

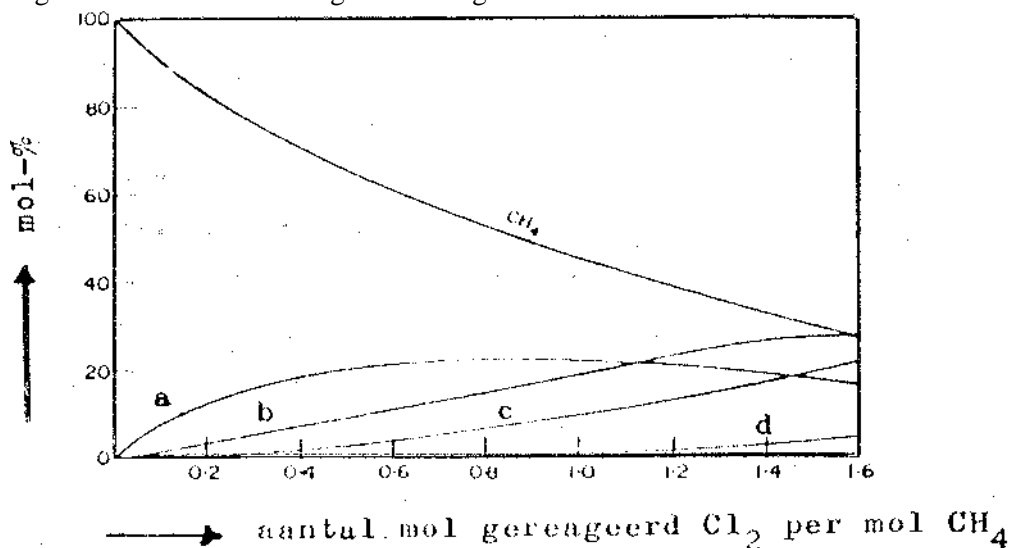
# Nationale Chemieolympiade

OPGAVEN EINDRONDE THEORIE, woensdag 16 juni 1982, 8.30–12.30 u

Deze eindronde bestaat uit 20 vragen verdeeld over 4 opgaven. De eindronde duurt maximaal 4 klokuren.

## Opgave 1

Als methaan onder invloed van licht met overmaat chloor reageert, wordt via analyses van het reactiemengsel het onderstaande diagram verkregen.



De verticale as in het diagram geeft van methaan en de vier reactieproducten die een koolstofatoom bevatten het aantal molprocenten aan. Het aantal mol methaan aan het begin van de reactie is op 100% gesteld. De horizontale as vermeldt het aantal mol Cl<sub>2</sub> dat heeft gereageerd per mol methaan. Dit is een maat voor de voortgang van de reactie.

- 1 Geef het reactiemechanisme van het chloreren van methaan tot chloormethaan.
- 2 Welke reactieproducten horen bij de curven a, b, c en d?
- 3 Verklaar dat curve a. een maximum vertoont.
- 4 Leid uit het diagram af dat chloormethaan sneller met chloor reageert dan methaan.  
Het diagram vermeldt niet de samenstelling van het reactiemengsel bij het aantal mol gereageerd Cl<sub>2</sub> groter dan 1,6.
- 5 Hoe zal de samenstelling van het reactiemengsel zijn als het aantal mol gereageerd Cl<sub>2</sub> per mol CH<sub>4</sub> 4,0 bedraagt?

## Opgave 2

Een anorganische stof A werd op de volgende wijze geïdentificeerd.

- 6 1,000 g van A werd behandeld met verdund zwavelzuur. Een nagenoeg kleurloze oplossing van het zout B en een kleurloos gas C werden verkregen.

Het gas C werd gedroogd en het volume ervan bedroeg 0,221 dm<sup>3</sup> bij temperatuur van 25°C en een druk van 96,8 kPa. De massa van het gas was 0,380 gram.

De oplossing van B werd verdund tot 100,0 cm<sup>3</sup>. Met deze nieuwe oplossing werden de volgende experimenten uitgevoerd.

- 7 Aan 10 cm<sup>3</sup> van de oplossing werd waterstofperoxide toegevoegd. De oplossing kleurde daardoor geel en toen ammonia werd toegevoegd ontstond er een bruin neerslag D. Het neerslag werd afgefilterd en opgelost in zoutzuur, waarbij een gele oplossing E ontstond. Na toevoeging van enkele druppels van een oplossing van kaliumthiocyanaat kleurde de oplossing donkerrood.
- 8 50,0 cm<sup>3</sup> van de oplossing van B werd getitreerd met een permanganaatoplossing. Voor de titratie bleek 43,15 cm<sup>3</sup> van de 0,0200 mol / dm<sup>3</sup> permanganaatoplossing nodig.
- Identificeer de stoffen A, B, C, D en E.
  - Geef de complete vergelijkingen voor alle genoemde reacties.
  - Ondersteun je conclusies met kwantitatieve berekeningen.

