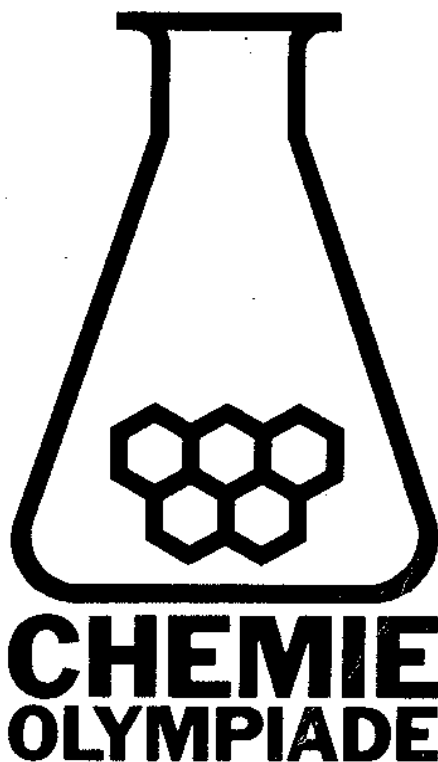


NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

Voorronde 1, 2002

Opgaven

woensdag 6 februari



- Deze voorronde bestaat uit 18 vragen verdeeld over 8 opgaven
- De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten
- De voorronde duurt maximaal 3 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert

■ Opgave 1 Structuur via titratie (13 punten)

Een alkaanzuur wordt gemaakt uit 1,00 g van een primaire alkanol. De opbrengst bedraagt 80,6 %. Het gevormde alkaanzuur wordt door 99,0 cm³ 0,11 M natronloog geneutraliseerd.

- 1 Geef de molecuulformule van het gevormde alkaanzuur. Laat zien hoe je tot dit antwoord komt. 9
- 2 Geef de structuurformules en de systematische namen van de alkaanzuren met de molecuulformule van □ 1. 4

■ Opgave 2 Het vat verzuurt (15 punten)

Een cilindrisch vat ($r = 1,10$ m, $h = 2,00$ m) is tot 10 cm onder de bovenrand met water ($\text{pH} = 7,00$; $T = 298$ K) gevuld. In dit vat valt een druppel ($V = 0,017$ cm³) zuiver zwavelzuur ($\rho = 1,831$ g cm⁻³).

- 3 Bereken de pH nadat een gelijkmatige verdeling van de oplossing tot stand is gekomen. 10
- Door het toevoegen van ijsazijn (= zuiver azijnzuur, $\rho = 1,050$ g cm⁻³) aan de beginhoeveelheid water kan dezelfde pH-verandering bewerkstelligd worden.
- 4 Laat aan de hand van een berekening zien hoeveel druppels ijsazijn hiervoor nodig zijn. Neem aan dat de druppels dezelfde grootte hebben. 5

■ Opgave 3 Men maakt er een potje van (11 punten)

Vier potjes met verschillende legeringen worden in een laboratorium afgeleverd. Helaas zijn de etiketten losgeweekt, zodat men alleen nog weet dat in elk potje 7,00 g van een van de volgende legeringen zit: Zn-Al, Zn-Cu, Fe-Cr, Zn-Mg.

Bovendien is bekend dat de massaverhouding in alle legeringen 2 : 3 is, maar men weet niet welk metaal de grootste massa heeft.

Ter identificatie kan men de inhoud van elk van de vier potjes laten reageren met een overmaat zoutzuur. Een leerling berekent eerst hoeveel waterstofgas in L (25 °C en 1013 hPa) er zou ontstaan na de toevoeging van een overmaat zoutzuur aan 1,00 gram van elk afzonderlijk metaal uit de gegeven legeringen.

- 5 Voer deze berekening uit en geef de antwoorden in de vorm van de onderstaande tabel. 6

aantal L waterstofgas per gram metaal.

metaal (1,00 gram)	waterstofgas (L)
Al	...
Cr	...
Cu	...
Fe	...
Mg	...
Zn	...

