

## Theorieopgaven Nationale Chemieolympiade 26-6-80

Deze eindronde bestaat uit 22 vragen verdeeld over 4 opgaven.

Waardering van de opgaven:

- opgave 1 22 punten
- 2 18 punten
- 3 25 punten
- 4 10 punten

totaal theorie: 75 punten; beschikbare tijd : 4 klokuren.

Voor de praktijk waren ook 4 klokuren beschikbaar, waarin 3 opdrachten moesten worden uitgevoerd, A, B en C. Waardering respectievelijk 27, 18 en 18 punten. Daarenboven waren er per opgave 4 bonuspunten te verdienen voor de wijze waarop het praktisch werk werd uitgevoerd. Totaal praktijk derhalve: 75 punten.

Het eindresultaat werd bepaald door 60% van het theoriecijfer op te tellen bij 40% van het praktijkcijfer.

### Opgave 1 Kwantitatieve analyse van een legering

Van een metaal legering, die uit de metalen Cu, Zn, Sn, Pb en Fe bestaat, wordt 1,0000 g volgens onderstaand voorschrift kwantitatief geanalyseerd.

1. De legering wordt in halfgeconcentreerd  $\text{HNO}_3$  opgelost, een paar maal met  $\text{HNO}_3$  ingedampt, in water opgenomen en op het waterbad verhit. Daarbij ontstaat een wit neerslag, dat na drogen en uitgloeien 35,80 mg weegt.

2. Het filtraat wordt ingedampt en meermalen afgerookt met HCl, daarna in 7 molair zoutzuur opgelost: de vier resterende metaalionsoorten gaan dan over in de complexvorm  $(\text{MeCl}_4)^{2-}$ . Afhankelijk van de HCl-concentratie hechten de complexen verschillend aan een anionwisselaar. Bij 7 M HCl: Pb-complex loopt door, de andere hechten

2 M HCl: Cu- en Fe-complex lopen

$\text{H}_2\text{O}$  (zonder zuur): Zn-complex loopt door.

3. De Pb-fractie wordt met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ingedampt en het sulfaat wordt in verdund  $\text{HNO}_3$  opgenomen. Deze oplossing wordt bij 2 V geëlektrolyseerd tussen Pt-elektroden, waarbij het lood zich als waterig lood(IV)oxide op de anode afzet. Dit neerslag wordt met een oplossing van  $\text{HNO}_3$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  opgelost. Na vernietiging van de overmaat  $\text{H}_2\text{O}_2$  wordt de loodoplossing met 0,0105 M EDTA op murexide als indicator getitreerd: 9,20 mL verbruikt.

4. De Cu-Fe-fractie wordt tot ca. 6 M HCl ingedampt (een azeotropisch HCl- $\text{H}_2\text{O}$ -mengsel, dat ook wel constant kokend zoutzuur wordt genoemd). Het ijzerchlorocomplex wordt met 3-methyl-2-pentanon/pentylacetaatmengsel geëxtraheerd en vervolgens met water uit de organische laag geëxtraheerd. De eindbepaling volgt met EDTA als boven, maar nu met sulfosalicylzuur als indicator. Verbruik 0,40 mL.

5. De zoutzure waterige Cu-oplossing wordt volledig ingedampt, met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  meerdere malen afgerookt, in water opgelost, tot 250 mL aangevuld. Daarvan worden 25 mL gepipetteerd en het koper jodometrisch bepaald: toevoegen van KI-oplossing en titreren met 0,1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing geeft een verbruik van 12,59 mL.

6. Het waterige Zn-eluaat uit de ionenwisselaar wordt tot 250 mL ingedampt. 25 mL worden met EDTA op eriochroomzwart-T getitreerd: verbruik 22,05 mL.

Gegeven zijn de atoommassa's van: Cu = 63,5; Pb = 207; Zn = 65; Fe = 56; Sn = 118

- 1 In welke oxidatietrap zijn de metalen na het oplossen in  $\text{HNO}_3$  aanwezig?
- 2 Hoe luidt de formule van het witte neerslag vóór en ná het gloeien bij 1?
- 3 Wat beoogt men met het 'afroken'?
- 4 Geef de formules en officiële namen van de metaal-chlorocomplexen.