### Opgave 3

De Nobelprijs 1981 voor scheikunde werd toegekend aan Hoffman en Fukui voor hun werk betreffende electrocyclische reacties. Voorbeelden daarvan zijn ringsluitingsreacties van diënen of triënen en cycloaddities.

#### A. Ringsluitingen.

Diënen en triënen kunnen vanuit de vlakke toestand stereospecifieke ringeluitingen ondergaan, d.w.z. dat er van de verschillende mogelijkheden tot ringsluiting (ruimtelijk gezien) slechts één mogelijkheid gerealiseerd wordt.

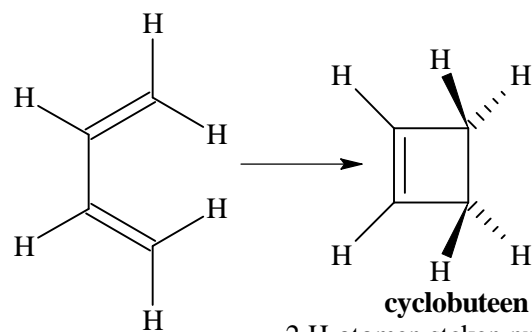
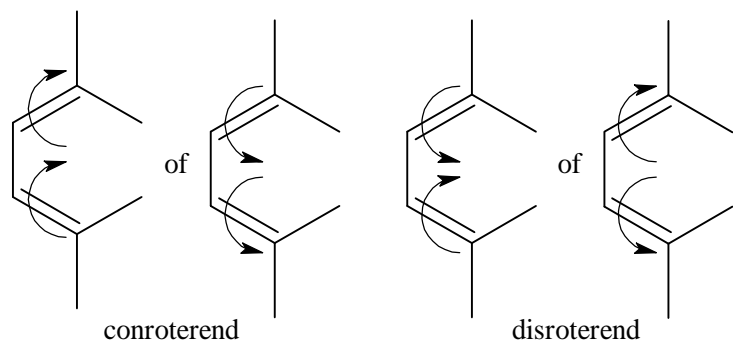
De reacties verlopen o.i.v. warmte of licht en zijn van de eerste orde.

Zo kan 1,3-butadiëen isomeriseren tot cyclobuteen.

Theoretisch kan de reactie op twee manieren verlopen, namelijk conroterend of disroterend.

Bij de conroterende manier worden de dubbele bindingen beide in dezelfde richting 'gedraaid', bij de disroterende ringeluiting 'draaien' de dubbele bindingen in tegengestelde richting t.o.v. elkaar.

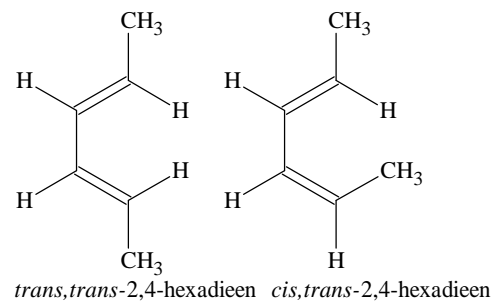
Als er bij deze reactie moleculen gevormd worden die een asymmetrisch C-atoom bevatten, kan uit de optische activiteit van de producten meestal geconcludeerd worden welke wijze van ringsluiting heeft plaats gevonden, de conroterende of de disroterende. Zo ontstaat bij de thermische ringsluiting van *trans*, *trans*-2,4- hexadiëen een racemisch mengsel van twee producten (reactie (1)).



2 H-atomen steken nu boven het vlak van tekening uit, twee wijzen naar beneden. Overige atomen liggen in het vlak van tekening.

Dezelfde reactie toegepast op slechts één product op *cis*, *trans*-2,4-hexadien levert slechts één product op zonder optische activiteit (reactie (2)).

- 9 Welke producten zijn er bij de reacties (1) en (2) gevormd? Geef tekeningen.
- 10 Leid hieruit af of de genoemde ringsluitingen in dit geval conroterend of disroterend zijn verlopen.
- 11 Geef de structuurformule(s) van het gevormde product en doe een uitspraak over de optische activiteit.



