

## 20<sup>e</sup> Internationale Chemieolympiade, Espoo 1988, Finland

### Theorie

4 juli 1988

#### Aanwijzingen

- Voor de zes opgaven is 5 uur beschikbaar.
- Het maximale aantal punten is bij iedere opgave aangegeven.
- Begin iedere opgave op een apart vel.
- Zet op ieder vel je naam en de landcode voor Nederland (NDL).
- Lees iedere opgave eerst nauwkeurig geheel door, alvorens met de beantwoording te beginnen.

Veel Succes!

De volgende gegevens kunnen worden gebruikt

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1,00 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$$

De relatieve atoommassa's:

H: 1,0; C: 12,0; O: 16,0; N: 14,0; F: 19,0; S: 32,0; Cl: 35,5; Br: 79,9; Ag: 107,9.

De volgende tabel vermeldt de natuurlijke isotopensamenstelling. Het meest voorkomende isotoop is genormeerd op 100.

element	massa	genormaliseerde isotopenmassa	massa	genormaliseerde isotopenmassa	massa	genormaliseerde isotopenmassa
H	1	100,0	2	0,015		
C	12	100,0	13	1,1		
N	14	100,0	15	0,37		
O	16	100,0	17	0,04	18	0,20
P	31	100,0				
S	32	100,0	33	0,80	34	4,4
Cl	35	100,0			37	32,5
Br	79	100,0			81	98,0

#### Opgave 1

Het Periodiek Systeem der elementen in onze driedimensionale wereld is gebaseerd op de vier kwantumgetallen voor de elektronen:

$$n = 1, 2, 3, \dots;$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1;$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l;$$

$$s = \pm \frac{1}{2}$$

Stel je voor dat je in Platland bent. Dat is een tweedimensionale wereld waarin het Periodiek Systeem der elementen is gebaseerd op drie kwantumgetallen voor de elektronen:

$$n = 1, 2, 3, \dots;$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm (n - 1);$$

$$s = \pm \frac{1}{2}$$

deze  $m$  speelt de rol van  $l$  en  $m$  uit de driedimensionale wereld, dus  $s$ ,  $p$ ,  $d$ -niveaus worden door deze  $m$  bepaald

De volgende opdrachten hebben betrekking op dit tweedimensionale Platland waarin de ervaring, verkregen uit onze driedimensionale wereld, geldig is.

- a. Teken de eerste vier perioden van het Platlandse Periodiek Systeem der elementen. Nummer de elementen volgens hun kernlading. Gebruik deze nummers ook als symbool. Geef bij ieder element de elektronenconfiguratie.

(3,0 punten).

- b. Welke regels in Platland komen overeen met de octet- en 18-elektronenregel in onze driedimensionale wereld? (1,0 pnt)

Bekijk de elementen met  $n \leq 3$ .

Elk Platlands element heeft minstens één overeenkomstig element in onze driedimensionale wereld.

- c. 1. Geef de chemische symbolen van deze overeenkomstige elementen.  
2. Voorspel op grond van deze analogie of de tweedimensionale elementen vast, vloeibaar of gasvormig zijn onder normale omstandigheden. (1,0 pnt)
- d. 1. Voorspel het verloop van de eerste ionisatie-energieën van de Platland-elementen met  $n = 2$ . Geef dit verloop in een grafiek weer.  
2. Geef in een Platlands Periodiek Systeem met een pijl de richting aan van toenemende elektronegativiteit. (1,0 pnt)
- e. 1. Teken de energieniveaus van de molecuulorbitalen van de neutrale homonucleaire twee-atomige moleculen van de elementen  $n = 2$ , met daarin de elektronenvulling.  
2. Welke van deze moleculen zijn stabiel in Platland? (2,0 pnt)

Bekijk eenvoudige binaire verbindingen van de elementen met  $n = 2$  met het lichtste element (atoomnummer 1).

- f. 1. Teken de elektronenformules (Lewisstructuren).  
2. Teken de ruimtelijke structuren.  
3. Geef de formules van de overeenkomstige verbindingen in onze driedimensionale wereld. (2,0 pnt)
- g. 1. Teken de hybride-orbitalen van de elementen met  $n = 2$ .  
2. Welk element vormt de basis van de organische chemie in Platland? (Gebruik het atoomnummer als symbool).  
3. Geef voor ethaan, etheen en cyclohexaan de formules van de overeenkomstige Platland-verbindingen.  
4. Zijn er aromatische ringverbindingen mogelijk in Platland? (2,0 pnt)

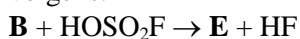
Totaal aantal punten voor opgave 1:

12,0 punten

## Opgave 2

Men mengt bij kamertemperatuur en onder hoge druk een element **A** met fluor in de molverhouding 1 : 9. Door verhitten tot 900 °C worden de drie stoffen **B**, **C** en **D** gevormd. Alle drie de stoffen zijn kristallijne vaste stoffen met smeltpunten onder 150 °C. Het massapercentage fluor in stof **C** is 36,7 en in stof **D** 46,5.

Als stof **B** bij -75 °C wordt behandeld met watervrij HOSO<sub>2</sub>F wordt een stof **B** gevormd volgens:



**E** is een kristallijne vaste stof die bij 0 °C wekenlang stabiel is, maar bij kamertemperatuur binnen enkele dagen ontleedt.

Met behulp van röntgendiffractie verkrijgt men gegevens over de verdeling van de elektronendichtheid van het molecuul **E** (zie bijgaande tabellen). Deze tabellen geven de elektronendichtheid weer in twee loodrecht op elkaar staande vlakken, die we willekeurig  $x$ - $y$  en  $x$ - $z$  vlak noemen. De getallen in deze tabellen geven de elektronendichtheid rondom de atomen in het molecuul **E**, uitgezet tegen de ruimtelijke coördinaten. De maxima van de elektronendichtheid in deze tabellen vallen samen met de posities van deze atomen. De waarden van de maxima zijn ongeveer evenredig met het aantal elektronen van de betreffende atomen.

De ligging van de vlakken wordt met coördinaatassen aangegeven. Alle significante waarden voor de elektronendichtheid staan in deze tabellen.

- a. 1. Laat duidelijk zien waar de maxima liggen door contourlijnen te trekken rond de maxima. Verbind hiervoor punten met ongeveer gelijke elektronendichtheid met elkaar.
2. Zet in overeenstemming met de verdeling van de elektronendichtheid bij elk maximum voor zover mogelijk het symbool (of een andere aanduiding) van het bijbehorende atoom van **E**.

(2,0 ptn)

Ter verdere ondersteuning werd de relatieve atoommassa van **A** als volgt bepaald: door reactie van 450,0 mg van stof **C** met een overmaat kwik komt 53,25 cm<sup>3</sup> van stof **A** vrij bij een druk van 101,0 kPa en een temperatuur van 25 °C.

- b. Bereken de relatieve atoommassa van **A**. (1,0 ptn)
- c. Geef de formules van **A**, **B**, **C**, **D** en **E**. (2,0 ptn)

d.1. Schets volgens de 'valence shell electron pair repulsion theory' (VSEPR) de ruimtelijke structuur van **B** en **C**.

d.2. Schets ook, onder meer met behulp van de tabellen met elektronendichtheden, de ruimtelijke molecuulstructuur van **E**. (2,0 ptn)

Het oorspronkelijke mengsel van **B**, **C** en **D** wordt gehydrolyseerd met water. Bij hydrolyse van **B** komen **A** en zuurstof vrij en wordt een oplossing van waterstoffluoride gevormd.

