

24^e Internationale Chemieolympiade 1992, Pittsburgh, USA

Theorie met uitwerking

16 juli 1992

1. Begin pas met het werk als het woord "start" op het bord is geschreven.
2. Gebruik een zwarte pen voor het maken van deze toets.
3. Noteer je deelnemersnummer en je naam boven aan elke bladzijde.
4. Noteer je antwoorden binnen de daarvoor bestemde ruimtes. Als het echt nodig is, mogen extra bladzijden worden gebruikt. Schrijf in geen geval op de achterzijde van de opgaven.

Atoommassa's

H	1,008	S	32,06
C	12,01	Cl	35,45
N	14,01	K	39,10
O	16,00	Ca	40,08
Na	22,99	Cr	52,00
Si	28,09	Fe	55,85
P	30,97	Ag	107,9

Fysische constanten

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

$$8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$F = 96,486 \text{ C mol}^{-1}$$

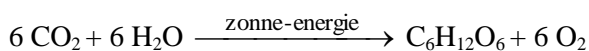
$$R = 0,08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

WIJ WENSEN JE VEEL SUCCES!

Nummer deelnemer:; Naam:

Opgave 1. (10 punten)

Diatomeeën zijn microscopisch kleine organismen, die in de oceanen voorkomen. Ze vormen een rijke voedselbron doordat zij via fotosynthese uit koolstofdioxide en water koolhydraten vormen:



Diatomeeën worden onder andere gegeten door 'krill', een verzamelnaam voor plankton en andere kleine, in zee levende organismen. Het krill is op zijn beurt weer voedsel voor de blauwe vinvis, een walvissoort. Er is 10 kg diatomeeën nodig voor de productie van 1,0 kg krill.

Gedurende de eerste vijf jaar van zijn leven neemt de massa van een blauwe vinvis met 75 kg per dag toe door het eten van krill. Deze walvis eet tien maal deze massa aan krill per dag.

a. Bereken het aantal m^3 CO_2 (0 °C, 1,00 atm/101 kPa) dat door diatomeeën wordt gebruikt om de koolhydraten te produceren die door een blauwe vinvis in de eerste vijf jaar van zijn leven worden verorberd.

Neem aan dat de massatoename van deze walvis in de eerste vijf jaar van zijn leven geheel valt toe te schrijven aan het eten van koolhydraten ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

berekening:

24th IChO, SOLUTIONS

a)(3,5Pt)

$$5 \text{ jaar} \times 365 \text{ dag jaar}^{-1} \times 75 \text{ kg} = 1,4 \cdot 10^5 \text{ kg of } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ uit krill} = 10 \times 136,875 \text{ kg} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ kg}$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ uit diatomeeën} = 10 \times 1,368,750 \text{ kg} = 1,4 \cdot 10^7 \text{ kg}$$

$$(1,4 \cdot 10^{10} \text{ g})(1000 \text{ g kg}^{-1}) (1 \text{ mol CHO}/180 \text{ g}) (6 \text{ mol CO}_2/1 \text{ mol CHO}) (22,4 \text{ L CO}_2/\text{mol}) = 1,02 \cdot 10^{10} \text{ L CO}_2$$

b. (1) Hoeveel m^3 zeewater wordt door diatomeeën verwerkt om de hoeveelheid koolhydraten te produceren die een blauwe vinvis nodig heeft gedurende de eerste vijf jaar van zijn leven. In 1,00 liter zeewater van 24 °C en 1,00 atm/101 kPa is 0,23 mL CO_2 opgelost.

Neem aan dat diatomeeën al het CO_2 uit het zeewater weghalen.

Antwoord: b) (3Pt)

(1) $4,8 \cdot 10^{13} \text{ L}$ (ii) $3,4 \cdot 10^{-5}$ van het totale oceaantvolume

(2) Welke fractie van het totale volume van de oceanen is nodig om te voorzien in de CO₂ die voor de groei van 1000 blauwe vinvissen gedurende de eerste vijf jaar van hun leven nodig is. Het totale volume van de oceanen is 1,37·10¹⁸ m³.

Antwoord:

Van de massa van een volwassen walvis bestaat 3,00 % uit het element stikstof.

c. Bereken de massa aan NH₄⁺ die maximaal beschikbaar komt voor andere in zee levende organismen wanneer een volwassen blauwe vinvis van 9,1·10⁴ kg sterft.

Berekening:

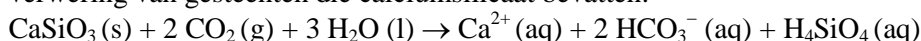
c)(1pt)

Mass of nitrogen from walvis = (0,03)(91·10³ kg) = 2,7·10⁶ g of N

$$\text{mol N} = \text{mol NH}_4^+ = \frac{2,7 \times 10^6 \text{ g N}}{14 \text{ g mol}^{-1}} = 1,9 \times 10^5 \text{ mol}$$

$$\text{mass of NH}_4^+ \text{ produced} = (1,946 \cdot 10^5 \text{ mol})(18 \text{ g mol}^{-1}) = 3,4 \cdot 10^6 \text{ g NH}_4^+$$

Van de massa van een volwassen walvis bestaat 18,0 % uit koolstof. Koolstof kan terugkeren in de atmosfeer als koolstofdioxide, en vervolgens weer uit de atmosfeer verdwijnen door verwerking van gesteenten die calciumsilicaat bevatten:



d. Hoeveel gram CaSiO₃ kan maximaal verwerken door reactie met het CO₂ dat ontstaat door het vergaan van 1000 blauwe vinvissen van 9,1·10⁴ kg elk (het aantal dat er naar schatting per jaar sterft).

Berekening:

d)(2,5 pt)

$$\text{g C per walvis} = (0,18)(91 \cdot 10^3 \text{ kg}) = 1,6 \cdot 10^4 \text{ kg koolstof walvis}^{-1}$$

$$\text{mol C} = \text{mol CO}_2 = \frac{1,6 \cdot 10^4 \text{ kg}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

$$\text{mol CaSiO}_3 \text{ verweerd} = \left(\frac{1 \text{ mol CaSiO}_3}{2 \text{ mol CO}_2} \right) (1,3 \cdot 10^6 \text{ mol}) = 6,5 \cdot 10^5 \text{ mol CaSiO}_3$$

$$\text{g CaSiO}_3 \text{ verweerd} = (6,5 \cdot 10^5 \text{ mol})(116 \text{ g mol}^{-1}) = 7,5 \cdot 10^7 \text{ g CaSiO}_3 \text{ verweerd /walvis}$$

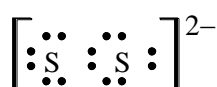
$$\text{g CaSiO}_3 \text{ verweerd t.g.v. de dood van } 1 \cdot 10^3 \text{ walvissen} = (7,5 \cdot 10^7 \text{ g/walvis})(1 \cdot 10^3 \text{ walvissen}) = 7,5 \cdot 10^{10} \text{ g CaSiO}_3$$

Opgave 2. (12 punten)

Veel stroompjes die door gebieden lopen waar metalen worden gewonnen, zijn zuur en bevatten hoge concentraties aan ijzer en sulfaationen. Dit komt doordat zwavelhoudende ertsen in contact komen met de atmosfeer of met zuurstofrijk water. Het meest voorkomende zwavelhoudende mineraal is pyriet (FeS₂). De lading van de ijzerionen in dit mineraal is 2+. Als water uit een ijzerrijk stroompje mengt met zuiver water uit andere stroompjes, dan vormt zich een neerslag van goethiet, FeO(OH). Dit zet zich af op de bodem van het stroompje, terwijl het water erin zuur blijft.

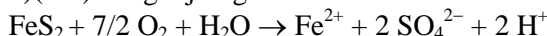
a. Teken de elektronenformule van het S₂²⁻-ion. Alle valentie- elektronen moeten in deze formule zijn aangegeven.

Antwoord: 2. a)(1pt)



Bij de oxidatie van pyriet worden H^+ -ionen, ijzer(II)ionen en sulfaationen gevormd.
b. Geef de vergelijking van deze reactie.