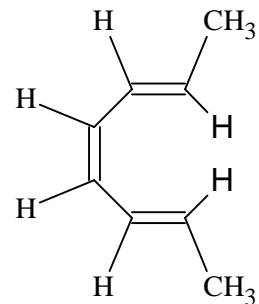
De thermische ringsluiting van het hiernaast getekende trien verloopt disroterend, waarbij er een zesring wordt gevormd.

- 12 Geef de structuurformule(s) van het gevormde product en doe een uitspraak over de optische activiteit.

B. cycloaddities.

1,3-butadien kan reageren met etheen, waarbij er een 1,4-additie plaats vindt in een eenstapsreactie. Er ontstaat dan een cyclisch additieproduct met formule  $C_6H_{10}$ .

- 13 Geef de reactievergelijking in structuurformules. Wat is de naam van het product?
- 14 Welke producten kunnen er theoretisch ontstaan bij de additie van etheen aan *trans*, *trans*-2,4-hexadien (structuurformule vóór vraag  9).
- 15 Bij welke van deze producten verwacht je optische activiteit? Leg je antwoord uit.



## ■ Opgave 4

De samenstelling van een alkaanzuur, HA, wordt bepaald door 0,661 g van het zuur in zuurstof te verbranden. Daarbij ontstaat 1,320 g koolstofdioxide en 0,540 g water.

- 16 Bepaal de molecuulformule van het zuur.

Als 6,60 g van het zuur HA wordt opgelost in water en de oplossing verdund wordt tot  $1,000 \text{ dm}^3$ , bedraagt de pH van de oplossing 2,89.

- 17 Bereken de dissociatieconstante van het zuur.

0,30 mol HCl wordt gemengd met 0,50 mol van het zout NaB van een ander zwak zuur HB. De oplossing wordt verdund tot  $1,000 \text{ dm}^3$ . De pH van deze verdunde oplossing is 9,50.

- 18 Bereken de dissociatieconstante van het zuur HB.

0,20 mol van het zuur HA wordt gemengd met 0,50 mol van het zout NaB. De oplossing wordt weer verdund tot  $1,000 \text{ dm}^3$ .

- 19 Bereken de evenwichtsconstante voor de volgende reactie:  $HA + B^- \rightleftharpoons A^- + HB$ .
- 20 Bereken de concentratie bij evenwicht voor alle deeltjes.

## Practicumopgave: de analyse van zeewater

donderdag 17 juni 1982, tijd: 8.30 u.- 12.33 u.

Bij deze olympiadeopgave gaat het om kennis, praktisch inzicht, organisatorisch vermogen en accuraat handelen.

De opgave wordt stukje voor stukje aan je voorgelegd. In het verloop van de opgave worden vragen gesteld. De antwoorden op deze vragen moeten door jullie schriftelijk worden gegeven en direct worden ingeleverd.

Bij inlevering van het antwoord ontvang je het vervolg van de opgave. Dit bestaat uit informatie over het juiste antwoord op de vorige vraag, een stukje tekst met verdere uitleg en opdrachten. Dus onafhankelijk van het feit of je het antwoord weet of niet op eerder gestelde vragen kan je verder gaan (je scoort alleen wel of niet met je gegeven antwoord!). Wij wensen je veel succes.

### INFOPAKKET I

#### De analyse van zeewater

De samenstelling van zeewater kan nogal verschillen. Afgezien van de aard en de graad van vervuiling kunnen ook de soort opgeloste zouten en de concentraties daarvan plaatselijk variëren.

Er is echter een zestal ionen dat gemiddeld het meest in zeewater voorkomt.

Je hebt een monster 'zeewater' gekregen: imitatiezeewater dat gemaakt is door zouten van bovenbedoelde ionen in water op te lossen.

Onderzocht moet worden welke zouten en hoeveel gram daarvan per liter water is opgelost.

Daarvoor staan de volgende apparatuur en chemicaliën tot je beschikking:

#### **apparatuur:**

buretenstandaard met buret (50 mL), pipetten (10, 25 en 100 mL), maatkolf (2 × 100 mL), brander, driepoot, gaasje, kolom met gebruiksklare kationenwisselaar, bekeerglazen (2 × 50 mL, 2 × 400 mL), glasfilterkroezen met afzuigkolven, glasstaafje, erlenmeyers (4 × 250 mL).

#### **chemicaliën:**

gestandaardiseerde oplossingen van:

NaOH (0,200 M)      KMnO<sub>4</sub> (0,020 M)  
AgNO<sub>3</sub> (0,050 M)      EDTA (0,020 M)

Verder: kaliumchromaatoplossing, ammoniumoxalaatoplossing, ammoniabuffer (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>, pH = 10), verdund zwavelzuur (2 M), indicatoroplossing broomthymolblauw en erichroomzwart-T.