Bij hydrolyse van **C** komen **A** en zuurstof vrij in de molverhouding 4 : 3 en wordt een oplossing gevormd van het oxide **AO**<sub>3</sub> en waterstoffluoride. Hydrolyse van **D** levert een oplossing van **AO**<sub>3</sub> en waterstoffluoride.

- e. Geef de vergelijkingen van de drie hydrolysereacties. (1,0 ptn)

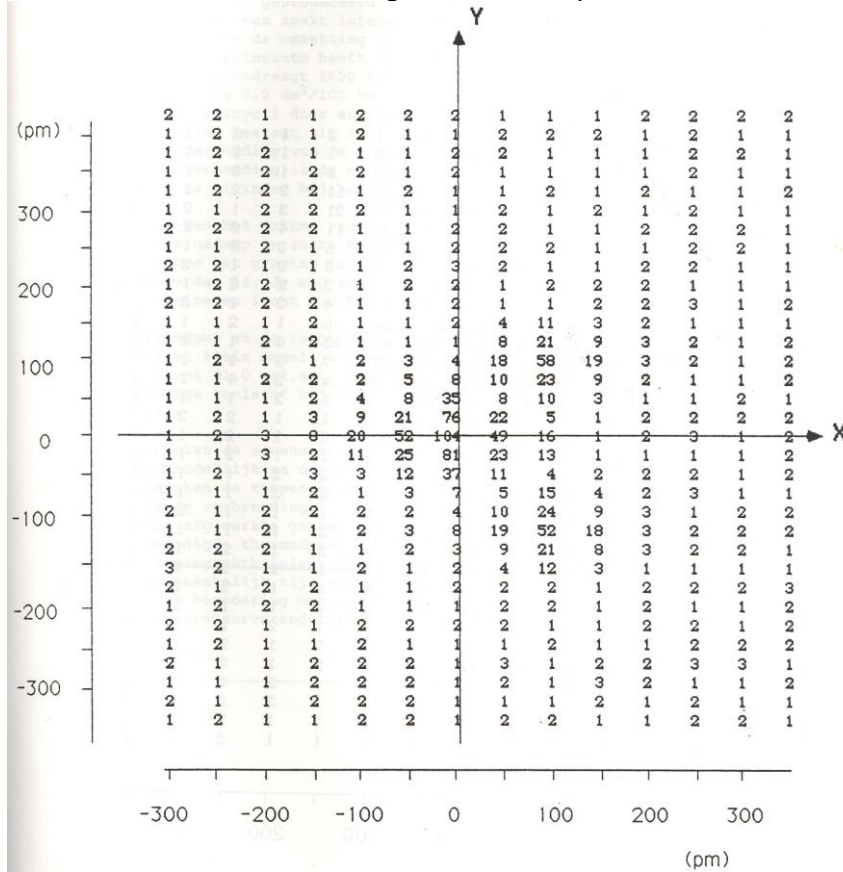
De samenstelling van het mengsel van **B**, **C** en **D** wordt bepaald door een kwantitatieve uitvoering van de hydrolyse. Bij behandeling van een monster van het mengsel met water komt 60,2 cm<sup>3</sup> gas vrij (gemeten bij 290 K en 100 kPa). Het zuurstofgehalte van dit gasmengsel is 40,0 volume%. De hoeveelheid **AO**<sub>3</sub> die in het water is opgelost, wordt getitreerd met 36,0 cm<sup>3</sup> 0,100 M **FeSO**<sub>4</sub>-oplossing. Bij deze titratie wordt **Fe**<sup>2+</sup> geoxideerd tot **Fe**<sup>3+</sup> en **AO**<sub>3</sub> gereduceerd tot **A**.

- f. Bereken de samenstelling (in mol%) van het oorspronkelijke mengsel van **B**, **C** en **D**. (4,0 ptn)

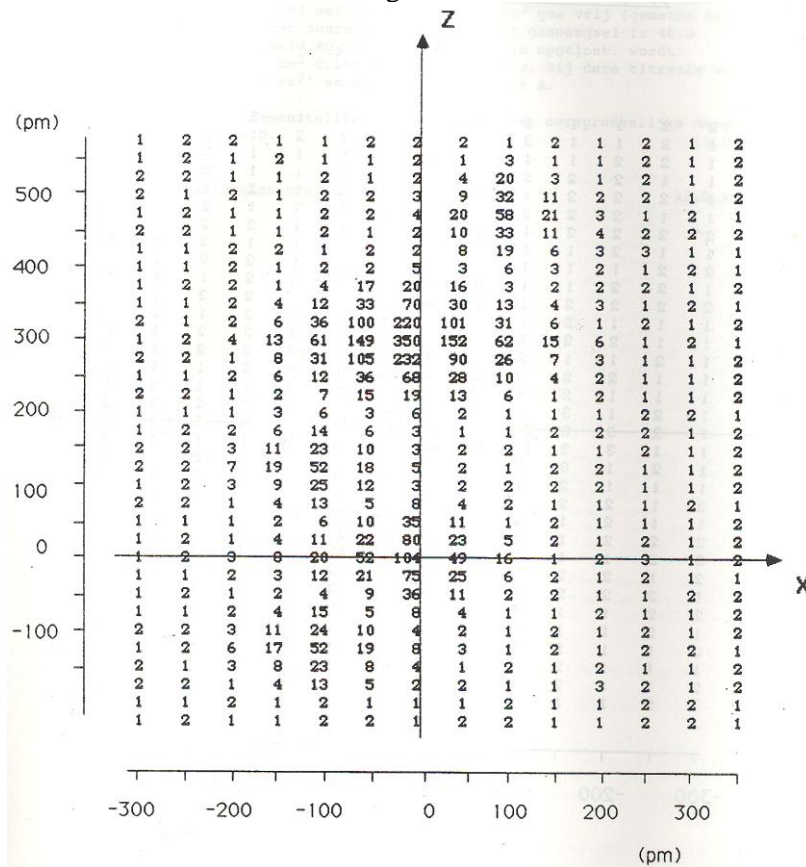
Totaal aantal punten voor opgave 2:

12,0 punten

De elektronendichtheitsverdeling van E in het x-y vlak



De elektronendichtheitsverdeling van E in het x-z vlak



### Opgave 3

Koolstofmonoxide, geproduceerd door auto's, vormt een zeer ernstig milieuprobleem. Men zoekt intensief naar de ontwikkeling van efficiënte katalysatoren voor de omzetting van CO in de uitlaatgassen tot CO<sub>2</sub>. Een doorsnee gezinsauto heeft een viercilindermotor. Het totale cilindervolume bedraagt 1600 cm<sup>3</sup>. Bij een snelheid van 90 km/h is het benzineverbruik 7,0 dm<sup>3</sup>/100 km. Gedurende één seconde maakt elke cilinder 25 verbrandingscycli door en verbruikt hij 0,400 g benzine. Veronderstel dat de benzine bestaat uit 2,2,4-trimethylpentaan C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. De compressieverhouding van de cilinder bedraagt 1 : 8. (De compressieverhouding is de verhouding tussen het kleinste en het grootste volume in de cilinder bij het op- en neergaan van de zuiger.

a. Bereken het volume aangezogen lucht voor de gehele motor (in m<sup>3</sup>/s). Benzinedamp en lucht worden in de cilinder gebracht wanneer diens volume het grootst is, tot de druk in de cilinder 101,0 kPa geworden is. Je mag aannemen dat de temperatuur van de aangezogen benzine en lucht 100,0°C bedraagt. (2,0 ptn)

De benzinedamp en de lucht worden dan samengedrukt tot het volume in de cilinder zo klein mogelijk is. Vervolgens vindt de ontsteking plaats. (Lucht bevat 21,0 vol-% O<sub>2</sub> en 79,0 vol-% N<sub>2</sub>. Neem aan dat 10,0 massa-% van de aanwezige koolstof bij verbranding CO vormt, en dat stikstof niet reageert).

b.1. Bereken de samenstelling in volume% van de afgewerkte gassen, onmiddellijk na de verbranding.

b.2. Bereken de temperatuur in K van de afgewerkte gassen, onmiddellijk na de verbranding. (De afgewerkte gassen zijn nog niet met de uitzetting begonnen. De benodigde thermodynamische waarden staan hieronder. Neem aan dat de vormingsenthalpieën ΔH<sub>f</sub> en de molaire warmtecapaciteiten C<sub>p</sub> onafhankelijk zijn van de temperatuur.