- 5 Wat is een anionenwisselaar?
- 6 Waarom moet zoutzure Pb-oplossing van 2. omgezet worden in loodnitraat alvorens te elektrolyseren?
- 7 Hoe reageren de metaalionen met EDTA? Geef de structuurformule van EDTA en de reactievergelijking.
- 8 Geef de elektronenreactie voor de reactie van  $\text{Pb}^{2+}$  aan de elektrode.
- 9 Hoe werken  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{HNO}_3$  bij het oplossen van het waterige lood(IV)oxide van de anodereactievergelijking?
- 10 Bereken de procentuele samenstelling van de legering. Hoe heet deze legering?

## Opgave 2 Synthese organische verbinding (via malonestersynthese)

Voor de synthese van een organische verbinding A met de brutoformule  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  worden de volgende chemicaliën gebruikt:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , Na,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  en de diethylester van propaandizuur (malonzuur). Bovendien staan NaOH en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ter beschikking.

De synthese van A is een meerstapssynthese. Bij de synthese ontstaat A in de vorm van 2 stereoisomeren, die gescheiden moeten worden. Daartoe staan alle isomeren van pentanol ter beschikking.

- 11 Geef de structuurformule van malonzuurdiethylester.
- 12 Geef de reactiestappen, die tot de synthese van A leiden.
- 13 Volgens welke reactiemechanismen verlopen de in 12 genoemde stappen?
- 14 Geef de reactievergelijking die de 2 stereomeren van A kunnen scheiden.
- 15 In welke onderlinge relatie staan de 4 bij 14 verkregen verbindingen?

## Opgave 3 Organische analyse en reactiesnelheden.

Van een organische verbinding A is de elementanalyse als volgt uitgevallen:

C	H	Cl
37,24 %	7,81 %	rest %

de molecuulmassa is 64,51 u.

In een nucleofiele reactie wordt het chloor gesubstitueerd, waarbij de verbinding B gevormd wordt.

B is zeer vluchtig en valt bij verhitten boven 50000 uiteen in de twee stoffen C en D: C addeert broom gemakkelijk en D lost goed in water op tot een basische oplossing.

Het uiteenvallen van B in C en D wordt onderzocht. Het verloop van deze reactie wordt in de tijd gevolgd door het meten van de drukverandering, die bij deze reactie ontstaat. De volgende resultaten worden gevonden:

tijd (minuten)	druk $p$ (in $\text{kN/m}^2$ )		
	bij 500°C	bij 520°C	bij 540°C
0	7,33	7,33	7,33
2	8,53	9,67	11,2
6	10,5	12,3	13,9
10	11,9	13,6	

- 16 Welke verbindingen zijn A, B, C en D?
- 17 Van welke orde is de reactie volgens welke B uiteenvalt in C en D geven de meetresultaten een bewijs hiervoor? Leg uit!
- 18 Hoe groot zijn de reactiesnelheidsconstanten  $k$  van deze reacties bij verschillende temperaturen?

Zet de natuurlijke logaritme van de hoeveelheid B (ln B) vertikaal uit tegen de tijd horizontaal en bepaal de drie  $k$ 's ook grafisch.

- 19 Bepaal de activeringsenergie van de reactie met behulp van de Arrheniusvergelijking, op grond van de temperatuurafhankelijkheid van de reactiesnelheidsconstanten.
- 20 Volgens welke mechanisme verloopt de substitutie van chloor in verbinding A: geef de reactievergelijking ter verduidelijking in structuurformules,

Extra gegevens:

vergelijking    0° orde reactie:  $\frac{dx}{dt} = k$

1° orde reactie:  $\frac{dx}{dt} = k \cdot x$

Arrheniusvergelijking:  $k = A \cdot e^{-E_{\text{act}}/RT}$

#### ■ Opgave 4    Ouderdomsbepaling en vervalreeks radioactief mineraal.

Uit eleviet, een pekblende mineraal dat 82 massa%  $\text{U}_3\text{O}_8$  bevat, kan het bij het radioactieve verval gevormde en in het mineraal ingesloten helium door verhitting worden verdreven.