Voor de met H<sup>+</sup> verzadigde kationenwisselaar kan in reactievergelijkingen het symbool R—H gebruikt worden. Voor EDTA (dinatriumdiwaterstofethyleendiaminetetraacetaat) wordt ook wel Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y gebruikt.

vraag 1.

Geef de gemiddelde samenstelling van onvervuild zeewater door de zes meest voorkomende ionen op te schrijven.

vraag 2.

Geef van deze zes ionen een volgorde aan van hoge naar lage concentratie.

Lever het antwoord op deze vragen nu in en je ontvangt

## INFOPAKKET II

Hierbij ontvang je een tabel met de gemiddelde samenstelling van onvervuild zeewater en een periodiek systeem met atoommassa's.

Aangezien wij geen onderscheid maken tussen  $K^+$  en  $Na^+$  ionen zullen straks de concentraties van 5 ionen bepaald worden.

vraag 3.

Bereken de concentraties van de 5 meest voorkomende ionen in zeewater.

vraag 4.

Geef globaal aan hoe (met welke hulpmiddelen uit de opgegeven lijst van apparatuur en chemicaliën) welke ionen kwantitatief bepaald kunnen worden.

Toelichting: het is niet noodzakelijk en evenmin de bedoeling dat elk van de 5 ionen apart kwantitatief bepaald wordt. Combinaties van bepalingen van ionen kunnen de gewenste informatie over de niet-apart bepaalde ionen geven.

Lever het antwoord op deze vragen *nu* in en je ontvangt

## INFOPAKKET III

De vijf ionen zijn in volgorde van afnemende concentratie

$Cl^- = 0,55 \text{ M}$     $Mg^{2+} = 0,054 \text{ M}$     $Ca^{2+} = 0,010 \text{ M}$

$Na^+ = 0,47 \text{ M}$     $SO_4^{2-} = 0,028 \text{ M}$

De volgende methoden kunnen worden gebruikt voor de kwantitatieve analyse.

- Pipetteer zeewater op de kationenwisselaar. Titreer de doorgelopen vloeistof met gestandaardiseerde NaOH-oplossing op broomthymolblauw.
- Titreer zeewater met gestandaardiseerde  $AgNO_3$ -oplossing volgens Mohr, met kaliumchromaat als indicator.
- Voeg ammoniabuffer toe aan zeewater. Titreer de oplossing met gestandaardiseerde EDTA-oplossing met erichroomzwart-T als indicator.
- Voeg een overmaat ammoniumoxalaatoplossing toe aan zeewater. Filtreer het ontstane neerslag af, was het met gedestilleerd water en los het neerslag weer op in warm, verdund zwavelzuur.
- Titreer deze oplossing met gestandaardiseerde  $KMnO_4$ -oplossing. Deze bepaling duurt ongeveer  $1\frac{1}{2}$  à 2 uur.

vraag 5.

Geef aan hoe deze vier bovenvermelde analysemethoden volledige informatie kunnen geven over de concentratie van ieder van de vijf hierboven gegeven ionen.

Lever het antwoord op deze vragen *nu* in en je ontvangt

## INFOPAKKET IV

Hierbij ontvang je de gedetailleerde practicumvoorschriften van de eerder globaal genoemde analysemethoden a, b, c en

vraag 6.

Bepaal de concentraties van de 5 ionen in het monster zeewater in mol/L. Doe de analyses in duplo!

Geef de analyseresultaten en de berekeningen van concentraties m.b.v. het antwoordformulier.

### **analyse a. m.b.v. de kationenwisselaar**

Toelichting:

Aangezien de eerder globaal beschreven analysemethode moeilijkheden geeft bij de bepaling van het gehalte aan kationen in het zeewater, wordt de volgende variant gebruikt:

De kationenwisselaar staat gebruiksklaar in de magnesiumvorm: dat wil zeggen dat de hars verzadigd is aan  $\text{Mg}^{2+}$  ionen (R-Mg). De kationen in het zeewater worden uitgewisseld tegen  $\text{Mg}^{2+}$  ionen.

Controle of de uitwisseling voltooid is wordt gedaan met een (op  $\text{pH} = 10$  gebufferde) indicatoroplossing van eriochroomzwart-T: de kleur van de indicator zelf is blauw, met  $\text{Mg}^{2+}$ -ionen is de indicatorkleur violet (paarsroze).