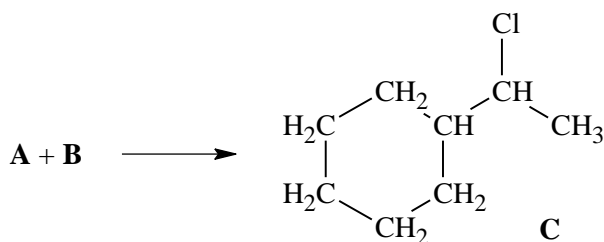
Men laat de inhoud van één van de vier potjes met legeringen reageren met een overmaat zoutzuur.

Hierbij ontstaat 3,82 L waterstofgas (25 °C en 1013 hPa).

- 6 Laat aan de hand van een berekening zien welke legering 3,82 L waterstofgas oplevert. 5

■ Opgave 4 Het mechanisme aan de basis (12 punten)

De volgende cyclohexaanverbinding **C** kan in een één reactie uit precies twee verbindingen **A** en **B** met een hoge opbrengst worden gesynthetiseerd (voor deze reactie zijn behalve een oplosmiddel geen verdere reagentia nodig).

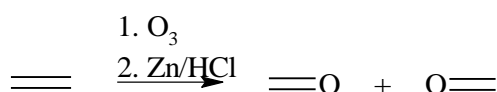


Verbinding **A** heeft de molecuulformule C_8H_{14} .

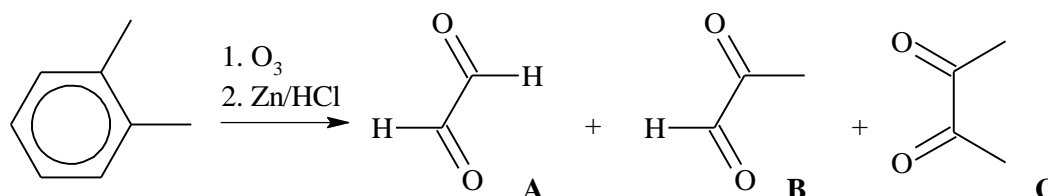
- 7 Geef de structuurformules van de beide verbindingen **A** en **B**. 3
- 8 Leg uit waarom verbinding **C** zo'n hoge opbrengst heeft. Doe dit aan de hand van het reactiemechanisme van de reactie. 9

Opgave 5 Kraken met ozon (9 punten)

Bij ozonolyse reageert een dubbele binding volgens:



In de jaren dertig van afgelopen eeuw werd 1,2-dimethylbenzeen (*o*-xyleen, zie onder) door ozonolyse onderzocht. Men verkreeg de volgende ozonolyseproducten:



- 9 Leg uit in welke verhouding de bovenstaande ozonolyseproducten **A**, **B** en **C** ontstaan uit *o*-xyleen. 9

Opgave 6 To precipitate or not to precipitate (12 punten)

Mengsel **A** verkrijgt men uit 50 cm^3 2,0 M ammonia en 50 cm^3 2,0 M ammoniumchloride.

- 10 Bereken de pH van mengsel **A**. 2
- Aan mengsel **A** wordt 100 cm^3 1,0 M magnesiumchloride toegevoegd.
- 11 Bereken de concentratie hydroxide-ionen onmiddellijk na mengen en ga na of er een neerslag van $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wordt gevormd. 6
- 12 Bereken de oplosbaarheid van $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in het verkregen mengsel in g L^{-1} . 4

Opgave 7 Algemene gaswet levert de onbekende (12 punten)

Een gasvormige stof met de molecuulformule XeF_z , waarin z een heel getal is, wordt ingeleid in een vacuüm glaskolf met een volume van 1,0 L tot de druk 5,0 kPa wordt. Vervolgens wordt waterstofgas toegevoegd tot een totaal druk van 20,0 kPa. Het mengsel wordt elektrisch ontstoken. Hierbij ontstaat Xe en waterstoffluoride. Waterstoffluoride wordt verwijderd door reactie met droge, vaste KOH. Hierna is slechts xenon en niet-gereageerd waterstofgas over in de kolf. De totaal druk van het gasmengsel is dan 10,0 kPa. Alle drukken zijn gemeten bij een temperatuur van 27°C .