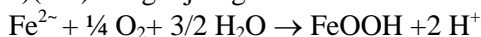
b)(3Pt) Vergelijking:



Als uit de ijzer(II)ionen door oxidatie goethiet, $FeO(OH)$, ontstaat, wordt nog meer H^+ gevormd.

c. Geef de vergelijking van deze reactie.

c)(3Pt) Vergelijking:



d. Bereken hoeveel mol pyriet nodig is om 1,0 liter zuiver water op pH 3,00 te brengen. Neem aan dat het pyriet volledig wordt omgezet in $FeO(OH)$ en H^+ en dat vorming van HSO_4^- verwaarloosd mag worden.

d)(2Pt) Berekening:

$$[H^+] = 10^{-3} M; 1 FeS_2 \rightarrow 4H^+; \text{moles } FeS_2 = 10^{-3} M/4 = 2,5 \times 10^{-4} M$$

(0.5 pt) (1 pt) (0.5pt)

In een bepaald stroompje is de $Fe(II)$ concentratie $0,00835 \text{ mol L}^{-1}$. Via een nauwe doorgang mondt dit stroompje uit in een grote vijver. In de doorgang is de stroomsnelheid 20,0 liter per minuut. Doordat er in de doorgang veel lucht in het stroompje kan komen, wordt daar 15% van de $Fe(II)$ ionen omgezet in $Fe(III)$ ionen. De pH in de vijver is zo hoog (>7) dat er onmiddellijk $Fe(OH)_3$ neerslaat. Na verloop van tijd wordt dit omgezet in Fe_2O_3 .

e. Bereken hoeveel Fe_2O_3 zich afzet gedurende een periode van twee jaar op de bodem van de vijver.

e)(3Pt) Berekening:

$$\text{Total flow into pond in 2 years} = (2 \text{ yr})(365 \text{ days yr}^{-1})(24 \text{ hr day}^{-1})(60 \text{ min hr}^{-1})(20 \text{ L min}^{-1}) = 2,10 \cdot 10^7 \text{ L water (0,5 pt)}$$

$$\text{mol } Fe^{2+} \text{ into pond} = (2,10 \cdot 10^7 \text{ L})(8,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}) = 1,76 \cdot 10^5 \text{ mol (0,5pt)}$$

$$\text{mol } Fe^{3+} \text{ produced} = (0,75)(1,76 \cdot 10^5 \text{ mol}) = 1,32 \cdot 10^5 \text{ mol (0,5pt)}$$

$$\text{mass of deposited } Fe_2O_3 = (1/2)(1,32 \cdot 10^5 \text{ mol})(159,7 \text{ g } Fe_2O_3 \text{ mol}^{-1}) = 1,05 \cdot 10^7 \text{ g (1,5Pt)}$$

Opgave 3. (8 punten)

Coniferylalcohol wordt gewonnen uit naaldbomen. De molecuulformule van deze stof is $C_{10}H_{12}O_3$. Hieronder staan gegevens over coniferylalcohol.

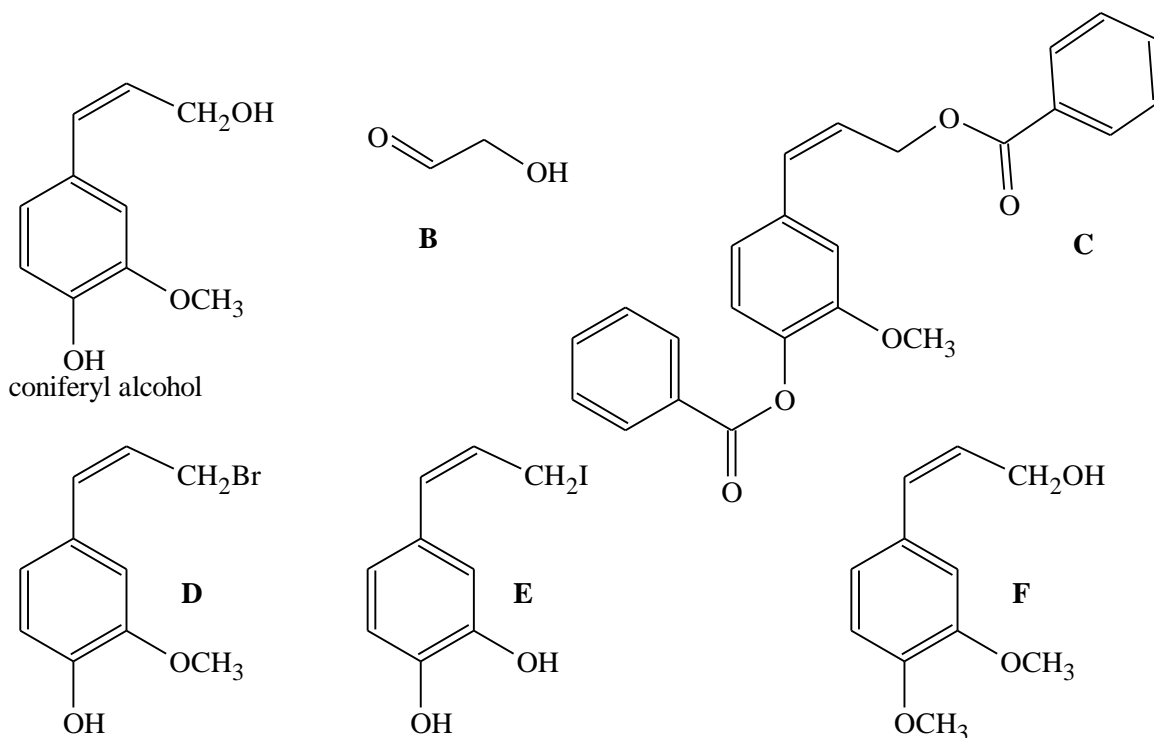
- Het is niet oplosbaar in water of een oplossing van $NaHCO_3$.
- Wanneer een oplossing van Br_2 in CCl_4 aan coniferylalcohol wordt toegevoegd, treedt ontkleuring op en ontstaat verbinding **A** ($C_{10}H_{12}O_3Br_2$).
- Bij ozonolyse van coniferylalcohol ontstaan vanilline (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) en stof **B** ($C_2H_4O_2$).
- Coniferylalcohol reageert onder basische omstandigheden met het zuurchloride van benzeencarbonzuur (C_6H_5COCl). Daarbij ontstaat stof **C** ($C_{24}H_{20}O_5$). Deze stof ontkleurt zeer snel een $KMnO_4$ -oplossing, en is onoplosbaar in verdunde $NaOH$ -oplossing.
- Coniferylalcohol reageert met een koude oplossing van HBr . Daarbij ontstaat stof **D** ($C_{10}H_{11}O_2Br$).
- Aromatische ethers worden door een hete oplossing van HI gesplitst:
 $ArOR + HI \rightarrow ArOH + RI$
Coniferylalcohol reageert met een hete oplossing van HI (overmaat) onder vorming van CH_3I en stof **E** ($C_9H_9O_2I$).
- Coniferylalcohol reageert met CH_3I in een basische oplossing. Daarbij ontstaat stof **F** ($C_{11}H_{14}O_3$) die niet oplosbaar is in sterke base. Stof **F** ontkleurt een Br_2/CCl_4 oplossing.

a. Geef de structuurformules van de stoffen **B** tot en met **F** en van coniferylalcohol.

Formules:

3 a)(6pt)

(1 Pt voor elke structuur)

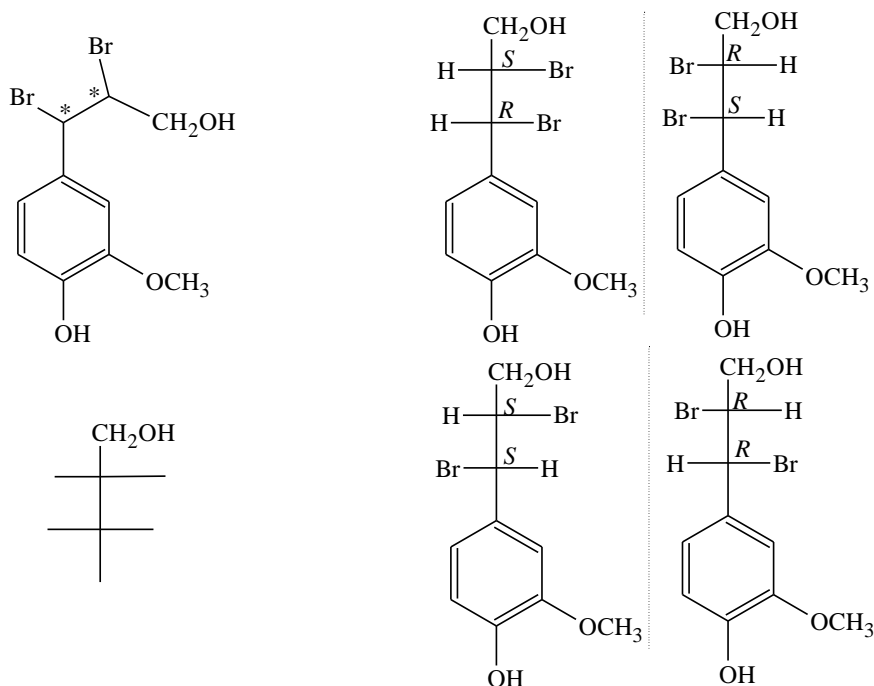


Van stof **A** bestaat een aantal stereoisomeren.