Deze benadering mag gebruikt worden bij een berekening van de temperatuurverandering.) (5,0 ptn)

Stof	ΔH <sub>f</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	C <sub>p</sub> (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	
O <sub>2</sub> (g)		0,0	29,36
N <sub>2</sub> (g)		0,0	29,13
CO (g)	-110,53		29,14
CO <sub>2</sub> (g)	-395,51		37,11
H <sub>2</sub> O (g)	-241,82		33,58
2,2,4-trimethylpentaan		-187,82	

c. Bereken de eindtemperatuur van de afgewerkte gassen die de cilinder verlaten. (Neem hierbij aan, dat de cilinder dan het maximale volume heeft ingenomen, dat het gasmengsel zich als een ideaal gas gedraagt, en dat de einddruk in de cilinder 200,0 kPa is). (2,0 ptn)

Voor de omzetting van CO (g) in CO<sub>2</sub> (g) worden de afgewerkte gassen geleid door een katalysator. De werking van de katalysator wordt beschreven met de volgende functie:

$$\left(\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)}\right)_{\text{uit}} = \frac{1}{4} \times k \times \left(\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)}\right)_{\text{in}} \times v \times e^{-\left(\frac{T}{T_0}\right)}$$

Hierin is  $\left(\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)}\right)_{\text{uit}}$  de molverhouding CO en CO<sub>2</sub> bij het verlaten van de katalysator;

$\left(\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)}\right)_{\text{in}}$  is de molverhouding bij binnenkomst in de katalysator;  $v$  is de stroomsnelheid van

de afgewerkte gassen (in mol s<sup>-1</sup>);  $T$  is de temperatuur van de afgewerkte gassen bij binnenkomst in de katalysator (neem aan dat deze  $T$  dezelfde is als de temperatuur van de

gassen bij het verlaten van de cilinder);  $T_0$  is een referentietemperatuur (373 K) en  $k$  is een constante ( $3,141 \text{ s mol}^{-1}$ ).

d. Bereken de samenstelling van het afgewerkte gasmengsel bij het verlaten van de katalysator in volume %. (3,0 ptn)

Totaal aantal punten voor opgave 3:

12,0 punten

#### Opgave 4

De concentratie van chloride-ionen in een oplossing kan worden bepaald door deze ionen neer te slaan met een zilvernitraatoplossing. Het neerslag ontleeft echter onder invloed van licht tot zilver en chloor. Men neemt aan dat chloor in een waterige oplossing reageert tot chloraat- en chloride-ionen. Met overmaat zilverionen worden de aldus gevormde chloride-ionen neergeslagen. Chloraationen vormen géén neerslag met zilverionen.

a.1. Geef de vergelijkingen van de hierboven genoemde reacties. (1,5 ptn)

De gravimetrische bepaling van chloride werd uitgevoerd met overmaat zilverionen. 12 massa-% van het gevormde neerslag werd ontleed door licht.

a.2. Bepaal hoe groot de relatieve fout is tengevolge van deze ontleding en ga na of de uitkomst van de bepaling te hoog of te laag uitvalt. (2,5 ptn)

Een oplossing bevat twee zwakke zuren, HA en HL. De concentratie van HA is  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  en die van HL is  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

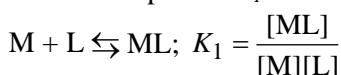
b.1. Bepaal door middel van een logaritmische grafiek (log concentratie versus pH) de pH van de oplossing.

b.2. Bereken de pH van de oplossing.

De zuurconstante van HA is  $1,0 \cdot 10^{-4}$  en die van HL is  $1,0 \cdot 10^{-7}$ . (4,0 ptn)

N.B.1 In het onderstaande worden de ionladingen ter vereenvoudiging weggelaten.

Het metaalion M vormt met een tweebasisch zuur  $\text{H}_2\text{L}$  een complex ML. De vormingsconstante van dit complex is  $K_1$ .



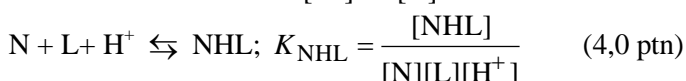
De oplossing bevat een ander metaalion N, dat met het zuur  $\text{H}_2\text{L}$  een complex NHL vormt.

c. Bepaal de 'conditional equilibrium constant',  $K_1'$  van het complex ML, uitgedrukt in  $[\text{H}^+]$  en de bekende  $K$ -waarden.

$$\text{N.B.2} \quad K_1' = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}'][\text{L}]}$$

waarin  $[\text{L}']$  = totale concentratie van L dat niet gebonden is tot ML en  $[\text{M}']$  = concentratie van M dat niet gebonden is tot ML.

N.B.3 Naast de vormingsconstante van het complex ML worden ook de zuurconstanten  $K_{z1}$  en  $K_{z2}$  van  $\text{H}_2\text{L}$ , alsmede de vormingsconstante  $K_{\text{NHL}}$  van het complex NHL, en de evenwichtsconcentraties  $[\text{H}^+]$  en  $[\text{N}]$  bekend verondersteld.



Totaal aantal punten voor opgave 4: 12,0 punten

### Opgave 5

Verbinding **A** wordt bereid uit fenol (hydroxybenzeen). Verbinding **A** kan worden geoxideerd tot verbinding **B**. Verbinding **A** wordt met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gedehydrateerd tot verbinding **C**.

Verbinding **A** reageert met  $\text{PBr}_3$  tot verbinding **D**. In het massaspectrum van **D** bevinden zich een zeer hoge piek bij  $m/e = 83$  (basispiek) en twee molecuulionpieken bij  $m/e = 162$  en  $164$ . De verhouding van de piekhoogten bij  $m/e = 162$  en  $164$  bedraagt 1,02.

Verbinding **D** kan worden omgezet tot een organomagnesiumverbinding **E**.

Reactie van **E** met carbonylverbinding **F** in watervrije ether levert na hydrolyse product **G**. Dit is een secundaire alcohol met molecuulformule  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ .

- a.1. Geef alle stappen van de synthese van **G**.
- a.2. Geef de structuurformules van de verbindingen **A – G**. (2,0 ptn)
- b. Van welke producten **A - G** bestaan stereoisomeren? (2,0 ptn)
- c. Identificeer de drie ionen in het massaspectrum. Beschouw hierbij de isotopensamenstelling gegeven op de voorpagina. (2,0 ptn)

Totaal aantal punten voor opgave 5:

6,0 punten

### Opgave 6

Bij het onderzoek naar het voorkomen van chloor in zeemosselen in de buurt van een petrochemisch bedrijf werd een nieuwe verontreiniging **X** gevonden, die zich door middel van bioaccumulatie concentreert. Deze verontreiniging werd aangetoond met behulp van een massaspectrometer gekoppeld aan een gaschromatograaf.

