Mg^{2+}$ and $Ca^{2+}$

Volume van het mineraalwater

#### Titratie met EDTA

	5,00 mL	5,00 mL	5,00 mL
eindstand buret:	46,80	26,10	43,80
beginstand buret:	23,00	00,00	20,20
volume EDTA:	23,80	26,10	23,60

Met weglating van de middelste titratie is het gemiddelde volume van de Mg oplossing 23,70 mL

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

## Antwoordblad bij practicumopgave 1

### D. Titratie van $Mg^{2+}$

Volume calciumvrij mineraalwater

*Titratie met EDTA*

5,00 mL

eindstand buret: 11,00

beginstand buret: 00,00

Volume EDTA: 11,00

#### Berekeningen

5 punten

$$\frac{25,50 \cdot 11,00 \cdot 0,0464 \cdot 5,00 \cdot 1000}{25,00 \cdot 5,00 \cdot 23,25 \cdot 1} = 22,4 \frac{\text{mg}}{\text{L}} Mg^{2+}$$

*1 punt voor juiste berekening met uitzondering van de correctiefactor*

*1 extra punt voor het toepassen van de correctiefactor (meestal 25,50/25,00) hier en indien nodig bij de  $Ca^{2+}$*

*berekening*

$$\left[ \frac{23,70}{5,00} - \frac{25,50 \cdot 11,00}{25,00 \cdot 5,00} \right] \cdot \frac{0,0464 \cdot 40,08 \cdot 5,00 \cdot 1000}{24,31 \cdot 23,25 \cdot 1} = 41,1 \frac{\text{mg}}{\text{L}} Ca^{2+}$$

*1 punt voor een juiste berekening met uitzondering van de correctiefactor*

*1 punt voor de omrekening van de molaire massa's (40,08/24,31)*

Strafpunten inzake techniek

*Bij onjuist aantal significante cijfers in het eindantwoord (3 is juist):*

–1 punt

*indien alleen de buret op minder dan twee decimalen is afgelezen:*

–0,5 punt

*bij verkeerd middelen van de titraties:*

–1 punt

*(opmerking: geen strafpunt voor enkelvoudige titraties)*

concentratie van  $Mg^{2+}$  in het mineraalwater is: 22,4

$\text{mg L}^{-1}$  6 puntsschaal

concentratie van  $Ca^{2+}$  in het mineraalwater is: 41,1

$\text{mg L}^{-1}$  5 puntsschaal



## Puntenverdeling bij practicumopdracht 1

Dit experiment is maximaal 16 punten waard.

### Berekeningen (4 punten)

zoals aangegeven op de vorige pagina

### Nauwkeurigheid (12 punten)

Om bij studenten die rekenfouten maken dubbel straffen te voorkomen, zullen we de  $Mg^{2+}$  en  $Ca^{2+}$  waarden herberekenen gebaseerd op de verkregen titratiewaarden. Aan deze herberekende waarden worden punten toegekend volgens onderstaande tabel

$Mg^{2+}$	22,9 mg/L	$Ca^{2+}$	39,1 mg/L
$\pm 0,5$ mg/L	6	$\pm 1,0$ mg/L	5
$\pm 1,0$	5	$\pm 2,0$	4
$\pm 1,5$	4	$\pm 3,0$	3
$\pm 2,0$	3	$\pm 4,0$	2
$\pm 2,5$	2	$\pm 5,0$	1
$\pm 3,0$	1	$> 5,0$	0
$> 3,0$	0		

De nauwkeurigheid van de  $Mg^{2+}$  waarde hangt af van de nauwkeurigheid van delen A, B en D. De nauwkeurigheid van de  $Ca^{2+}$  waarde hangt af van de nauwkeurigheid van delen A–D. Een slechte titratie in deel C leidt dus alleen voor de  $Ca^{2+}$  waarde tot slechte resultaten, maar een slechte titratie in deel D levert slechte  $Ca^{2+}$  en  $Mg^{2+}$  waarden op ongeacht de uitvoering van deel C. Om hiervoor te compenseren zijn de  $Ca^{2+}$  resultaten minder punten waard en hebben ze een grotere foutenmarge dan de  $Mg^{2+}$  resultaten.

Nauwkeurigheid van de titratiewaarde in deel B.