- 13 Bereken hoeveel mol XeF_z en hoeveel mol H_2 er voor de reactie in de kolf aanwezig was. 4
- 14 Geef de vergelijking van de reactie tussen XeF_z en waterstofgas. 2
- 15 Bereken z aan de hand van de berekening van de totale hoeveelheid gas (in mol) in de kolf na de reactie met KOH. 6

■ Opgave 8 Een kleurrijke bepaling

(15 punten)

Het zwakke zuur HA en zijn geconjugeerde base A^- zijn beide intensief gekleurd, maar ze hebben niet dezelfde kleur. De kleur van een oplossing van HA is dus afhankelijk van de pH. De extinctie (absorptie) E van de oplossing kan gemeten worden met een spectrofotometer. De oplossing zit dan in een cuvet. De betrekking tussen de extinctie E , de twee constanten $\epsilon(\text{HA})$ en $\epsilon(\text{A}^-)$, de cuvetlengte (in cm) d en de concentratie van de twee deeltjes (in mol L^{-1}), $[\text{HA}]$ en $[\text{A}^-]$ wordt gegeven door:

$$E = \epsilon(\text{HA}) \cdot d \cdot [\text{HA}] + \epsilon(\text{A}^-) \cdot d \cdot [\text{A}^-]$$

ϵ is constant bij een bepaalde golflengte maar verschillend voor HA en A^- .

Bij onderstaande metingen is de golflengte van het licht dezelfde en de cuvetlengte is 1 cm. HA en A^- zijn de enige deeltjes die bijdragen aan de gemeten extinctie.

NaOH wordt toegevoegd aan een $0,40 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ oplossing van HA in water tot de extinctie niet verder meer verandert. Dan is $E = 1,760$. De volumeverandering bij toevoegen is verwaarloosbaar.

- 16 Bereken $\epsilon(\text{A}^-)$. Vermeld ook de eenheid. 4

HCl wordt toegevoegd aan een $0,40 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ oplossing van HA in water tot de extinctie niet verder meer verandert. Dan is $E = 0,176$. De volumeverandering bij toevoegen is verwaarloosbaar.

- 17 Bereken $\epsilon(\text{HA})$. 4

De extinctie van een $0,40 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ oplossing van HA in water (zonder toevoeging van zuur of base) is 0,220.

- 18 Bereken de zuurconstante $K_z(\text{HA})$. 7

NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

Antwoordmodel

woensdag 6 februari 2002

- Deze voorronde bestaat uit 18 vragen verdeeld over 8 opgaven
- De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten (geen bonuspunten)
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert
- Bij de correctie van het werk moet bijgaand antwoordmodel worden gebruikt. Daarnaast gelden de algemene regels, zoals die bij de correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt.

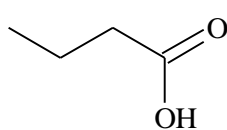
Opgave 1 Structuur via titratie

(13 punten)

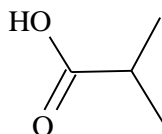
□ 1 Maximaal 9 punten

- aantal mol omgezette alcohol = aantal mol ontstane zuur = aantal mol verbruikte natronloog $\underline{2}$
- $n(\text{NaOH}) = 0,099\text{L} \cdot 0,11 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ $\underline{1}$
- $M(\text{alcohol}) = \frac{m(\text{alcohol})}{n(\text{alcohol})} = \frac{1,00\text{g} \times 0,806}{1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = 74 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ $\underline{2}$
- Een alcohol met algemene formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ en molaire massa $74 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ heeft de molecuulformule $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. $\underline{2}$
- Het daaruit verkregen carbonzuur is $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$. $\underline{2}$

□ 2 maximaal 4 punten



butaanzuur



methylpropaanzuur

- per juiste structuurformule $\underline{1}$
- per juiste naam $\underline{1}$

Opgave 2 Het vat verzuurt

(15 punten)

□ 3 maximaal 10 punten

- Bij deze sterke verdunning is zwavelzuur volledig geprotolyseerd. $\underline{1}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{zwavelzuur}} = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4) / V(\text{water}) = 2 \cdot \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{water})} = 2 \cdot \frac{V(\text{druppel}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \pi r^2 \cdot (h-1)}$
 $= 8,79 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $\underline{2}$

(In deze berekening staan de afmetingen van het vat in dm, zodat de inhoud in L staat.)