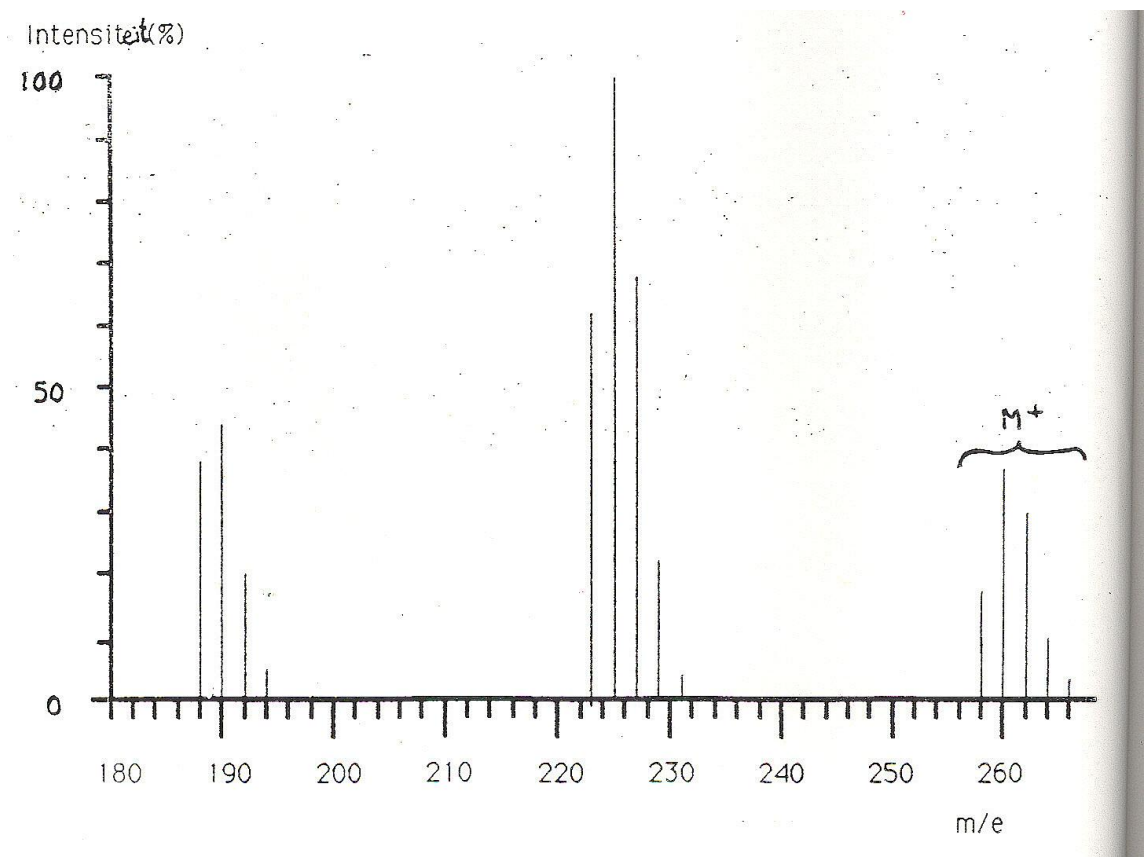
Hieronder vind je een deel van het massaspectrum van **X**.

De natuurlijke isotopensamenstelling van de betrokken elementen vind je op de voorpagina.

De hoogten van de pieken van de ionen met  $m/e = 196$ ,  $233$ ,  $268$  en  $270$  zijn zeer klein.

De pieken van de ionen met  $^{13}\text{C}$  zijn ter vereenvoudiging eveneens weggelaten.

- a. Bepaal de structuurformule van **X**. Neem daarbij aan dat **X** ontstaat tengevolge van de ontleding van een synthetische rubber die gebruikt wordt als isolator in een elektrolysecel waarin chloor wordt geproduceerd.
- b. Geef de naam van de verbinding **X**.

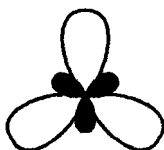




## Uitwerking Theorie

- a. In the two dimensional world and the electron quantum numbers given, we obtain the following Flatlandian periodic table:

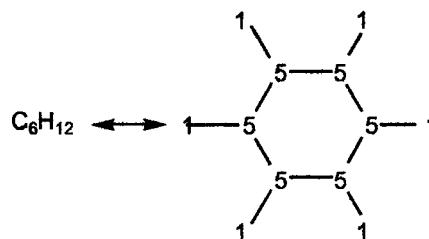
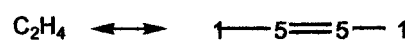
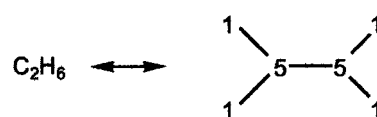
1 1s <sup>1</sup>							2 1s <sup>2</sup>				
3 [ ]s <sup>1</sup>	4 [ ]s <sup>2</sup>							5 [ ]s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	6 [ ]s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	7 [ ]s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	8 [ ]s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>
9 [ ]3s <sup>1</sup>	10 [ ]3s <sup>2</sup>							11 [ ]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	12 [ ]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	13 [ ]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	14 [ ]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
15 [ ]4s <sup>1</sup>	16 [ ]4s <sup>2</sup>	17 [ ]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	18 [ ]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	19 [ ]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	20 [ ]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>	21 [ ]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup> 4p <sup>1</sup>	22 [ ]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup> 4p <sup>2</sup>	23 [ ]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup> 4p <sup>3</sup>	24 [ ]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup> 4p <sup>4</sup>		



sp<sup>1</sup>

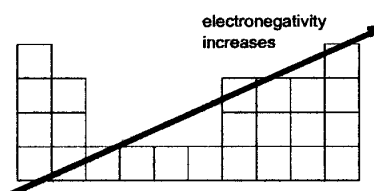
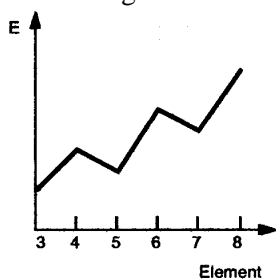
sp<sup>2</sup>

- b. sp<sup>1</sup> and sp<sup>2</sup> hybrid orbitals are possible:  
The element of life is the element with Z=5. The corresponding compounds of ethane, ethene and cyclohexane are:



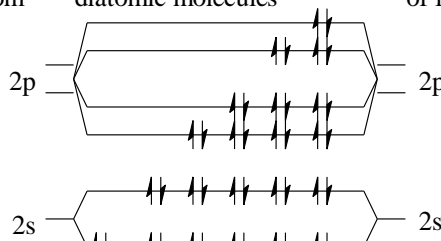
Aromatic ring compounds are not possible since there are no electron orbitals left that may overlap in the case of sp<sup>2</sup>.