Als het vermelde volume binnen 0,10 mL van de juiste waarde ligt: + 1  
0,20 mL + 0,5

Merk op dat er in het lab twee verschillende EDTA concentraties gebruikt zijn. Studenten met codering XX–1 en XX–3 hebben portie 1 gebruikt en studenten met XX–2 en XX–4 portie 2, uitgezonderd studenten CU–1, Be–3 en Ve–3 (deze hebben portie 2)

portie 1: 23,05 mL

portie 2: 23,45 mL

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

## Antwoordblad bij practicumopgave 2

**Omcirkel de kleur die de etiketten van je flesjes hebben:**

BLAUW      ROOD      WIT      GEEL

**De flesjes zijn gecodeerd met het laatste cijfer van elk getal.**

**De getallen 12, 22 en 32 hebben dus de code 2.**

flesnummer/code				inhoud
blauw	rood	wit	geel	
6	6	6	6	2-butanon
3	3	3	3	1-deceen
4	4	4	4	2,3-dimethylbutaan-2,3-diamine
				hexaan
1	1	1	1	3-methyl-1-butanol
				2-methyl-2-butanol
2	2	2	2	nonanal
5	5	5	5	propaanzuur

*2 punten voor elke juiste vermelding met in totaal 12 punten*

*bij dubbele vermelding van hetzelfde flesnummer, vervallen de bijbehorende punten*

Naam \_\_\_\_\_

Persoonlijke Code \_\_\_\_\_

Landcode \_\_\_\_\_

## Antwoordblad bij practicumopgave 3

Nummer van het vaatje met product C: \_\_\_\_\_

Product C	Studentwaarden	Zaassistentwaarden
massa (g)		
smeltpunt ( °C)		

### Scoringsvoorschrift:

- Het ingeleverde monster moet een smeltpunt hebben in het bereik 76–86 °C en een minimale opbrengst van 20 mg.  
Als aan een van deze voorwaarden niet is voldaan, krijgt de student 1 punt (uit 12) voor een redelijke poging. Dan worden verder geen punten toegekend.  
Veel voorkomende fouten zijn het inleveren van het product uit stap I dat smelt bij 95–96 °C of uit stap II (125–126 °C) of het niet verwijderen van de overmaat paraformaldehyd (hetgeen een smeltpunt oplevert in de lage 70's)
- reproduceerbaarheid:** *2 punten*  
Een punt wordt gegeven als er een overeenstemming is binnen 2 °C tussen het door de student opgegeven smeltpunt en dat van de zaassistent gemeten na droging overnacht. Een punt wordt gegeven als er een overeenstemming is binnen 10 mg van de door de student opgegeven massa en die van de zaassistent na droging overnacht.
- Opbrengst en zuiverheid:** *10 punten*
  - Als het monster aan beide eisen voldoet wordt het aantal punten toegekend volgens onderstaande tabel. 91 mg product met een smeltraject van 82–83 °C levert dus 7,5 punten op.
  - Het midden van het smeltraject bepaalt de plaats in de tabel: een monster met een smeltraject van 80,6–82,2 °C hoort dus op de plaats 80–82 °C.
  - Punten worden toegekend voor brede smeltrajecten. Er zijn geen strafpunten als het traject gelijk is aan, of kleiner dan twee graden (afgerond op hele waarden). Zo zijn er voor het boven gegeven smeltraject van 1,6 graden geen strafpunten. Als het traject 76–81 °C zou zijn, wordt dit resultaat beoordeeld als het traject 78–80 °C met 1,5 strafpunt (0,5 strafpunt voor elke graad boven het twee-gradentraject)

opbrengst	84–86 °C	82–84 °C	80–82 °C	78–80 °C	76–78 °C
> 120 mg	10	9	8	7	6
110–119	9,5	8,5	7,5	6,5	5,5
100–109	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0
90–99	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5
80–89	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0
70–79	7,5	6,5	5,5	4,5	3,5
60–69	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0
50–59	6,5	5,5	4,5	3,5	2,5
40–49	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0
30–39	5,5	4,5	3,5	2,5	1,5
20–29	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0
< 20	4,5	3,5	2,5	1,5	–

De internationale jury heeft de gearceerde aanvulling goedgekeurd. Er moet dan wel voldoende monster geweest zijn voor een smeltpuntbepaling.