b. Geef de structuurformule van stof **A**. Zet bij elk asymmetrisch centrum van deze structuurformule een sterretje (*). Teken Fischerprojecties van alle stereoisomeren van stof **A**, op de manier die hieronder is aangegeven. Geef in deze projectieformules bij elk asymmetrisch centrum de absolute configuratie aan met een *R* of met een *S*.

b)(2Pt)

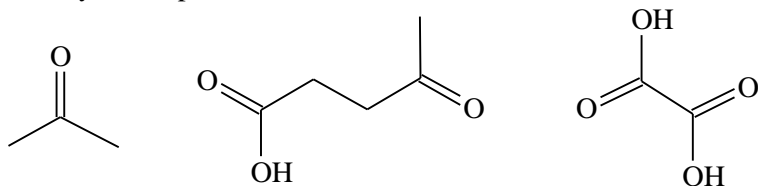
There are no geometric isomers, but there are 4 diastereomers (2 pairs of enantiomers)



Structure = 0.5 pt
 Enantiomers = 0.75
 Fischer projection = 0.5pt
 R,S labels = 0.25pt
 Incorrect assignment = -0.25pt

Opgave 4. (8 punten)

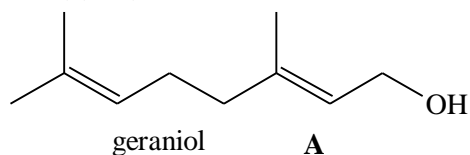
Stof **A** ($C_{10}H_{18}O$) is een terpeenalcohol. Wanneer stof **A** wordt geoxideerd, ontstaat, afhankelijk van de omstandigheden, een C_{10} -aldehyde of een C_{10} -carbonzuur. Eén mol van stof **A** reageert met twee mol broom tot stof **B** met de formule $C_{10}H_{18}OBr_4$. Stof **A** levert bij oxidatieve ozonolyse drie producten:



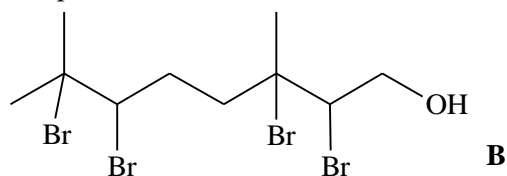
Stof **A** kan reageren met HBr. Daarbij ontstaan onder andere twee acyclische bromiden met de formule $C_{10}H_{17}Br$.

- Geef de structuurformule van stof **A**.
- Geef de structuurformule van stof **B**.
- Geef de structuurformules van de twee acyclische bromiden met de formule $C_{10}H_{17}Br$.
- Stel een mechanisme op voor de vorming van de twee bromiden uit vraag c. Gebruik daarbij structuurformules. Formules bij a, b en c en mechanisme bij d:

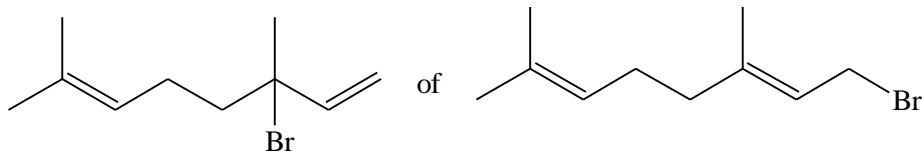
4. a)(2 Pt)



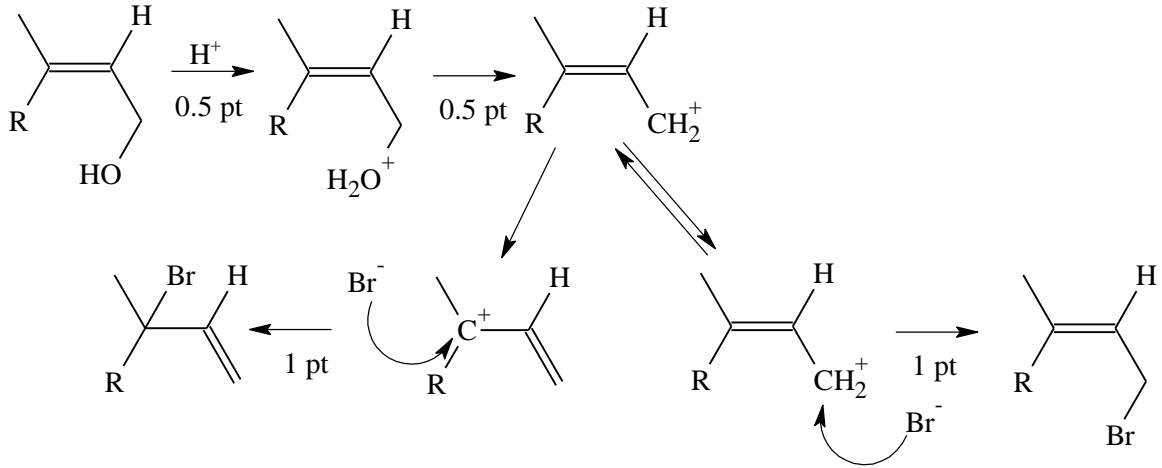
b)(1 pt)



c)(2Pt)



d) (3 Pt)



48

1 pt

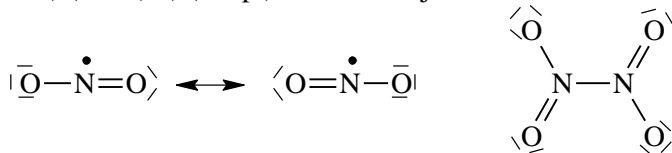
Nummer deelnemer: Naam:

Opgave 5. (8 punten)

Eén van de stikstofoxiden die in de atmosfeer voorkomen, is stikstofdioxide. Het kan dimeriseren tot $N_2O_4(g)$. NO_2 is paramagnetisch, N_2O_4 niet.

- Geef de grensstructuren voor NO_2 .
- Geef de elektronenformule van N_2O_4 .

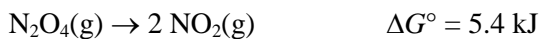
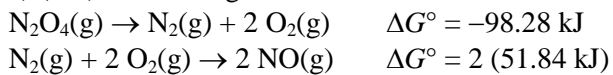
5. a) (0.5Pt) b) (0,5 pt) Formules bij a en b:



Bij 298 K is de $\Delta G^\circ_{\text{vorming}}$ voor $N_2O_4(g)$ 98,28 kJ mol⁻¹, terwijl die van $NO_2(g)$ 51,84 kJ mol⁻¹ is.

c. Bereken welke fractie van een mol $N_2O_4(g)$ zal ontleden bij een constante temperatuur en druk ($T = 298$ K en $p = 1,0$ atm).

c) (3Pt) Berekening:



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K; K = \exp(-5,4 \text{ kJ} / 8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \quad (298\text{K})$$

$$K_p = 0,113 = \frac{(p(NO_2))^2}{p(N_2O_4)} = \frac{(p_T \cdot x(NO_2))^2}{p_T \cdot x(N_2O_4)}$$

$$\frac{(2x/1+x)^2}{(1-x/1+x)} = 4x^2 / (1-x)^2, x = 0,166 = \text{fractie ontleed } N_2O_4$$

d. Bereken bij welke temperatuur de fractie N_2O_4 die zal ontleden, twee keer zo groot is als de bij c. berekende fractie.

ΔH° voor $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ is $+ 58,03 \text{ kJ mol}^{-1}$. Neem aan dat de entropie en de enthalpie niet temperatuurafhankelijk zijn.

d)(2Pt) Berekening:

Double fraction of decomposition = $2(0,166) = 0,332$
 if $0,332 \text{ atm}$ of N_2O_4 decomposes, $0,664 \text{ atm}$ of NO_2 forms,

$$K_p = (0,664)^2 / (1 - 0,332) = 0,494$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln (0,496/0,113) = -(58,030 \text{ J/8,413 J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) [(1/T_2) - (1/298 \text{ K})] \quad T_2 = 318 \text{ K}$$

De dissociatie van $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ in $\text{NO}_2(\text{g})$ is een eerste orde reactie. De snelheidsconstante van deze reactie is $5,3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$)

e. Bereken hoeveel seconden het zal duren totdat 20% van de aanvankelijk aanwezige hoeveelheid N_2O_4 ontleed zal zijn.

e) (1 Pt) Berekening:

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_t}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0} = -kt; \ln 0,80 = -(5,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1})t; t = 4,2 \times 10^{-6} \text{ s}$$

De associatie van $\text{NO}_2(\text{g})$ tot $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ is een tweede orde reactie. De snelheidsconstante van deze reactie is $9,8 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$). De omgekeerde reactie is echter (zoals bij e. al vermeld) een eerste orde reactie. De snelheidsconstante van die reactie is $5,3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$).

f. Bereken uit deze gegevens de evenwichtsconstante K_c (waarde voor de concentratiebreuk bij evenwicht) voor het evenwicht $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ bij $T = 298 \text{ K}$.

f) (1 pt) Berekening

$$K = k_{\text{forward}}/k_{\text{reverse}} = 9,8 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} / 53 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} = 1,8 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1}$$

6. (10 punten)

In deze eeuw is de hoeveelheid koolstofdioxide in de atmosfeer aanzienlijk toegenomen en de verwachting is dat deze blijft toenemen. In het jaar 2020 zal de partiële druk van koolstofdioxide vermoedelijk ongeveer $4,40 \cdot 10^{-4} \text{ atm/4, } 44 \cdot 10^{-2} \text{ kPa}$ bedragen.