Daarbij ontstaat bij 573 K (300°C) uit 1,000 kg eleviet 16,79 liter helium bij atm. druk.

${}^{238}_{92}\text{U}$  vervalt met een halfwaardetijd van  $4,5 \cdot 10^9$  jaar volgens onderstaande stappen:

$\alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha, \alpha, \alpha, \alpha, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha,$

- 21 Geef de vervalreeks van uranium met atoomnummers en massagetallen weer
- 22 Bereken de ouderdom van het mineraal.

## Praktijkopgaven chemieolympiade 27-6-80.

Er zijn drie opgaven. Voor iedere opdracht is 75 minuten beschikbaar. Totaal 4 klokuren inclusief opruimen en verslagen schrijven. Waardering: A = 27 punten; B = 18 punten; C = 18 punten

OPGAVE A. Kwalitatieve analyse.

In 6 reageerbuizen bevinden zich 6 zuivere, vaste *groene* stoffen, die in water oplosbaar zijn. Voor de identificatie daarvan staan de volgende reagentia ter beschikking:

2 M  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ; 6 M  $\text{HCl}(\text{aq})$ ; 2 M  $\text{NaOH}(\text{aq})$ ; 6%  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ ; 0,01 M  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ ; 0,1 M  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$

Gevraagd:

- 1 Geef een verslag van de uitvoering van het experiment in de vorm van een roosterschema.  
n.b. 1. Laat  $\text{H}_2\text{O}_2$  zowel in zuur als in basisch milieu reageren. 2. onderlinge reacties tussen de onbekende stoffen zijn niet nodig.

- 2 Geef de vergelijkingen van alle optredende reacties  
 3 Geef naam en formule van de inhoud van de 6 reageerbuizen.

(Ten behoeve van de lezer: de antwoorden waren:  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , kristalviolet;  $\text{CrCl}_3$ )

OPGAVE B. Bepaling van "aspirine"gehalte van een aspirientje.

Werkvoorschrift

De gegeven oplossing is verkregen door 4 tabletten 'aspirine' op te lossen in 100 mL ethanol. Aspirine is acetylsalicylzuur. Pipetteer van deze oplossing 10 mL in een erlenmeyer van 250 mL en verdun met water tot ca. 50 mL. Voeg fenolftaleïne toe als indicator en titreer tot kleuromslag met 0,1 M NaOH-oplossing. Noteer het verbruikte aantal mL NaOH-oplossing (= a mL.)

Voeg daarna nog 50 – a mL 0,1 M NaOH-oplossing toe en kook het mengsel, voorzien van enkele kookkralen en een refluxkoeler op een waterbad gedurende ca. 20 minuten. Voorkom het toetreden van  $\text{CO}_2$  door het plaatsen van een bolbuisje met KOH-pillen op de koeler.

Koel af tot kamertemperatuur, onder de waterkraan en laat uit een buret 50 mL 0,1 M HCl-oplossing toestromen. Titreer met 0,1 M NaOH-oplossing tot kleuromslag.

- 4 Geef een verslag van de uitvoering van het experiment  
 5 Geef de vergelijking van de hydrolyse van 'aspirine' = acetylsalicylzuur  
 6 Bereken het gehalte van aspirine in een aspirientje in %.  
 7 Welk verband bestaat er tussen de verbruikte a mL NaOH-oplossing van de directe titratie tijdens het eerste deel van het experiment en de verbruikte hoeveelheid NaOH-oplossing tijdens het laatste deel van het experiment? Verklaar dat m.b.v. reactievergelijkingen.

OPGAVE C. Bepaling van een geringe  $\text{Fe}^{3+}$ -concentratie.

Werkvoorschrift.