- c. The Octet rule is changed to a Sextet rule, the 18-electron rule corresponds to a 14-electron rule.  
d. The ionisation energies and the trends in electronegativity



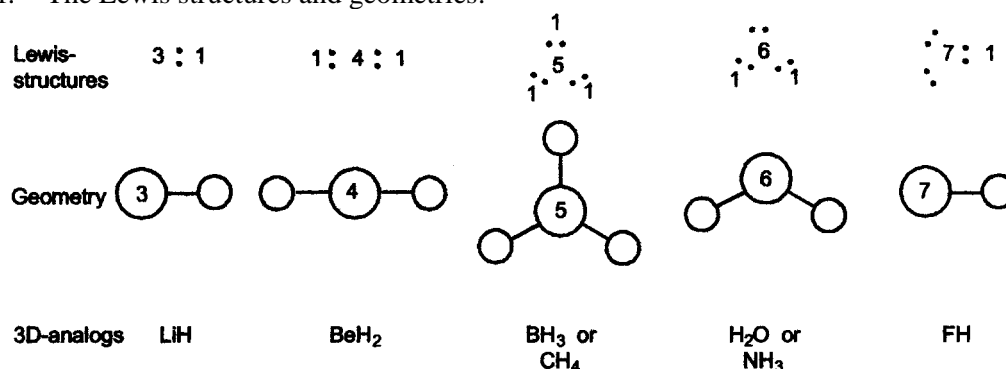
- e. The molecular orbital diagram of the homonuclear X<sub>2</sub> molecules:

The energies of atomic orbitals of free atom      The energies of the molecular orbitals of homonuclear diatomic molecules      The energies of atomic orbitals of free atom



3<sub>2</sub> 4<sub>2</sub> 5<sub>2</sub> 6<sub>2</sub> 7<sub>2</sub> 8<sub>2</sub>  
stable    stable    stable  
unstable stable unstable

f. The Lewis structures and geometries:

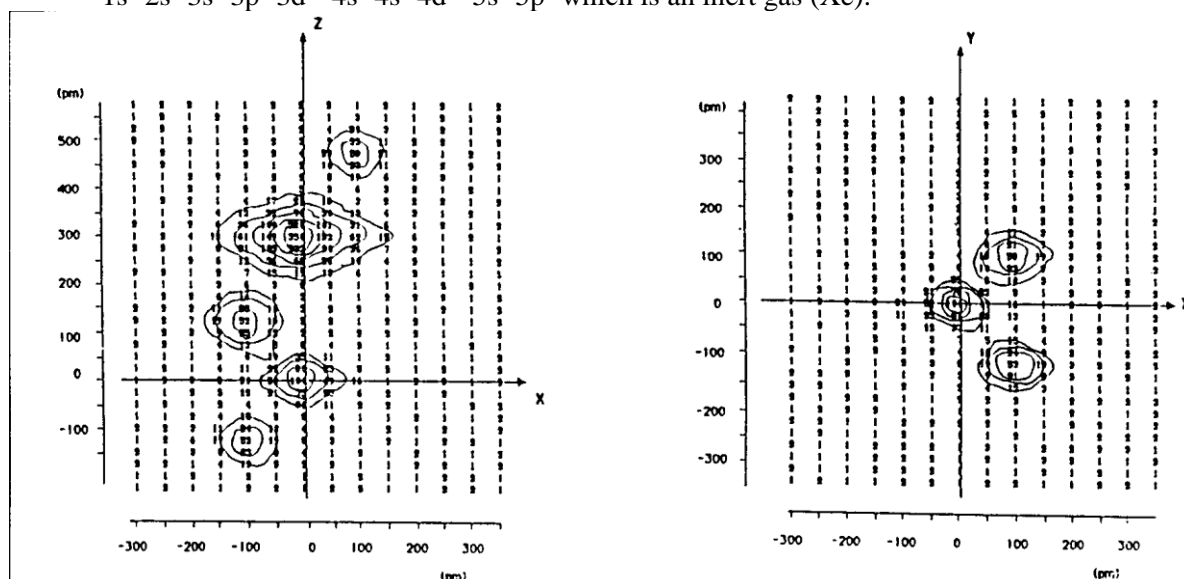


g. The three-dimensional analogs of Flatlandian elements are:

	<table border="1"><tr><td>H</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>He</td></tr><tr><td>Li</td><td>Be</td><td></td><td></td><td>F</td><td>Ne</td></tr><tr><td>Na</td><td>Mg</td><td></td><td></td><td>Cl</td><td>Ar</td></tr></table>	H					He	Li	Be			F	Ne	Na	Mg			Cl	Ar	<table border="1"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td>B/C</td><td>N/O</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td>Al/S</td><td>P/S</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>													B/C	N/O									Al/S	P/S							<table border="1"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																															
H					He																																																																													
Li	Be			F	Ne																																																																													
Na	Mg			Cl	Ar																																																																													
		B/C	N/O																																																																															
		Al/S	P/S																																																																															
1:	H, gas	5:	B or C, solid	9:	Na, solid	13:	Cl,																																																																											
2:	He, gas	6:	N or O, gas	10:	Mg, solid	14:	Ar,																																																																											
3:	Li, solid	7:	F, gas	11:	Al or Si, solid																																																																													
4:	Be, solid	8:	Ne, gas	12:	P or S, solid																																																																													

### Opgave 2

a. Fig. 12 shows the electron densities. The electronic configuration of the element A is  $1s^2 2s^2 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4s^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$  which is an inert gas (Xe).



b.  $AF_n + n/2 Hg \rightarrow A + n/2 HgF_2$

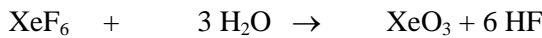
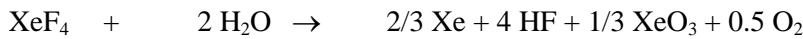
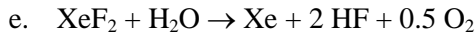
$$n_A = \frac{pV}{RT} = \frac{101000 \cdot 5.325 \cdot 10^5}{298 \cdot 8.314} \frac{N m^3 mol K}{m^2 J K} = 2.17 \cdot 10^3 \text{ mol of } A = n_{AF}$$

$$M_{AFn} = 0.45 / 2.17 \cdot 10^{-3} = 207.4 \text{ g/mol} = M_A + nM_F$$

$$nM_F = 0.367 M_{AFn} \Rightarrow n = (207 \cdot 0.367) / 19 = 4.0055 \Rightarrow AF_4; M_A = M_{AFn} - nM_F = 207.4 - 76.1 = 131.3 \text{ g/mol}$$

c. A: Xe      B: XeF<sub>2</sub>      C: XeF<sub>4</sub>      D: XeI<sub>6</sub>      E: XeF(OSO<sub>2</sub>F)

d. The molecular structures can easily be explained combining all binding orbitals of fluor with the occupied orbitals of the inert gas to equal electron pairs which form a structure such that their repulsion becomes minimal.



f. 
$$n_{\text{gas}} = \frac{pV}{RT} = \frac{100000 \cdot 53.25 \cdot 10^6}{8.314 \cdot 290} \frac{\text{Nm}^3 \text{Kmol}}{\text{m}^2 \text{JK}} = 2.50 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$n(\text{O}_2) = 0.4 \cdot n_{\text{gas}} = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Assume  $n(\text{XeF}_2) = a$ ;  $n(\text{XeF}_4) = b$ ;  $n(\text{XeF}_6) = c$

$\Rightarrow n(\text{Xe}) = a + 2/3 b$ ;  $n(\text{O}_2) = 1/2 a + 1/2 b$ ;

$n_{\text{gas}} = n(\text{Xe}) + n(\text{O}_2) = 3/2 a + 7/6 b = 2.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n(\text{O}_2) = 1/2 a + 1/2 b = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\Rightarrow a = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ;  $b = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$