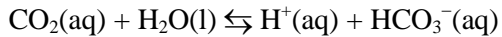
Gebruik voor de nu volgende vragen onderstaande gegevens:

- de constante uit de wet van Henry voor koolstofdioxide in water bij 25°C en een totale druk van $1,00 \text{ atm/101 kPa}$ is gelijk aan $3,39 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$.
- waarden van vormingsenthalpieën in kJ mol^{-1} , bij 25°C :

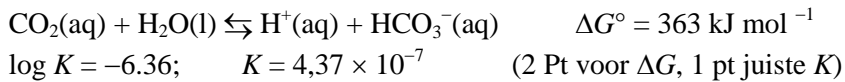
	$\Delta G^\circ_{\text{vorming}}$	$\Delta G^\circ_{\text{vorming}}$
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-386,2	-412,9
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237,2	-285,8
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-587,1	-691,2
$\text{H}^+(\text{aq})$	0,0	0,0

- temperatuur is 25°C
- totale druk is $1,00 \text{ atm/101 kPa}$

a. Bereken de evenwichtsconstante K voor het volgende evenwicht:



6. a) (3Pt) Berekening:



b. Bereken de concentratie in mol L^{-1} van het koolstofdioxide dat opgelost is in gedestilleerd water in evenwicht met CO_2 uit de atmosfeer in het jaar 2020.

Berekening:

b) (2Pt)



$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_{\text{H}} \cdot p(\text{CO}_2)$$

$$2020: [\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,51 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

c. Bereken de pH van de oplossing, bedoeld in b.

Berekening:

c)(4Pt)



$$K = 4,37 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = \frac{x^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$$

$$\text{Solve for } [\text{H}^+] = x; x = 2,57 \cdot 10^{-6}; \text{pH} = 5,59$$

d. Bereken de enthalpieverandering van de reactie tussen $\text{CO}_2(\text{aq})$ en H_2O .

d)(1 pt) Berekening:



De temperatuur van een evenwichtsmengsel van CO_2 in water wordt verhoogd terwijl de concentratie van het opgeloste CO_2 constant wordt gehouden. Daardoor verandert de pH van de oplossing.

e. Zal de pH in dit geval groter of kleiner worden? Omcirkel hieronder het juiste antwoord:

pH wordt groter

pH wordt kleiner

Antw. pH will decrease.

7. (12 punten)

Als de zoetwater-rivieren die uitmonden in de Chesapeake baai overstromen na zware regenval in het voorjaar, dan veroorzaakt de toename van zoet water in de baai een afname van het zoutgehalte in de gebieden waar oesters gekweekt worden. De minimale concentratie aan chloride-ionen die nodig is om oesters normaal te laten groeien, is 8 mg L^{-1} .

Na een week zware regenval wordt het water van de baai geanalyseerd. Dat gaat als volgt:

- Aan 50,00 mL van een monster uit de baai worden een paar druppels K_2CrO_4 oplossing als indicator toegevoegd.
- Het monster wordt dan getitreerd met een $0,00164 \text{ mol L}^{-1}$ AgNO_3 oplossing. Daarvan is 16,16 mL nodig. Het ontstaan van een steenrood neerslag geeft het eindpunt van de titratie aan.

Gebruik voor het beantwoorden van de vragen de volgende gegevens:

$$- K_{\text{s}}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$- K_{\text{s}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,00 \cdot 10^{-12}$$

- a. (1) Bereken de concentratie van het chloride in het monster in mol L⁻¹
 (2) Bevat het water voldoende chloride voor een normale oestergroei? Licht je antwoord toe met een berekening, en omcirkel hieronder de juiste keuze:

Ja, voldoende chloride

Nee, onvoldoende chloride

a) i)(1 Pt)

Berekening: mol Ag⁺ added = mol Cl⁻ present = (0,01616 L)(0,00164 M) = 2,65 · 10⁻⁵ mol

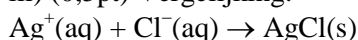
$$[\text{Cl}^-] = \frac{2,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,05000 \text{ L}} = 5,30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

ii) (0,5pt)

mg L⁻¹ Cl⁻ = (5,30 · 10⁻⁴ (mol L⁻¹))(35,5 g mol⁻¹)(1 · 10³ mg g⁻¹) = 18,8 mg L⁻¹, of 18,8 ppm ⇒ voldoende Cl⁻

(3) Geef de vergelijking van de reactie die optreedt tijdens de titratie voordat het eindpunt is bereikt,

iii) (0,5pt) Vergelijking:



(4) Geef de vergelijking van de reactie die de oorzaak is van de kleurverandering bij het eindpunt van de titratie. Omcirkel in je vergelijking de formule van de stof die de steenrode kleur veroorzaakt.

iv)(0,5pt) Vergelijking:



(5) Bereken de concentratie van de chloride-ionen op het moment dat het steenrode neerslag ontstaat. De concentratie van het chromaation is dan 0,020 mol L⁻¹.

v)(1pt) Berekening:

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,00 \cdot 10^{-12}, [\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-2}$$

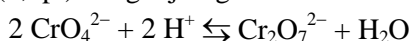
$$[\text{Ag}^+] = 7,07 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{Cl}^-] = K_s / [\text{Ag}^+] = 1,78 \cdot 10^{-10} / 7,07 \cdot 10^{-6} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

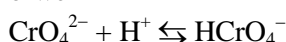
(6) Bij deze titratie moet de oplossing die wordt getitreerd neutraal zijn of een beetje basisch.

Als de oplossing zuur zou zijn, zou, naast de bij (3) gegeven reactie, een reactie optreden die het eindpunt van de titratie zou beïnvloeden. Geef de vergelijking van deze reactie.

vi) (0,5pt) Vergelijking:



ofwel



Als een monster dat getitreerd moet worden te zuur is, wordt gewoonlijk een buffer toegevoegd om het monster op de goede pH te krijgen en te houden. Stel dat een bepaald watermonster uit de baai een pH van 5,100 heeft. Dat is te zuur om de analyse nauwkeurig te kunnen uitvoeren.

b. (1) Welke van de hieronder genoemde bufferoplossingen is geschikt om de pH van het monster op ongeveer 7,200 te brengen en te houden? Omcirkel het nummer van de buffer die je daarvoor zou kiezen en licht je keuze toe met een berekening.

nr	samenstelling van de buffer	K _z zwak zuur (bij 25° C)
1	0,100 mol L ⁻¹ melkzuur/0,100 mol L ⁻¹ natriumlactaat	1,4 · 10 ⁻⁴
2	0,100 mol L ⁻¹ azijnzuur/0,100 mol L ⁻¹ natriumacetaat	1,8 · 10 ⁻⁵
3	0,100 mol L ⁻¹ natriumdiwaterstoffsfaaf/0,100 mol L ⁻¹ natriummonowaterstoffsfaaf	6,2 · 10 ⁻⁸
4	0,100 mol L ⁻¹ ammoniumnitraat/0,100 mol L ⁻¹ ammonia	5,6 · 10 ⁻¹⁰

Neem aan dat de buffer niet reageert met het monster of met de titreervloeistof.

b) i) (0,5pt) Berekening:

Buffersysteem 3 is het beste, met een $pK_z = 7,2$. Dit systeem heft een maximale buffercapaciteit als $pH = pK_z$.