Pipetteer van een oplossing met een onbekende  $\text{Fe}^{3+}$ -concentratie 10 mL in een maatkolf (50 mL) en vul aan met 0,1 M HCl. In een schone, droge reageerbuis worden 10 mL van deze zoutzure  $\text{Fe}^{3+}$ -oplossing gepipetteerd en gemengd met 2 mL KSCN-oplossing.

Aan 10 mL 0,1 M HCl-oplossing in een reageerbuis worden 2 mL KSCN-oplossing toegevoegd. Dan laat men uit een buret zolang  $\text{Fe}^{3+}$ -standaardoplossing (ca. 10 mL zo geconcentreerd als de onbekende oplossing) toevloeien, totdat de kleur daarvan overeenkomt met de kleur van de reageerbuis met onbekende oplossing.

De toegevoegde hoeveelheid  $\text{Fe}^{3+}$ -standaardoplossing wordt genoteerd. Stel  $x_1$  mL.

Deze manier van kleurovereenstemmen wordt herhaald echter met  $10 - x$  mL 0,1 M HCl en verder als in de tweede alinea. Een andere waarde (stel  $x_2$  mL) voor de toegevoegde hoeveelheid  $\text{Fe}^{3+}$ -standaardoplossing zal nu gevonden worden.

De kleurovereenstemmingsproedure wordt herhaald telkens met  $10 - x_1$  mL 0,1 M HCl, totdat de opeenvolgende waarden van de toegevoegde standaardoplossing ( $x$  mL) niet meer dan 5% van elkaar afwijken.

- 8 Geef een verslag van de uitvoering van het experiment.
- 9 De vergelijking van de reactie van de kleurvorming.
- 10 Bereken de concentratie van de  $\text{Fe}^{3+}$ -ionen in de gegeven onbekende oplossing in mg/mL.
- 11 Waarom wordt de kleurovereenstemming uitgevoerd met  $10 - x_n$  mL zoutzuur?
- 12 Volgens welke wet wordt de lichtintensiteit bij lichtdoorgang door een gekleurde oplossing afgezwakt.
- 13 Volgens welk principe werkt de colorimeter? Volgens welk principe werkt de spectrofotometer?

## KWALITATIEVE ANALYSE niet gegeven

In een reageerbuis zit een mengsel van 2 organische zuivere stoffen. Deze zullen op grond van de verschillende oplosbaarheden in de componenten gescheiden moeten worden. Daarna moet op basis van fysische eigenschappen, zoals oplosbaarheid en smeltpunt, en op basis van chemische eigenschappen, zoals functionele groepen en verbrandingsproeven, de naam en structuurformule van beide stoffen bepaald worden.

Als hulpmiddel staan ter beschikking: het oplosbaarheidsschema, smeltpuntapparaat en smeltpuntentabel en de volgende reagentia:

diethylether (ethoxyethaan), chloroform (trichloormethaan),  $\text{NaHCO}_3$  (5 %),  $\text{NaOH}$  (5 %),  $\text{HCl}$  (5 %),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (geconc.),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ (geconc.)

ethanol, koper(draad of krullen), magnesium(lint),  $\text{Br}_2$ (aq),  $\text{KmnO}_4$ (aq),  $\text{AlCl}_3$ (droog), Na, Lucas' reagens ( $\text{ZnCl}_2/\text{HCl}$ ),  $\text{CuSO}_4$ (aq),  $\text{FeCl}_3$ (aq),  $\text{AgNO}_3$ (aq),  $\text{NH}_3$ (aq), Haines' reagens (= Fehlings' reagens), 2,4-dinitrofenylhydrazine,  $\text{NaNO}_2$ , ijs, fenoltaleïen (alcoholisch),  $\text{NaOH}$  (alcoholisch), ninhydrine(aq),  $\beta$ -naftol, resorcinol,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (aq),  $\text{I}_3^-$ -oplossing( joodjoodkali-opl.).

### GEVRAAGD

- 14 Geef een overzicht van de uitvoering van de scheiding en het onderzoek naar de functionele groepen van de beide organische stoffen van het mengsel.
- De vergelijking van iedere reactie, die tot de vaststelling van de twee stoffen leidde.
  - Naam en structuurformule van de beide stoffen.