$n(\text{XeO}_3) = 1/6 n(\text{Fe}^{2+}) = 1/6 [c(\text{Fe}^{2+}) v(\text{Fe}^{2+})] = 1/6 \cdot 0.100 \cdot 36.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 6.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 1/3 b + c$

$\Rightarrow c = 0.6 \cdot 10^{-3} - 0.5 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-4}$

molar composition:  $\text{XeF}_2$ :  $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  (23.8 %)

$\text{XeF}_4$ :  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  (71.4 %)

$\text{XeF}_6$ :  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  (4.8 %)

### Opgave 3

a.  $M_f(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 114.0$ , Cylinder volume ( $V_0$ ) =  $4.00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ ,  $P_0 = 101000 \text{ Nm}^{-2}$ ,  $T_0 = 373 \text{ K}$   
Considering one cylinder during one burn cycle one obtains:

$m_f = 0.400/25\text{g} = 0.0160\text{g}$ ,  $n_f = 1.4004 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$n_G = n_f + n_A = P_0 V_0 / (RT_0) = 0.0130 \text{ mol}$  ( $n_G$ : number of moles of gases,  $n_A$ : moles of air)

$\Rightarrow n_A = 0.0129 \text{ mol}$  ( $m_f, n_f$ : amount of substance)

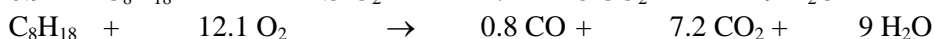
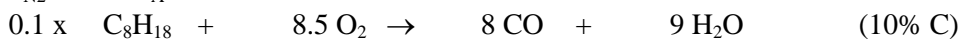
$\Rightarrow$  Air intake of one cylinder during 25 burn cycles:  $V_A = 25 n_A RT_0 / P_0 = 9.902 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$

$\Rightarrow$  The air intake of the whole engine is therefore:  $V_{\text{Total}} = 4V_A = 0.0396 \text{ m}^3/\text{s}$

b. The composition of the exhaust gases of one cylinder during one burn cycle is considered:

before:  $n_{\text{O}_2} = 0.21 n_A = 2.709 \text{ mmol}$

$n_{\text{N}_2} = 0.79 n_A = 10.191 \text{ mmol}$



No of moles:

before comb.	$1.404 \cdot 10^{-4}$	$2.709 \cdot 10^{-3}$	0	0	0
after comb.	0	$10 \cdot 10^{-4}$	$1.123 \cdot 10^{-4}$	$10.11 \cdot 10^{-4}$	$12.63 \cdot 10^{-4}$

The composition of the gas after combustion is therefore:

Component	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	Total
mol · 10 <sup>4</sup>	101.91	10.10	1.12	10.11	12.63	135.87
%	75.0	7.4	0.8	7.5	9.3	100

c. From thermodynamics the relation between the enthalpy and temperature change is given by

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^{i=k} c_{p,i} n_i dT = \sum_{i=1}^{i=k} c_{p,i} n_i (T_2 - T_1)$$

$\Delta H = n_f [0.8 \Delta H_f(\text{CO}) + 7.2 \Delta H_f(\text{CO}_2) + 9 \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f(\text{C}_8\text{H}_{18})] = -0.6914 \text{ kJ}$

This yields to:  $691.4 = 0.4097 (T_2 - 373)$  and  $T_2 = 2060 \text{ }^\circ\text{C}$

d.  $P_2 = 200000 \text{ Pa}$ ,  $V_0 = 4.00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ ,  $n_G =$  moles of exhaust gases in one cylinder = 0.01359 mol  
 $T_2 = (P_2 V_0)/(n_G R) = 708 \text{ K}$

e. The flow from all four cylinders is given:  $v = 4 \cdot 25 \cdot n_G = 1.359 \text{ mol/s}$ , so that

$$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO})_2} = 0.25 \cdot 3.141 \cdot \frac{1.12 \cdot 10^4}{10.11 \cdot 10^4} \cdot 1.359 \cdot e^{708/373} = 0.01772$$

During catalysis:  $\text{CO} + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

moles  $\cdot 10^4$  (4 cylinders)

initial	4.48	40.40	40.44
final	$4.48 - x$	$40.40 - 0.5x$	$40.44 + x$

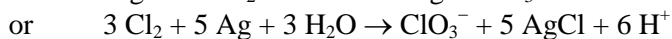
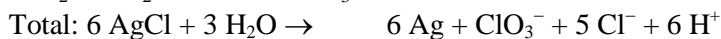
$$0.01772(40.44 + x) = 4.48 - x \Rightarrow x = 3.70$$

So, the composition of the gas after the catalyst is:

Component	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	Total
mol $\cdot 10^4$	407.64	$40.40 - 0.5x$	$4.48 - x$	$40.44 + x$		50.52 541.63
38.55	0.78	44.14				
%	75.26	7.12	0.15	8.14	9.33	100

#### Opgave 4

a.  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$



b. Of 100 g  $\text{AgCl}$  12 g decompose and 88 g remain. 12 g equals 0.0837 mol and therefore 0.04185 mol  $\text{Cl}_2$  are liberated. Out of that  $(12 \cdot 107.9)/143.3 = 9.03 \text{ g}$   $\text{Ag}$  remain is the precipitate.  $5/6 \cdot 0.837 \text{ mol}$   $\text{AgCl}$  are newly formed (= 10.0 g), so that the total mass of precipitate (A) yields:

$$A = 88 \text{ g} + 9.03 \text{ g} + 10.0 \text{ g} = 107.03 \text{ g}; \text{ relative error} = 7.03 \%$$

c.  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{L}^-] + [\text{OH}^-]$

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = 0.02 \text{ mol/L} \quad \text{p}K(\text{HA}) = \text{pH} + \text{p}[\text{A}^-] - \text{p}[\text{HA}] = 4 \quad (\Rightarrow \text{graph})$$

$$[\text{HL}] + [\text{L}^-] = 0.01 \text{ mol/L} \quad \text{p}K(\text{HL}) = \text{pH} + \text{p}[\text{L}^-] - \text{p}[\text{HL}] = 7 \quad (\Rightarrow \text{graph})$$

For problems like these, where no formal algebraic solution is found, only simplifications lead to a good approximation of the desired result, e.g.

1.  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$  (since HA is a much stronger acid than HL such that  $[\text{H}^+], [\text{A}^-] \gg [\text{L}^-], [\text{OH}^-]$ )

$$[\text{H}^+]^2 + K_{(\text{HA})} \times [\text{H}^+] - K_{(\text{HA})} \times 0.02 = 0 \Rightarrow [\text{H}^+] = 1.365 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}; \text{pH} = 2.865$$

2. Linear combination of the equations  $[\text{H}^+] = K_{(\text{HA})} \times [\text{HA}]/[\text{A}^-] = K_{(\text{HL})} \times [\text{HL}]/[\text{L}^-]$

$$[\text{HA}] = 0.02 - [\text{A}^-]; [\text{HL}] = 0.01 - [\text{L}^-]; [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{L}^-] + [\text{OH}^-] \text{ yields:}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{0.02 \cdot K_{(\text{HA})}}{[\text{H}^+] + K_{(\text{HA})}}$$

$$[\text{L}^-] = \frac{0.01 \cdot K_{(\text{HL})}}{[\text{H}^+] + K_{(\text{HL})}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{0.02 \cdot K_{(\text{HA})}}{[\text{H}^+] + K_{(\text{HA})}} + \frac{0.01 \cdot K_{(\text{HL})}}{[\text{H}^+] + K_{(\text{HL})}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