(2) Bereken hoeveel gram van het zwakke zuur en van de geconjugeerde base je nodig zou hebben om 500 mL van de bufferoplossing die je bij (1) hebt gekozen, te maken.

ii)(2Pt) Berekening:

$$0,10 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4 (0,500 \text{ L})(119,98 \text{ g mol}^{-1}) = 6,0 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$$

$$0,10 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 (0,500 \text{ L})(141,96 \text{ g mol}^{-1}) = 7,1 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$$

De chlorideconcentratie van een ander monster van 50,00 mL water uit de baai werd bepaald volgens de Volhardmethode. Bij deze methode wordt een overmaat AgNO_3 aan het monster toegevoegd. De overmaat Ag^+ wordt getitreerd met een KSCN oplossing van bekende molariteit. Daarbij wordt een neerslag van AgSCN gevormd.

Bij een titratie volgens deze methode werd 50,00 mL $0,00129 \text{ mol L}^{-1} \text{AgNO}_3$ oplossing toegevoegd en was 27,46 mL $1,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{KSCN}$ oplossing nodig om de overmaat Ag^+ te titreren.

c. Bereken de concentratie van het chloride in het monster uit de baai.

c)(2,5Pt) Berekening:

$$\text{mol Ag}^+ \text{ toegevoegd} = (0,05000 \text{ L})(0,00129 \text{ mol L}^{-1}) = 6,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

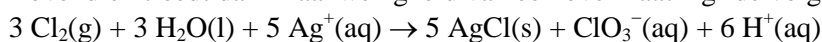
$$\text{mol Ag}^+ \text{ overgebleven} = (0,02746 \text{ L})(1,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{mol Cl}^- \text{ in monster} = 6,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} - 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 2,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,05000 \text{ L}} = 5,16 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Als de chlorideconcentratie in water veel hoger is, dan kan deze gravimetrisch worden bepaald door Cl^- neer te slaan als AgCl . Een storende factor bij deze methode is het feit dat AgCl gemakkelijk ontleedt onder invloed van licht: $\text{AgCl(s)} \xrightarrow{h\nu} \text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$

Bovendien treedt dan in aanwezigheid van een overmaat Ag^+ de volgende reactie op:



Van een monster van 3,000 gram AgCl , dat in contact staat met een oplossing met $\text{Ag}^+(\text{aq})$, ontleedt 0,0100 gram onder invloed van licht. Daarbij treden de hierboven vermelde reacties op.

d. Bereken de massa van de vaste stof die er in totaal aanwezig is nadat deze reacties hebben plaatsgevonden.

d)(3Pt) Berekening:

$$\frac{0,010 \text{ g AgCl}}{143,35 \text{ g/mol}} = 6,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol AgCl lost}$$

$$\text{mol Cl}_2 \text{ produced} = (\frac{1}{2})(6,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol}) = 3,49 \cdot 10^{-5} \text{ mol Cl}_2$$

$$\text{mol new AgCl produced} = (\frac{5}{3})(3,49 \cdot 10^{-5} \text{ mol}) = 5,82 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{g AgCl} = (5,82 \times 10^{-5} \text{ mol})(143,35 \text{ g mol}^{-1}) = 0,00834 \text{ g AgCl produced}$$

$$\text{g Ag produced} = (6,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol})(107,9 \text{ g mol}^{-1}) = 7,53 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{mass of sample} = 3,000 \text{ g} - 0,0100 \text{ g} + 0,00834 \text{ g} + 0,00753 \text{ g} = 3,006 \text{ g}$$

The total mass of the solid ($\text{AgCl} + \text{Ag}$) will be too high by 0,006 g.

Opgave 8. (10 punten)

Op een bijlage staan drie Pourbaixdiagrammen, één voor water, één voor stikstof en één voor mangaan. In die voor stikstof en voor mangaan zijn de grenslijnen uit het diagram voor water met stippellijnen (.....) weergegeven. Gebruik deze voor het beantwoorden van de volgende vragen.

a. Geef de formule van het stikstofbevattende deeltje dat hoofdzakelijk aanwezig is in een zuurstofrijk meer met normale pH (pH is ongeveer 6,0).

Formule: a) (0,5pt) N_2 or NO_3^-

b. Geef de formule van het mangaan bevattende deeltje dat hoofdzakelijk aanwezig is in zeer zuurstofarme meren, rijk aan organische verbindingen en sterk verontreinigd met basische stoffen (pH is ongeveer 12,0).

Formule: b) (0,5pt) $\text{Mn}(\text{OH})_2$

Het komt nogal eens voor dat helder, enigszins zuur water, afkomstig uit bronnen (pH is ongeveer 5,0), op den duur een zwart, mangaan bevattend neerslag veroorzaakt in toiletpotten.

c. (1) Geef de formule van het zwarte neerslag.

Formule: c) i) (0,5pt) MnO_2

(2) Geef de formule van het mangaan bevattende deeltje zoals dat voorkomt in het bronwater in de bodem

Formule: ii) (0,5pt) Mn^{2+}

Volgens de Pourbaixdiagrammen zouden sommige van de mangaanbevattende deeltjes $\text{NH}_3(\text{aq})$ en $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ moeten oxideren tot $\text{N}_2(\text{g})$.

d. Welke van de onderstaande deeltjes doen dit? Geef je antwoord aan door deze deeltjes te omcirkelen:

Mn $\text{Mn}(\text{OH})_2$ Mn^{2+} Mn_3O_4 Mn_2O_3 MnO_2 MnO_4^{2-} MnO_4^-

d) (1pt) Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_4^- , MnO_4^{2-}

Ammoniumpermanganaat (NH_4MnO_4) is een zeer bekend zout, maar ammoniummanganaat ($(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$) niet.

e. (1) Geef de reactievergelijking voor de ontleding van NH_4MnO_4 tot MnO_2 en N_2 .

Vergelijking:

i) (1,5 pt) $2 \text{NH}_4\text{MnO}_4 \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2 + \text{N}_2$

(2) Geef de reactievergelijking voor de ontleding van $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ tot Mn en N_2 .

Vergelijking:

ii) (1,5pt) $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4 \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{Mn} + \text{N}_2$

Pourbaixdiagrammen kunnen ook kwalitatief worden toegepast op vaste stoffen, bijvoorbeeld om af te leiden of het gevaarlijk zou kunnen zijn om ze samen te wrijven in een mortier.

f. (i) Is het gevaarlijk om kaliumnitraat en mangaan samen te wrijven?

Antwoord met ja of nee:

(ii) Is het gevaarlijk om kaliumnitraat en mangaandioxide samen te wrijven?

Antwoord met ja of nee:

f) i) (0,5pt) ja ii) (0,5pt) nee

De normaalpotentiaal E° voor het redoxkoppel $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ is +1,692 V.