De magnesiumionen in het eluaat (de uit de kolom gedruppelde vloeistof) worden getitreerd met gestandaardiseerde EDTA-oplossing.  
Werkwijze: (Doe de bepaling in duplo)

Verdun het zeewater  $10\times$ . Pipetteer 10 mL van deze verdunde oplossing op de kationenwisselaar. Spoel deze oplossing door de kolom met porties (10 mL) gedemineraliseerd water. Laat het eluaat uit de kolom druppelen in een erlenmeyer (250 mL). Controleer of het eluaat magnesiumvrij is. Vang daartoe enkele druppels eluaat op in een reageerbuis met een beetje indicatoroplossing.

Als het eluaat magnesiumvrij is, voeg dan 5 mL bufferoplossing ( $\text{pH} = 10$ ) toe aan de oplossing in de erlenmeyer en handel verder volgens analysemethode c. De concentratie  $\text{Mg}^{2+}$  is een maat voor de som van de concentraties van  $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ .

Geef de analyseresultaten berekening en de concentratie van  $\text{Mg}^{2+}$  in mol/L m.b.v. het antwoordformulier

Deze bepaling doen vlak vóór of ná analysemethode c.

#### **analysemethode b**

Bepaling van het chloridegehalte volgens Mohr (in duplo)

Verdun het zeewater  $10\times$ . Pipetteer van deze verdunde oplossing 25,00 mL in een erlenmeyer (250 mL). Voeg 3 mL 5%-ige kaliumchromaatoplossing toe en titreer met 0,050 M  $\text{AgNO}_3$ -oplossing, totdat de citroengele kleur van de oplossing verandert (het beste te vergelijken met de kleur van jus d'orange) Als binnen 2 minuten de oplossing weer citroengeel wordt, voeg dan nog 1 druppel zilvernitraatoplossing toe. Geef de analyseresultaten, de berekening en de concentratie van het chloride in mol/L d.m.v. het antwoordformulier.

#### **analysemethode c**

Bepaling van de som van Ca- en Mg-ionen met EDTA (in duplo)

Pipetteer 10,00 mL van het zeewater in een erlenmeyer (250 mL). Na toevoegen van 5 mL bufferoplossing en een spatelpuntje eriochroomzwart-T-mengsel wordt de oplossing op het waterbad verwarmd (tot ca.  $70^\circ\text{C}$ ). Titreer de nog warme vloeistof met 0,020 M EDTA-oplossing tot kleuomslag van violet naar zuiver blauw. Als de kleur niet binnen ca. 20 seconden verandert, is de titratie voltooid. Anders wordt nog een druppel EDTA-oplossing toegevoegd, enz. Geef de analyseresultaten, de berekening en de 'somconcentratie' van  $\text{Ca}^{2+}$  in mol  $\text{L}^{-1}$  d.m.v. het antwoordformulier.

n.b. Deze bepaling kan het beste (om tijdswinst!) meteen vóór of na de bepaling met de kationenwisselaar (analysemethode a ) gedaan worden.

#### **analysemethode d**

Bepaling van het Ca-gehalte (in duplo)

Pipetteer 100,00 mL zeewater in een bekersglas (400 mL). Voeg 10 mL zoutzuur 1 M toe en enkele druppels methylroodindicator. Verwarm de oplossing tot het kookpunt. Voeg langzaam en onder voortdurend roeren 25 mL verzadigde ammoniumoxalaatoplossing toe.

Druppel al roerende 1 M ammonia uit een buret bij de warme oplossing, totdat de kleur omslaat van rood naar geel. Laat de oplossing een uur staan op een warmwaterbad. Giet de heldere vloeistof voorzichtig door de filterkroes.

Breng het neerslag kwantitatief over in de filterkroes en was het neerslag herhaald met kleine porties koud demiwater, totdat deze filtraten chloridevrij zijn.

Verwissel nu het glaswerk om de filtraten op te vangen: neem de erlenmeyer waarin de titratie zal plaatsvinden. Spoel de filterkroes met porties 2M zwavelzuur (totaal 25 mL)(vang deze porties op in de erlenmeyer), totdat het neerslag geheel is opgelost. Spoel het filter tenslotte grondig na met heet water.

Verwarm de oplossing tot ca. 60°C ( de erlenmeyer is dan nog net niet te heet om vast te pakken!) en titreer nu met 0,020 M  $\text{KMnO}_4$ -oplossing.

Geef de analyseresultaten, de berekening en de concentratie van het  $\text{Ca}^{2+}$ -ion in  $\text{mol L}^{-1}$ .