The equation above can only be solved by numerical approximation methods. The result is  $\text{pH} = 2.865$ . We see that it's not necessary to consider all equations. Simplifications can be made here without loss of accuracy. Obviously it's quite difficult to see the effects of a simplification – but being aware of the fact that already the so called exact solution is not really an exact one (e.g. activities are not being considered), simple assumption often lead to a very accurate result.

$$K_1' = \frac{[ML]}{[M]([L]+[HL]+[NHL]+[H_2L])} = \frac{K_1[L]}{([L]+[HL]+[NHL]+[H_2L])}$$

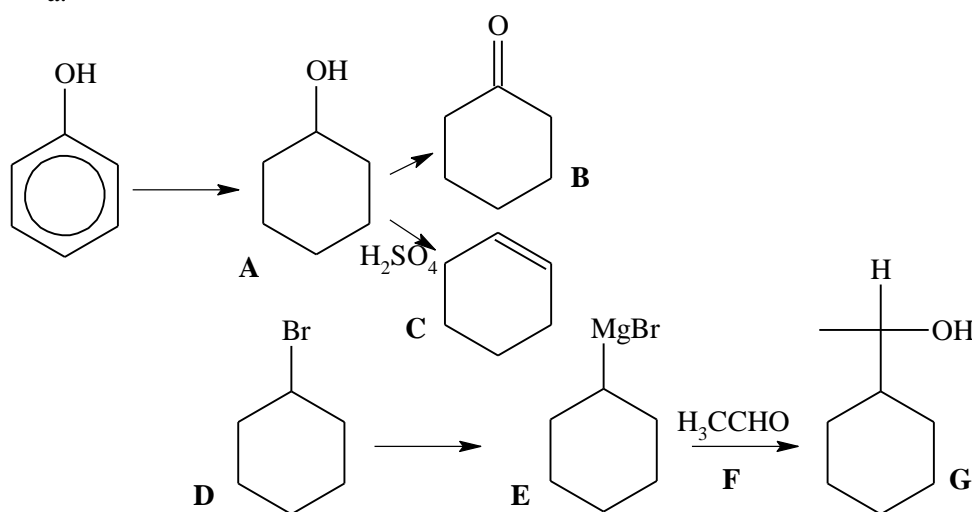
$$[HL] = \frac{K_{a1}[H_2L]}{[H^+]}; [HL] = \frac{[L][H^+]}{K_{a2}}; [L] = \frac{K_{a2} \cdot [HL]}{[H^+]} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H_2L]}{[H^+]^2};$$

$$[NHL] = K_{NHL}[N][L][H^+]$$

$$K_1' = \frac{K_1}{[1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{NHL}[N][H^+] ]}$$

### Opgave 5

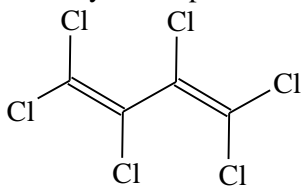
a.



- b. G has two stereoisomeric pairs since it has a chiral carbon.  
 c. The base peak at  $m/e = 83$  is due to the cyclohexyl-cation  $C_6H_{11}^+$ , the peaks at  $m/e = 162$  and  $164$  show the same ratio as the abundance of the two bromine isotopes. Therefore they are the molecular peaks of bromocyclohexane.

### Opgave 6

a. en b. The molecule is hexachlorobutadiene. Butadiene is the monomer of synthetic rubber and freed by decomposition.





## **Practicum**

5 juli 1988

### Aanwijzingen

- De practicumtoets duurt vijf uur.
- Het practicum bestaat uit twee opdrachten. De eerste opdracht is het bereiden van het natriumzout van een organisch zuur ( $\text{NaHX}$ ,  $M = 275,20 \text{ g mol}^{-1}$ ). De tweede opdracht betreft het bepalen van de (concentratie) zuurconstante  $K_{z2}$  van het zuur  $\text{H}_2\text{X}$ .
- Voor de tweede opdracht moet je gebruik maken van het product dat je met de eerste opdracht hebt bereid. Als dat niet zou kunnen, dan kun je nieuw product krijgen van de practicumleider. Maar dat kost je wel 5 punten.
- Maak aantekeningen van alle metingen en beantwoord alle vragen op het bijgevoegde antwoordpapier. Je krijgt ook kladpapier.
- Bij het verlaten van de practicumzaal moet je al het gebruikte papier inleveren. Kijk goed na, dat alle papieren zijn voorzien van je naam en je landcode (NDL).
- Als er een ongelukje gebeurt met je apparatuur of stoffen, vraag dan de assistent om hulp. Deze hulp kost je *géén* punten (behalve als er iets mis gaat met je product).
- Bij opdracht 2 moet je de pH en de spectra door een assistent laten meten. Je controleert zelf nauwgezet of die metingen goed worden uitgevoerd. Het maakt niet uit wat je het eerst gaat meten.

### **Gebruik je tijd zo economisch mogelijk!**

#### **Lees eerst beide opdrachten door.**

*Gedurende de hele tijd in het laboratorium moet je een veiligheidsbril dragen!*

Veel Succes!

Relatieve atoommassa's:

H	: 1,01	O	: 16,00
C	: 12,01	Na	: 22,99
N	: 14,01	S	: 32,06

### Opdracht 1

De bereiding van een derivaat ( $\text{NaHX}$ ) van het natriumzout van een organisch zuur.

Benodigdheden:

- 1 bekeerglas ( $250 \text{ cm}^3$ )
- 2 bekeerglazen ( $50 \text{ cm}^3$ )
- 1 maatpipet ( $10 \text{ cm}^3$ , met onderverdeling in  $0,1 \text{ cm}^3$ )
- 1 pipetteerballon
- 1 maatcilinder ( $50 \text{ cm}^3$ )
- 1 pasteurpipet
- 1 thermometer
- 1 filterkroesje (G4)
- 1 opstelling voor af zuigen onder verminderde druk
- 1 glasstaaf

Reagentia:

- het natriumzout van 1-naftol-4-sulfonzuur (S) (natrium-1-naftol-4-sulfonaat) ( $M = 246,22 \text{ g mol}^{-1}$ )
- natriumnitriet ( $M = 69,00 \text{ g mol}^{-1}$ )
- zoutzuur ( $2 \text{ mol dm}^{-3}$ )
- gedemineraliseerd water (volg  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  als je meer nodig hebt)
- absolute ethanol

Werkwijze:

Een ter beschikking gestelde hoeveelheid uitgangsstof (van technische kwaliteit) met opschrift I bevat 1,50 g S.

Meng deze hoeveelheid stof met 0,6 g  $\text{NaNO}_2$  en ongeveer  $10 \text{ cm}^3$  water in een bekersglas van  $50 \text{ cm}^3$ .

Koel in een ijsbad (gebruik hiervoor een bekersglas van  $250 \text{ cm}^3$ ) tussen 0 en  $5^\circ\text{C}$ . Voeg, terwijl je de temperatuur tussen 0 en  $5^\circ\text{C}$  houdt, druppelsgewijs  $5 \text{ cm}^3$   $2 \text{ M}$  zoutzuur toe aan het reactiemengsel. Roer daarna gedurende 10 minuten in een ijsbad om het oranjegele zout  $\text{NaHX} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$  volledig te laten neerslaan.

Weeg een filterkroesje tot op een 0,5 mg nauwkeurig.

Filtreer het product onder af zuiging in het filterkroesje en was met een kleine hoeveelheid (ongeveer  $5 \text{ cm}^3$ ) koud water en daarna met ethanol ( $2 \times$  ongeveer  $10 \text{ cm}^3$ ).