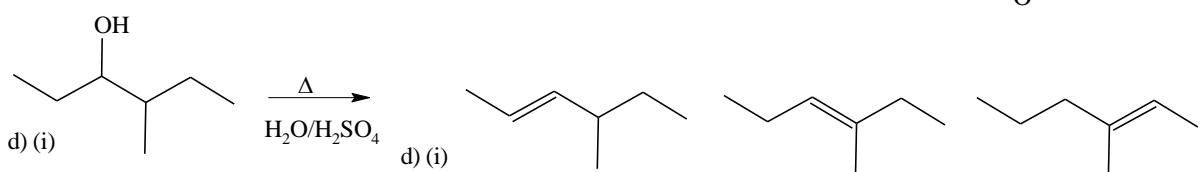
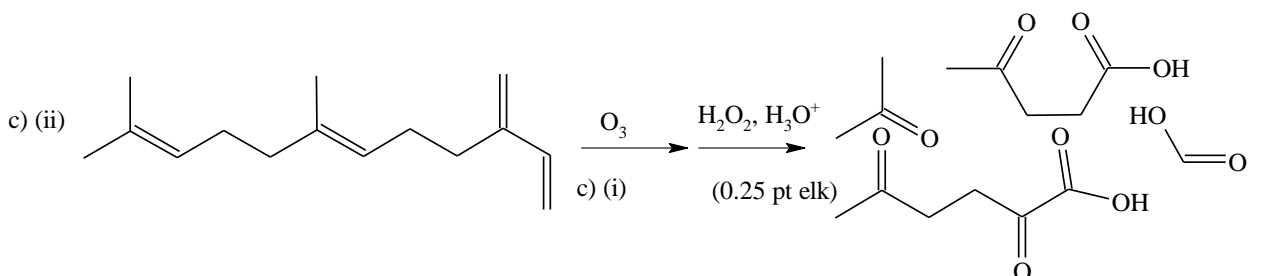
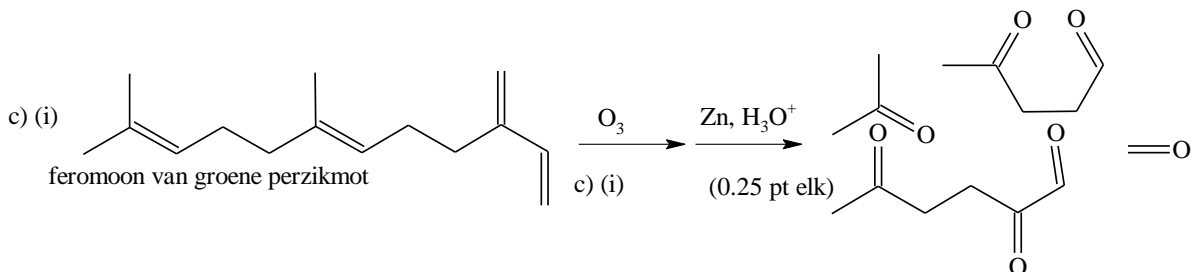
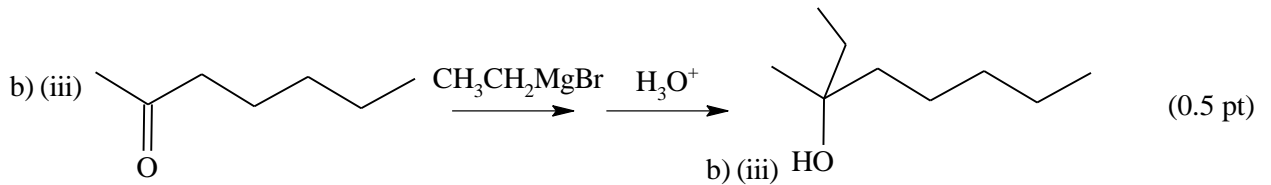
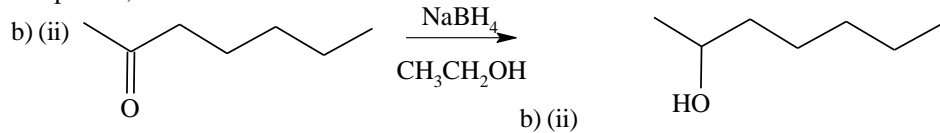
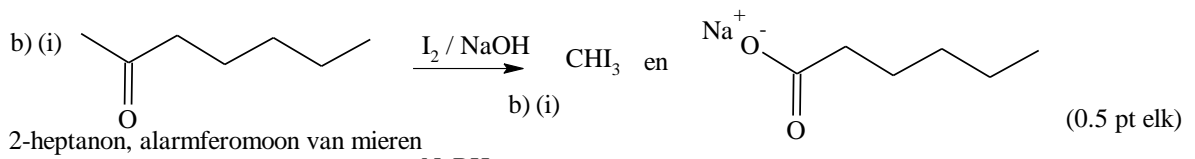
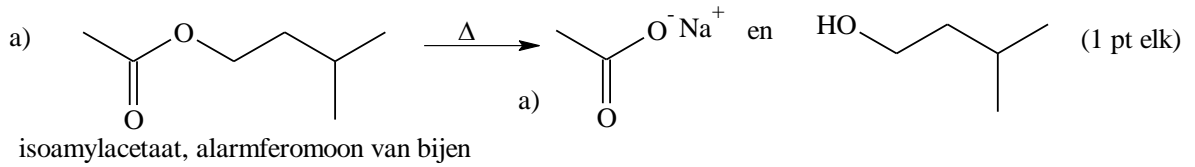
g. Bereken met behulp van de Nernstvergelijking de potentiaal voor dit koppel bij 25 °C, als $[\text{MnO}_4^-] = 0,00100 \text{ mol L}^{-1}$ en de pH = 4,000.

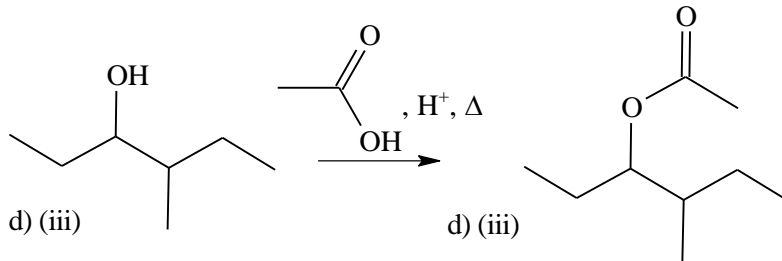
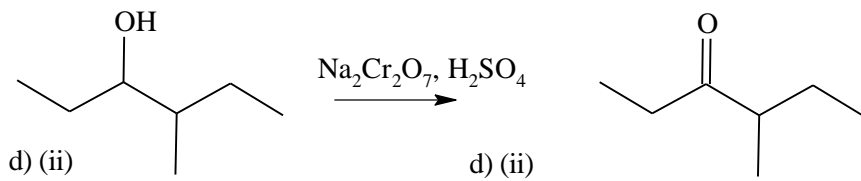
Berekening:

g) (3Pt) $E = E^\circ + 0,0591/3 \log[\text{MnO}_4^-] + 0,0591/3 \log[\text{H}^+]^4$
 $= 1,692 \text{ V} + 0,0197 \log 0,001 - 0,0788 \text{ pH} = 1,633 - 0,0788 \text{ pH} = 1,3 \text{ V}$

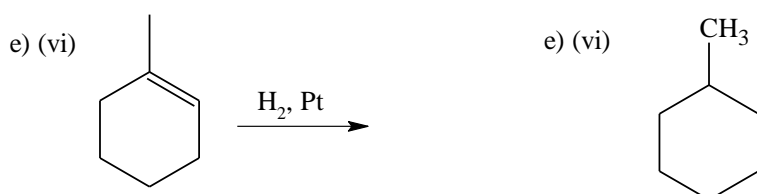
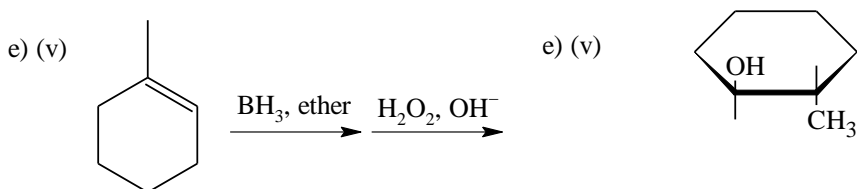
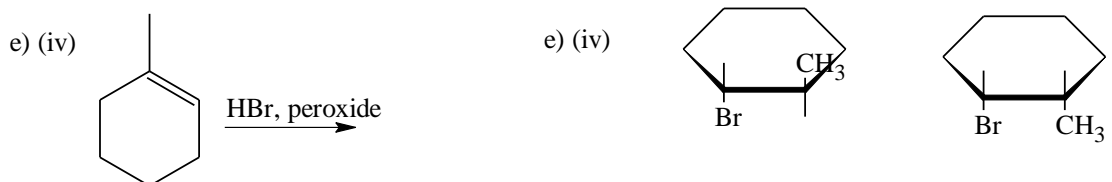
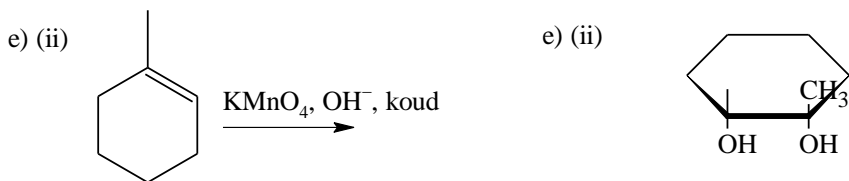
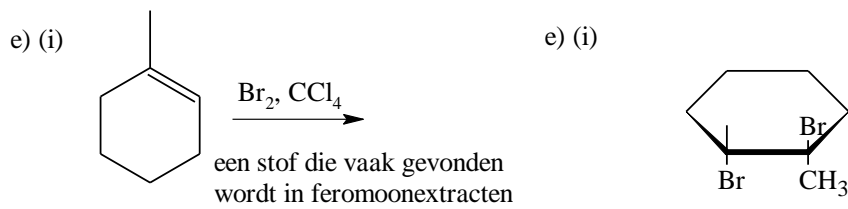
Opgave 9. (12 punten)

Feromonen zijn stoffen of mengsels van stoffen die door insecten en sommige andere dieren worden afgescheiden. Zo kunnen zij communiceren met soortgenoten. In deze opgave krijg je te maken met een aantal reacties die dienen om de structuur van bepaalde feromonen op te helderen. Je moet telkens de structuurformule(s) geven van de organische stof(fen) die wordt/worden gevormd. Bij onderdeel e. moet je, waar van toepassing, *cis/trans*-formules geven. Andere vormen van stereoisomerie hoeft je niet in je antwoorden te betrekken. Overal waar twee pijlen achter elkaar staan, hoeft je alleen de formule(s) van het/de eindproduct/en te geven.