- Bij zo'n lage concentratie bepaalt de autoprotolyse van het oplosmiddel zelf de pH van de oplossing. (Zou men hier rekenen met $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{zwavelzuur}}$ dan komt men op de onzinnige waarde $\text{pH} = 7,1$; een toevoeging van zuur maakt een oplossing natuurlijk niet basisch!)
- Door toevoegen van H_3O^+ verschuift het waterevenwicht $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ naar links. $\underline{2}$
- Hierbij wordt x mol H_3O^+ en x mol OH^- omgezet. In begin per L in oplossing: $1,00 \cdot 10^{-7}$ mol H_3O^+ en $1,00 \cdot 10^{-7}$ mol OH^- na toevoeging: $(8,79 \cdot 10^{-8} + 1,00 \cdot 10^{-7} - x)$ mol H_3O^+ en $(1,00 \cdot 10^{-7} - x)$ mol OH^-
Evenwichtsvoorwaarde: $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} (8,79 \cdot 10^{-8} + 1,00 \cdot 10^{-7} - x) \cdot (1,00 \cdot 10^{-7} - x) = 1,00 \cdot 10^{-14}$ $\underline{2}$

$$\cdot x_1 = 25,3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ (niet zinvol, omdat dit leidt tot } [\text{H}_3\text{O}^+] < 0) \quad x_2 = 3,47 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \underline{2}$$

(evt. stel $[\text{OH}^-] = y \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = y + 8,79 \cdot 10^{-8}$ en dan oplossen y)

$$\cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,79 \cdot 10^{-8} + 1,00 \cdot 10^{-7} - x_2 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,53 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}; \text{pH} = 6,82 \quad \underline{1}$$

□ 4 maximaal 5 punten

· Ook azijnzuur protolyseert onder deze omstandigheden volledig. 1

$$\cdot n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot V(\text{druppel}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad \underline{2}$$

$$\cdot n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{y \cdot V(\text{druppel}) \cdot \rho(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad \underline{1}$$

$$\cdot \text{Samengenomen en naar } y \text{ herleid: } y = \frac{2 \cdot \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{\rho(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 2,13 \Rightarrow 2 \text{ druppels azijnzuur} \quad \underline{1}$$

· (evt. aantal (m)mol H_3O^+ per type druppel uitrekenen en op elkaar delen)

Opgave 3 Men maakt er een potje van

(11 punten)

□ 5 maximaal 6 punten

(Bij deze omstandigheden is het molaire volume $V_M = 24,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$.)

aantal L waterstofgas per gram metaal

metaal (1,00 gram)	waterstofgas (L)
Al	1,36
Cr	0,706
Cu	0
Fe	0,439
Mg	1,01
Zn	0,374

· per berekende hoeveelheid waterstofgas 1

□ 6 maximaal 5 punten

Het ging om een Fe-Cr-legering met massaverhouding Fe : Cr = 3 : 2

$$\cdot \text{Fe: } (3/5) \cdot 7,00 \text{ g} \cdot 0,439 \text{ L/g} = 1,84 \text{ L waterstofgas} \quad \underline{2}$$

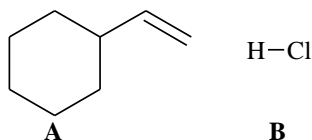
$$\cdot \text{Cr: } (2/5) \cdot 7,00 \text{ g} \cdot 0,706 \text{ L/g} = 1,98 \text{ L waterstofgas} \quad \underline{2}$$

$$\cdot \text{Samen: } 3,82 \text{ L waterstofgas.} \quad \underline{1}$$

Opgave 4 Het mechanisme aan de basis

(12 punten)

□ 7 maximaal 3 punten



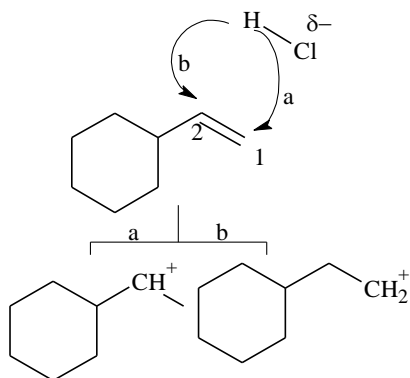
· juiste structuurformule voor verbinding **A** 2

· juiste structuurformule voor verbinding **B** 1

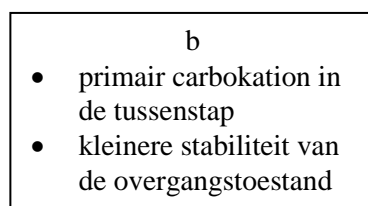
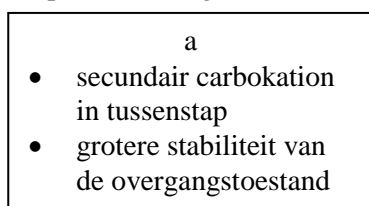
□ 8 maximaal 9 punten

· Bij deze reactie gaat het om een elektrofile additie. HCl wordt zo geaddedeerd aan de dubbele binding dat het chlooratoom na reactie aan C-atoom 2 zit. 1

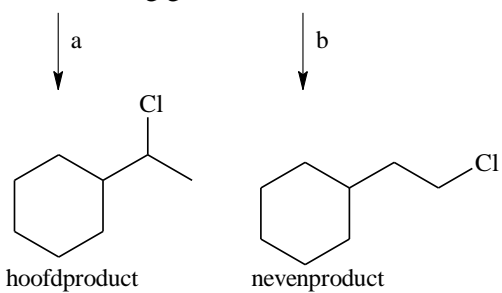
· Stap 1. Het elektrofile H-atoom kan ofwel C-atoom 2 (a) of C-atoom 1 (b) van de dubbele binding aanvallen. Dit is de snelheidsbepalende stap. 2



- Overgangstoestand **a** is stabielier dan overgangstoestand **b**, uitleg zoals in onderstaande kaders. 3
- Stap 2. Het overgebleven chloride-ion valt als nucleofiel het carbokation aan. Er wordt een nieuwe



C-Cl-binding gevormd.

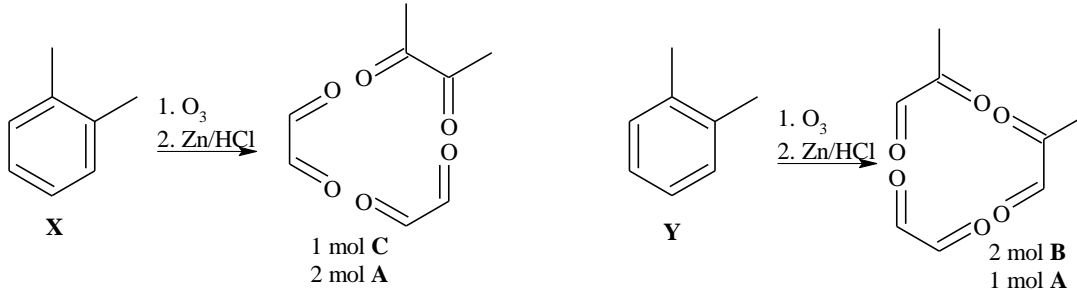


- Het hoofdproduct wordt gevormd uit overgangstoestand **a** en heeft dus het chloride aan koolstofatoom 2 gebonden. 1

Opgave 5 Kraken met ozon**(9 punten)**

□ 9 maximaal 9 punten

• Voor o-xyleen zijn twee elektronenformules mogelijk (Kékulé) 2



• Beide grensstructuren leveren een bijdrage aan de werkelijke structuur. Alle C–C-afstanden zijn gelijk. 3

• De verhouding van ozonolyseproducten van o-xyleen is dus de som van de (hypothetische) ozonolyseproducten van **X** en **Y**. 2

• **A : B : C** = 3 : 2 : 1 2

Andere redeneringen zijn ook mogelijk.