Droog het product ongeveer een half uur in het filterkroesje bij  $110^\circ\text{C}$ . Weeg, nadat de watervrije stof in de lucht afgekoeld is, het kroesje met inhoud en geef het aan de assistent.

Bereken de opbrengst van  $\text{NaHX}$  ( $M = 275,2 \text{ g mol}^{-1}$ ) in massa-%.

Punten:

10 % opbrengst levert 1 punt

80 % opbrengst levert 8 punten

Totaal aantal punten voor opgave 1: 10 punten

N.B. De zuiverheid van het product  $\text{NaHX}$  beïnvloedt je resultaten in opdracht 2!

## Opdracht 2

De spectrofotometrische bepaling van de (concentratie-) zuurconstante  $K_{z2}$  en  $\text{p}K_{z2}$  van  $\text{H}_2\text{X}$ .

Benodigdheden:

7 maatkolven ( $100 \text{ cm}^3$ )

2 bekersglazen ( $50 \text{ cm}^3$ )

1 pasteurpipet

1 maatpipet ( $10 \text{ cm}^3$ , met onderverdeling in  $0,1 \text{ cm}^3$ )

1 spuitfles met water

1 glasstaaf

1 afvalpot

1 trechter

Reagentia:

- stof  $\text{NaHX}$
- standaardoplossing van  $\text{Na}_2\text{X}$  in water ( $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )
- oplossing van natriumperchloraat in water ( $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ )
- oplossing van  $\text{HCl}$  in water ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ )
- oplossing van  $\text{NaOH}$  in water ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ )

Werkwijze:

a. Weeg tot op 0,5 mg nauwkeurig 183,5 mg  $\text{NaHX}$  af.

Breng dit over in een maatkolf van  $100 \text{ cm}^3$ , los op en vul aan met water tot de merkstreep.

Pipetteer  $15,0 \text{ cm}^3$  van deze oplossing in een andere maatkolf van  $100 \text{ cm}^3$  en vul aan met water tot de merkstreep. Hierdoor verkrijg je de standaardoplossing van  $\text{NaHX}$ .

Als je geen gebruik maakt van je eigen stof, kun je  $\text{NaHX}$  gaan halen bij de assistent.

b. Maak 5 oplossingen, genummerd van 1 tot 5, in de vijf overblijvende maatkolven. Deze oplossingen moeten voldoen aan de volgende eisen:

- De totale concentratie van en  $\text{HX}$  in elke oplossing moet exact  $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  zijn.
- De concentratie van natriumperchloraat in elke oplossing moet  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$  zijn om een constante ionensterkte te handhaven.



- De oplossingen worden gemaakt door in elke maatkolf 1–5 zo nauwkeurig mogelijk de vereiste volumes van de standaardoplossingen van NaBX en Na<sub>2</sub>X te pipetteren, het vereiste volume natriumperchloraatoplossing toe te voegen en met water aan te vullen tot de merkstreep.
- Oplossing 1 wordt gemaakt door de vereiste hoeveelheid van de standaardoplossing van NaHX te pipetteren. Voeg ongeveer 3 cm<sup>3</sup> HCl(aq) toe met de pipet om er zeker van te zijn dat het negatieve ion volledig als HX aanwezig is. Voeg daarna de natriumperchloraatoplossing toe.
- Oplossing 5 wordt gemaakt door de vereiste hoeveelheid standaardoplossing van Na<sub>2</sub>X die je hebt gekregen te pipetteren. Voeg ongeveer 3 cm<sup>3</sup> NaOH(aq) toe om er zeker van te zijn dat het negatieve ion als X<sup>2-</sup> aanwezig is. Voeg daarna de natriumperchloraat-oplossing toe.
- De drie resterende oplossingen 2–4 worden gemaakt door de standaardoplossingen van NaHX en Na<sub>2</sub>X in de hierna gegeven verhoudingen te pipetteren. Voeg daarna de natriumperchloraatoplossingen toe.

oplossing no	Verhouding $\frac{\text{NaHX(aq)}}{\text{Na}_2\text{X(aq)}}$
2	7 : 3
3	1 : 1
4	3 : 7

- c. Ga met de vijf maatkolven naar de plaats waar de assistent ultraviolet-zichtbaar licht (UV-vis) spectra van de oplossingen voor je opneemt in het golflengtegebied van 300 tot 500 nm. Op een andere plaats bepaalt een assistent de nauwkeurige pH-waarden voor je. Controleer zelf of deze metingen goed worden uitgevoerd en noteer de gemeten waarden.
- d. Kies uit de grafiek van de extinctie tegen de golflengte de geschiktste golflengte voor de bepaling van pK<sub>z2</sub> van H<sub>2</sub>X en meet de bijbehorende extinctie van elke oplossing.
- e. Bereken de pK<sub>z2</sub> van H<sub>2</sub>X uit de pH-absorptiegegevens bij een ionensterkte I = 0,1 (neem aan dat de temperatuur 25°C is).

Let op:

$$K_{z2} = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^{2-}]}{[\text{HX}^-]} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{X}^{2-}}}{c_{\text{HX}^-}}$$

$$K_{z2} = \frac{(A - A_{\text{HX}^-})[\text{H}^+]}{(A_{\text{X}^{2-}} - A)} \quad \text{of} \quad A = A_{\text{X}^{2-}} - (A - A_{\text{HX}^-}) \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_{z2}}$$

$$\text{p}f_{\text{H}^+} = \frac{0,509\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

- f. Welke van de door jou gemaakte oplossingen heeft de grootste buffercapaciteit? Bereken deze buffercapaciteit P met behulp van een geschikte methode. Je kunt eventueel gebruik maken van de gegeven vergelijkingen.

$$P = 2,3 \cdot \left\{ [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] + \frac{K_z[\text{H}^+]C}{(K_z[\text{H}^+])^2} \right\}; \quad P = 2,3 \cdot \left\{ \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] + \frac{[\text{X}^{2-}][\text{HX}^-]}{C} \right\}$$

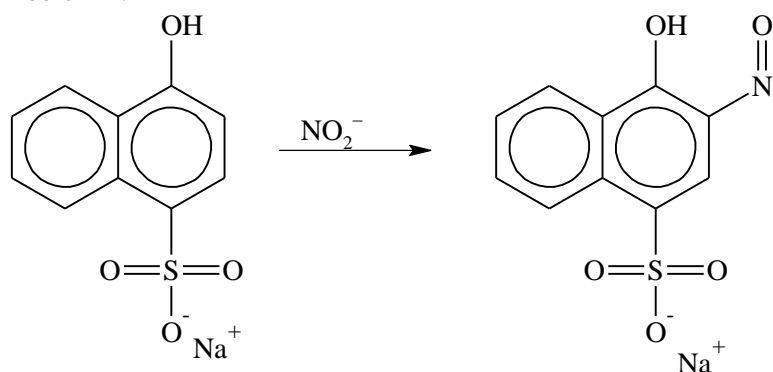
C = de totale zuurconcentratie

$$K_w = 2,0 \cdot 10^{-14} \quad (I = 0,1 \text{ en } T = 298 \text{ K})$$

Totaal voor opgave 2: 30,0 punten

## *Uitwerking Practicum*

Problem 1:



Problem 2:

$\text{p}K_a = 6.0 \pm 0.1$

Voor de kandidaten zijn in te vullen antwoordbladen bijgevoegd. Deze zijn niet in dit verslag opgenomen.