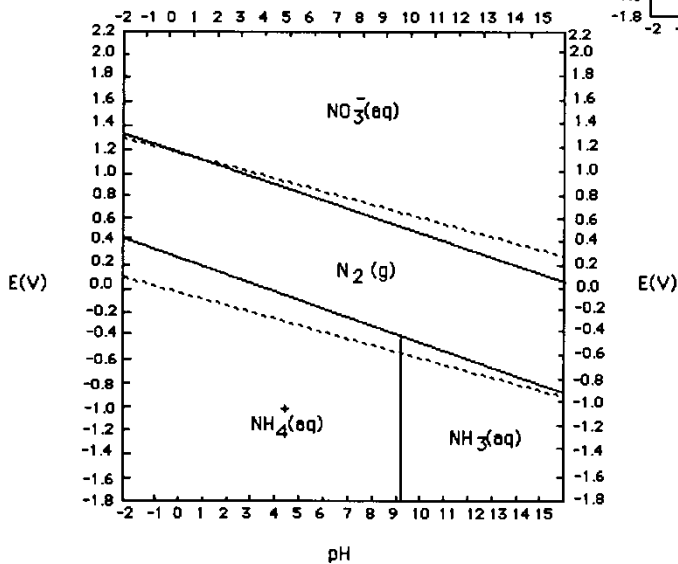
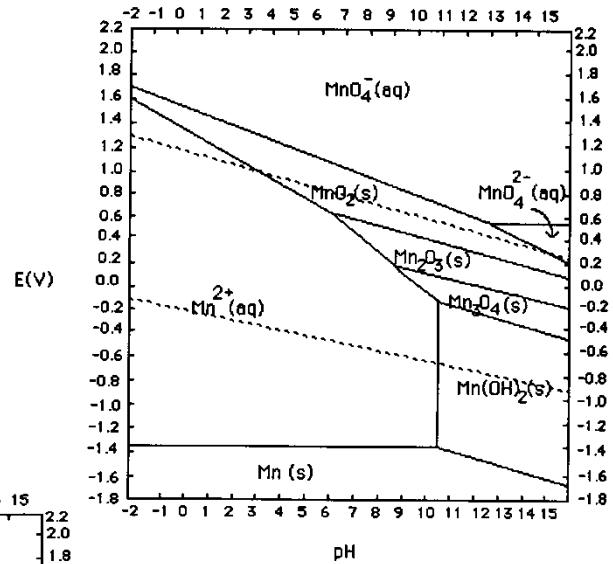
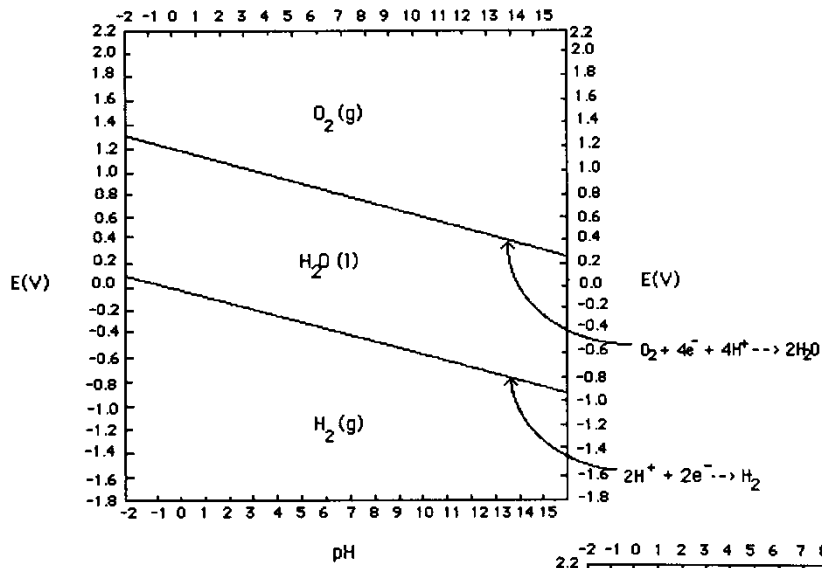




Geef de geometrische (*cis-trans*)-isomeren aan waar het past in e).
Andere vormen van stereoisomerie moeten niet vermeld worden.



Bijlage bij opgave 8: Pourbaix-diagrammen



Practicum

14 juli 1992

BELANGRIJKE INFORMATIE VOORAF:

- Het practicum van deze 24^e chemie olympiade in Pittsburgh bestaat uit één onderdeel.
- Voor dit werk is vijf uur beschikbaar.
- Lees de tekst van deze practicumtoets eerst helemaal door, alvorens met het werk te beginnen.
- De resultaten moeten vermeld worden op het bijgaande vraag- en antwoordformulier. Voordat je de zaal verlaat lever je het ingevulde antwoordformulier in. Controleer of je naam en nummer er op staan.
- Als je eerder klaar bent, kun je vragen of je de zaal mag verlaten. Heb je andere vragen, wend je dan tot de assistent.

WAARSCHUWING:

In de practicumzaal moet je te allen tijde een veiligheidsbril dragen. Verder moet je voor het pipetteren een pipetteerballon gebruiken. De bril mag niet af, ook niet om bijvoorbeeld een buret af te lezen. Doe je de bril toch af of pipetteer je met de mond, dan krijg je een waarschuwing. Een tweede waarschuwing kost je vijf scorepunten. Bij een derde word je verwijderd en krijg je nul punten voor het practicum.

Wij wensen je heel veel succes!

nummer deelnemer:

nummer oplossing:

Het effect van CO₂ op de oplosbaarheid van CaCO₃

CaCO₃ is slecht oplosbaar. In CO₂-rijk grondwater lost CaCO₃ echter wel op. Op die manier ontstaan grotten en holten in kalksteenformaties.

In dit experiment ga je bepalen hoe groot de oplosbaarheid is van CaCO₃ in water verzadigd met CO₂, en in zuiver water. De [Ca²⁺] wordt daarbij bepaald door middel van een complexometrische titratie met een oplossing van EDTA (ethaandiaminetetraacetaat). De molariteit van deze oplossing zal je in dit experiment zelf vaststellen met analytisch zuiver CaCO₃.

Voorschrift voor de bepaling van (Ca²⁺)

1. IJk je pH-meter volgens de hier bijgevoegde instructies.
2. Op je tafel staat een plastic fles van 250 mL met op het etiket 'CaCO₃(sat)/CO₂(sat)'. Deze fles bevat een oplossing die verzadigd is met CaCO₃ en CO₂. Meet de pH van deze oplossing (zie instructies voor het gebruik van de pH-meter) en noteer deze.
3. Filtreer de inhoud van deze fles in een tweede plastic fles om eventueel aanwezig vast CaCO₃ te verwijderen. Sluit, zodra de filtratie voltooid is, deze fles onmiddellijk af.
4. Meet en noteer weer de pH van de oplossing. Open daartoe de fles juist lang genoeg om de meting uit te voeren, en sluit hem daarna weer goed af.
5. Open de fles en breng een hoeveelheid van 25 mL over in een erlenmeyer. Sluit de fles weer zo snel mogelijk. Breng op dezelfde wijze nog twee hoeveelheden van 25 mL over in twee andere erlenmeyers.
6. Voeg onder roeren aan de inhoud van elk van de drie erlenmeyers 15 druppels 6 M HCl-oplossing toe. Eventueel gevormd CaCO₃ dient daardoor op te lossen. Ga, voordat je met de volgende stap verder gaat, na of er inderdaad geen vast CaCO₃ in de erlenmeyer aanwezig is. Is dit wel het geval, dan moet nog even geroerd worden.

De nu volgende stappen 7–10 moeten eerst met de oplossing uit één van de erlenmeyers worden uitgevoerd en daarna met de tweede en de derde worden herhaald.

7. Voeg aan de inhoud van een erlenmeyer 5 mL toe van de 'pH 10 NH₃ buffer'.
8. Doe er 20 druppels bij van de oplossing uit de fles met het etiket '0,001 M Mg²⁺/EDTA⁴⁻'.

Dit is nodig om de indicator naar behoren te laten functioneren.