Opgave 6 To precipitate or not to precipitate**(12 punten)**

□ 10 maximaal 2 punten

• $\frac{\text{base}}{\text{geconjugeerd zuur}} = \frac{1}{1} \Rightarrow \text{pOH} = \text{pK}_b(\text{NH}_3)$ of $\text{pH} = \text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,25$ 2

□ 11 maximaal 6 punten

• oorspronkelijk mengsel: $\text{pOH} = 14,0 - 9,25 = 4,75 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 1

• na verdunnen: $[\text{OH}^-]$ (blijft gelijk vanwege bufferoplossing) = $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 1

• in eindmengsel $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{100 \text{ mL} \cdot 1,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{200 \text{ mL}} = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$ 1

• ionenproduct $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,50 \cdot (1,8 \cdot 10^{-5})^2 = 1,6 \cdot 10^{-10}$ 2

• ionenproduct $> K_s (= 5,6 \cdot 10^{-12})$; dus er ontstaat een neerslag. 1

□ 12 maximaal 4 punten

• $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$, dus $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{OH}^-]^2}$ 2

• $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{5,6 \cdot 10^{-12}}{(1,8 \cdot 10^{-5})^2} = 0,017 \text{ mol L}^{-1}$ 1

• $0,017 \text{ mol L}^{-1} \cdot 58,33 \text{ g mol}^{-1} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$ 1

Opgave 7 Algemene gaswet levert de onbekende**(12 punten)**

□ 13 maximaal 4 punten

• $n(\text{XeF}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{5,0 \cdot 10^3 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 300} = 2,0 \text{ mmol}$ 2

• $n(\text{H}_2) = \frac{20,0 - 5,0}{5,0} \cdot n(\text{XeF}_2) = 6,0 \text{ mmol}$ 2

□ 14 maximaal 2 punten



□ 15 maximaal 6 punten

· totaal in kolf: $10,0 \text{ kPa} \stackrel{\wedge}{=} 4,0 \text{ mmol}$ 2

· er is $2,0 \text{ mmol Xe}$ (= aantal mmol XeF_z voor de reactie). 1

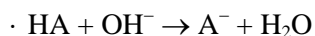
· dus er is $4,0 - 2,0 = 2,0 \text{ mmol H}_2$ over; er heeft gereageerd $4,0 \text{ mmol H}_2$ 1

· $\text{XeF}_z : \text{H}_2 = 1 : 2$; z moet dus 4 zijn. 2

■ Opgave 8 Een kleurrijke bepaling

(15 punten)

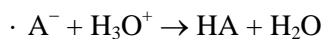
□ 16 maximaal 4 punten



De extinctie wordt veroorzaakt door A^- . 2

· $\varepsilon(\text{A}^-) = \frac{E}{d c} = \frac{1,760}{0,40 \cdot 10^{-3}} = 4,4 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. 2

□ 17 maximaal 4 punten



De extinctie wordt veroorzaakt door HA. 2

· $\varepsilon(\text{HA}) = \frac{E}{d c} = \frac{0,176}{0,40 \cdot 10^{-3}} = 4,4 \cdot 10^2 \text{ (L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$. 2

□ 18 maximaal 7 punten

· Bij het oplossen van HA in water stelt zich een evenwicht in: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ 2

· Stel dat per L van de beginhoeveelheid HA x mol reageert tot A^- bij instellen van het evenwicht.

· $0,220 = 440 \cdot 0,40 \cdot 10^{-3} (1 - x) + 4400 \cdot 0,40 \cdot 10^{-3} \cdot x \Rightarrow 1,584x = 0,044 \Rightarrow x = 2,78 \cdot 10^{-2}$ 2

· $[\text{HA}] = 0,972 \cdot 0,40 \cdot 10^{-3} = 3,89 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [\text{A}^-] = 2,78 \cdot 10^{-2} \cdot 0,40 \cdot 10^{-3} = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 1

· $K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(1,11 \cdot 10^{-5})^2}{3,89 \cdot 10^{-4}} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ 2