- Voeg tenslotte 5 druppels Calmagite-indicator toe.
- Titreer de inhoud van de erlenmeyer met de aanwezige EDTA-oplossing (deze is ongeveer 0,01 M) tot de kleur verandert van rood naar blauw.
Lees steeds tot op 0,01 mL nauwkeurig af.
Om een idee te krijgen van de kleur bij het eindpunt van de titratie is het handig om een referentieoplossing te maken van wat water, buffer, twee druppels EDTA en indicator.
- Als je klaar bent met stappen 1-10, breng dan de rest van de bij stap 3 verkregen gefiltreerde verzadigde oplossing over in een geschikt bekerglas. Verhit deze oplossing totdat deze bijna kookt. Houd de oplossing 5 minuten op deze temperatuur en roer met een magnetische roerder. De roerder moet op stand 6 staan. Het verwarmingselement moet in het begin op HIGH. Je moet CO₂ kunnen zien ontwijken en er kan wat CaCO₃ neerslaan.
- Als de 5 minuten om zijn, haal dan met een tang het bekerglas van de kookplaat af en zet het in een ijsbad. Laat de inhoud op kamertemperatuur komen.
- Meet en noteer de pH van de afgekoelde oplossing.
- Filtreer de oplossing om eventueel rondzwevend CaCO₃ te verwijderen.
- Breng in drie erlenmeyers telkens een hoeveelheid van 25 mL van deze gefiltreerde oplossing over. Voeg ongeveer 25 mL gedeïoniseerd water toe aan de inhoud van elk van deze drie erlenmeyers, gevolgd door 15 druppels 6 M HCl-oplossing.
- Titreer elk van deze drie oplossingen zoals beschreven in stappen 7–10.

Voorschrift voor het bepalen van de molariteit van een EDTA oplossing

- Weeg ongeveer 0,35 gram gedroogd, analytisch zuiver CaCO₃ nauwkeurig af (molaire massa van CaCO₃: 100,09 g mol⁻¹). Dit CaCO₃ vind je in het weegflesje in de exsiccator.

LET OP: CaCO₃ is hygroscopisch.

- Voeg 25 mL gedeïoniseerd water toe aan het CaCO₃. Voeg vervolgens voorzichtig 5 mL 6 M HCl-oplossing toe. Dek vervolgens snel af met een horlogeglas.
- Breng de oplossing, nadat het CaCO₃ is opgelost, kwantitatief over in een 250 mL maatkolf en vul aan tot de maatstreep.
- Breng in drie erlenmeyers telkens een hoeveelheid van 25 mL van de standaard Ca²⁺-oplossing over.
- Titreer elk van deze drie oplossingen zoals beschreven in stappen 7–10.

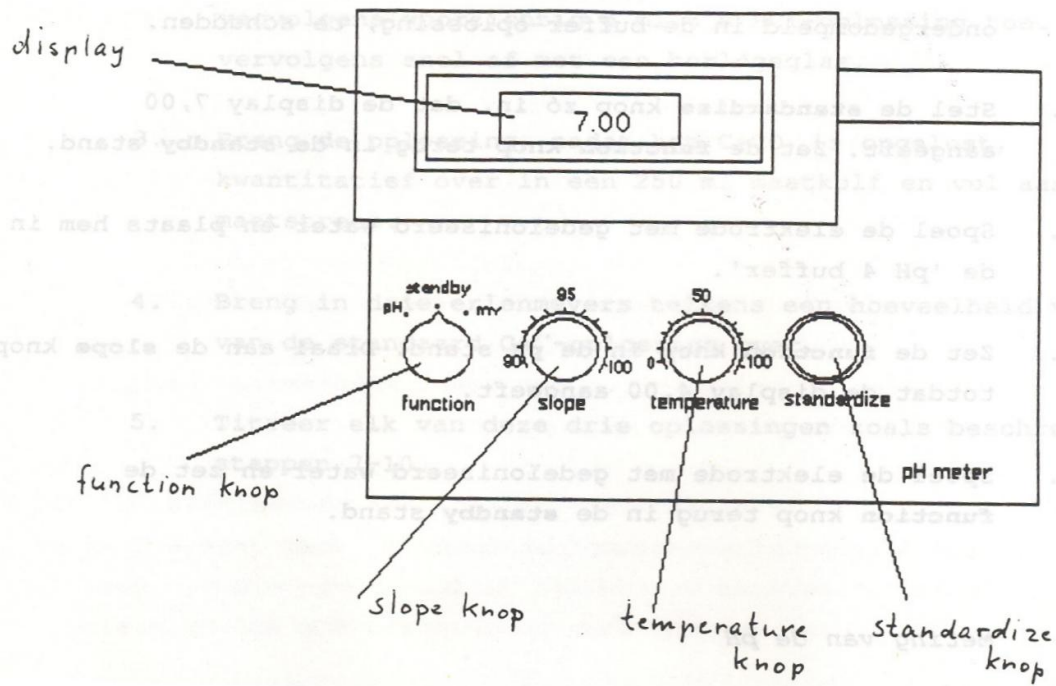
Instructies voor het gebruik van de pH-meter

IJking van de pH-meter:

- Zet de 'function' knop in de pH stand.
- Plaats de elektrode in de 'pH 7 buffer' en zet de 'temperature' knop op de temperatuur van de bufferoplossing. Verwijder alle luchtbelletjes die aan het uiteinde van de elektrode ingesloten zijn door deze elektrode, ondergedompeld in de bufferoplossing, te schudden.
- Stel de 'standardize' knop zó in, dat de display 7,00 aangeeft. Zet de 'function' knop terug in de 'standby' stand.
- Spoel de elektrode met gedeïoniseerd water en plaats hem in de 'pH 4 buffer'.
- Zet de 'function' knop in de pH stand. Draai aan de 'slope' knop totdat de display 4,00 aangeeft.
- Spoel de elektrode met gedeïoniseerd water en zet de 'function' knop terug in de 'standby' stand.

Meting van de pH

- Zet de 'function' knop in de pH stand.
- Plaats de elektrode in de oplossing. Stel de temperatuur van de oplossing in en verwijder de luchtballen zoals bij stap 2 aangegeven.
- Noteer de pH als het display een constante waarde aangeeft. Spoel de elektrode met gedeïoniseerd water af.
- Herhaal stappen 8 en 9 voor elke volgende oplossing.



Vraag- en antwoordformulier
Nummer oplossing:

Nummer deelnemer:

1. (8 punten)

a Noteer de pH van de verstrekte oplossing bij stap 2.

b Noteer de pH van de gefiltreerde oplossing bij stap 4.

c Noteer de pH van de gekoelde oplossing bij stap 13.

2. (16 punten)

a Noteer de massa van het ingewogen CaCO_3 .

b Noteer hieronder voor tenminste drie bruikbare titraties het aantal mL EDTA-oplossing dat bij de titratie van de standaard Ca^{2+} -oplossing verbruikt is. Bereken uit deze waarde het gemiddelde en noteer dit ook.

.....

.....

.....

Gemiddeld:.....

c Hoe groot is de concentratie in mol L^{-1} van de gebruikte EDTA-oplossing? Noteer deze concentratie hieronder. Geef de berekening op pagina 18

3. (10 punten)

a Noteer hieronder voor tenminste drie bruikbare titraties het aantal mL EDTA-oplossing dat bij de titratie van de oplossing die met CaCO_3 en CO_2 verzadigd is, is verbruikt. Bereken uit deze waarden het gemiddelde en noteer dit ook.

.....

.....

.....

Gemiddeld:.....

b Hoe groot is de oplosbaarheid van CaCO_3 (in mol L^{-1}) in de oplossing die verzadigd is met CO_2 ? Noteer de oplosbaarheid hieronder en geef de berekening op pagina 18.

4.(10 punten)

a Noteer hieronder voor tenminste drie bruikbare titraties het aantal mL EDTA-oplossing dat bij de titratie van de oplossing die verzadigd is met CaCO_3 en vrij is van CO_2 is verbruikt. Bereken uit deze waarden het gemiddelde en noteer dit ook.

.....

.....

.....

Gemiddeld:

b Hoe groot is de oplosbaarheid van CaCO_3 (in mol L^{-1}) in de oplossing die vrij is van CO_2 ? Noteer de oplosbaarheid hieronder en geef de berekening op pagina 18.

5 (8 punten)

a Noteer alle ionsoorten waarvan de concentratie toeneemt tengevolge van het oplossen van CaCO_3 in water.

b Hieronder staan korte beschrijvingen van twee met CaCO_3 verzadigde oplossingen. Omcirkel de beschrijving van de oplossing waarin de concentratie van CO_3^{2-} het hoogst is.

Een oplossing verkregen door $\text{CaCO}_3(\text{s})$ op te lossen in met CO_2 verzadigd water

Een oplossing verkregen door $\text{CaCO}_3(\text{s})$ op te lossen in CO_2 -vrij water

c Denk je dat, afgezien van je meetresultaten, de oplosbaarheid van CaCO_3 zal toenemen, afnemen of gelijk zal blijven, wanneer de CO_2 uit deze oplossing wordt verwijderd. Omcirkel hieronder het juiste antwoord.

toenemen

afnemen

gelijk blijven

Berekeningen

Berekening bij 2c:

Berekening bij 3b:

Berekening bij 4b: