

# Nationale Chemieolympiade 1985

gehouden op woensdag 12 juni 1985 te Eindhoven van 8.30–12.30 uur.

## Deel I: Theorie.

Deze eindronde bestaat uit 33 vragen verdeeld over 7 opgaven  
De eindronde duurt maximaal 4 klokuren

### Aanwijzingen:

1. Bij het nazien van het schriftelijk werk zal voor de beoordeling vooral gelet worden op:
    - a. het vermelden van eenheden in de antwoorden waar dat mogelijk is.
    - b. het compleet formuleren van de antwoorden. Het aangeven van oplossingen door middel van grote gedachtesprongen is onvoldoende; anderzijds hoeft ook geen uitvoerige beantwoording te worden nagestreefd.
    - c. het precies beantwoorden van wat gevraagd wordt: niet meer, niet minder.
  2. Het werk bestaat uit 7 opgaven. Dat is veel werk. Zie maar hoe ver je komt.  
Totaal kunnen maximaal 60 punten worden gescoord. De verdeling van de punten over de opgaven is als volgt:
- |        |   |   |   |   |   |    |    |
|--------|---|---|---|---|---|----|----|
| Opgave | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6  | 7  |
| punten | 8 | 6 | 9 | 8 | 8 | 10 | 11 |
3. Het wordt van harte aanbevolen om de opgaven voor de beantwoording, eerst geheel door te lezen!!!
  4. Iedere opgave moet op een apart vel papier gemaakt worden.

Wij wensen jullie veel inspiratie toe, goede moed en inventiviteit.

VEEL SUCCES!!!

## ■ Opgave 1

Men kan op verschillende manieren in koolstofverbindingen chlooratomen invoeren. Eén van de mogelijkheden is de chlorering van alkanen door fotochemische substitutie. Men neemt aan dat deze substitutie plaatsvindt via een radicaalmechanisme.

- 1 Beschrijf dit mechanisme voor de chlorering van ethaan met behulp van vergelijkingen in structuurformules.

Bij de chlorering van 2-methylpropan ontstaan twee monosubstitutieproducten.

- 2
1. Welke stap in het mechanisme bepaalt welk eindproduct ontstaat?
  2. Wanneer aangenomen wordt dat de kans op vervanging van ieder H-atoom gelijk is, welke verhouding kan dan verwacht worden voor de relatieve opbrengst van de eindproducten. Leg dat uit.

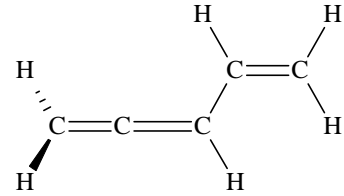
In de praktijk blijkt de verhouding 64% 1-chloor-2-methylpropan en 36% 2-chloor-2-methylpropan te zijn. Dit wijkt significant af van de veronderstelling onder  2.

- 3 Welke conclusie kan getrokken worden uit deze gegevens met betrekking tot de stabiliteit van de radicalen die als tussenproduct bij de chlorering optreden? Motiveer je antwoord.

Bij zorgvuldige analyse van het mengsel worden kleine hoeveelheden van de stoffen 2, 2, 3, 3-tetramethylbutaan; 2,5-dimethylhexaan en nog een derde alkaan aangetroffen.

- 4 Geef de naam en structuurformule van dit derde alkaan.  
 □5 Welke van deze drie alkanen wordt het meest en welke het minst aangetroffen?

Een andere mogelijkheid om chlooratomen in te bouwen is de additie van chloor aan alkenen.  $\text{Cl}_2$  kan in zwak polair milieu vrij gemakkelijk door additie worden ingevoerd in 1,2,4-pentatriëen:



- 6 Geef van elk C-atoom de hybridisatietoestand en teken het “orbitalenplaatje” van de stof.  
 □7 Geef de vier producten die ontstaan (structuurformules) bij de additie van 1 mol  $\text{Cl}_2$  aan 1 mol 1,2,4-pentatriëen (Géén stereoisomeren!).

## ■ Opgave 2

Voor een reactie waarbij A en B worden omgezet in C werden bij vier experimenten de volgende resultaten verkregen:

	temp. (K)	[A] in mol L <sup>-1</sup>	[B] in mol L <sup>-1</sup>	vormingssnelheid (in mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
1	300	0,03	0,03	$8,10 \cdot 10^{-7}$
2	300	0,06	0,06	$6,48 \cdot 10^{-6}$
3	300	0,06	0,09	$1,458 \cdot 10^{-5}$
4	320	0,03	0,03	$3,24 \cdot 10^{-6}$

- 8 Hoe luidt de snelheidsvergelijking van deze reactie? Wat is de dimensie van  $k$ ?  
 □9 Bereken de reactiesnelheidsconstante  $k$  bij 300 K.  
 □10 Bereken de activeringsenergie van deze reactie.

Geef duidelijk aan hoe je aan je antwoorden bent gekomen.

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

## ■ Opgave 3

Aluminium wordt gemaakt door elektrolyse van een smelt die als hoofdbestanddelen aluminiumoxide en kryoliet ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) bevat.

Aan de anode, die van grafiet is, wordt tijdens de reactie zuurstof gevormd. Het gas dat het anodecompartiment verlaat is een mengsel van  $\text{CO}_2$  en CO.

De elektrolyse wordt uitgevoerd met een spanning van 4 à 5 volt bij een temperatuur van ca. 1240 K.

Om een ton aluminium te produceren is 450 kg grafiet nodig. Om grafietanodes te produceren voor de bereiding van een ton aluminium wordt  $1,4 \cdot 10^{10} \text{ J}$  verbruikt.

De standaard Gibbsenergie (standaardveranderingen in de Gibbsenergie) zijn voor de volgende reacties:



- 11 Bereken de samenstelling van het gasmengsel van het anodecompartiment in molverhouding, uitgaande van de volgende gegevens.

De verhouding tussen de dichtheden van het gasmengsel uit het anodecompartiment en van CO is 1,4284, bij gelijke  $p$  en  $T$ .

- 12 Geef nu de totaal vergelijking voor de elektrolyse.

Neem daarbij aan dat kryoliet niet deelneemt aan de elektrolyse en dat de gassen zich als ideaal gas gedragen.

De elektrolyse kan ook uitgevoerd worden met inerte elektroden, die niet met zuurstof reageren.

- 13 Laat door berekening zien op welke manier de elektrolyse energetisch voordeliger uitgevoerd kan worden.
1. of met inerte elektroden
  2. of met grafiet elektroden.
- Neem daarbij aan ter vereenvoudiging dat alleen  $\text{CO}_2$  wordt gevormd bij de oxidatie van de anode en dat de inerte elektrode met dezelfde overspanning werkt als de grafitelektrode.

## ■ Opgave 4

Bij de fosforolyse van zetmeel,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , door middel van anorganisch fosfaat,  $(\text{P}_i)$  wordt de fosfaatester van glucose gevormd (glucose-1-fosfaat) (Glc-1-P) en zetmeel waaraan een monosacharide-eenheid ontbreekt  $((\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{n-1})$ .

- 14 Geef de reactievergelijking van dit evenwicht.
- 15 Druk de evenwichtsconstante,  $K$ , van genoemde reactie uit in de concentraties van de deelnemende stoffen.

Gedurende de reactie veranderen de polymeerconcentraties  $((\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5))$  en  $((\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{n-1})$  niet, zodat  $K$  onafhankelijk is van die concentraties.

Er kan nu een nieuwe evenwichtsconstante  $K$  ingevoerd worden. In de evenwichtsbetrekking met  $K$ , komen deze polymeerconcentraties niet meer voor.

- 16 Bereken nu de concentratie van glucose-1-fosfaat in de evenwichtstoestand, als gegeven is dat de fosfaatconcentratie,  $(\text{P}_i)$ , in het begin van de reactie gelijk is aan  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$  en  $K = 3,1$  bij  $\text{pH} = 7$ .

Een kinase is een enzym dat de fosforylering katalyseert. De reactie waarbij glucose gefosforyleerd wordt, noemt men ook wel naar het enzym. Hier spreekt men dus van een hexokinasereactie.

- 17 Bereken de evenwichtsconstante van de totale hexokinasereactie bij  $38^\circ\text{C}$  en  $\text{pH} = 7$  m.b.v. de volgende gegevens:



## ■ Opgave 5

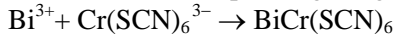
Gewoonlijk reageren verbindingen met elkaar in molverhoudingen die met kleine getallen kunnen worden weergegeven; zo reageert: 1 mol  $\text{Cl}_2$  met 2 mol  $\text{I}^-$  ( $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$ ) en 1 mol  $\text{Fe}^{3+}$  met 1 mol  $\text{SCN}^-$  tot  $\text{FeSCN}^{2+}$  en 1 mol  $\text{MnO}_4^-$  met 5 mol  $\text{Fe}^{2+}$  en 8 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ , enz.

Deze vergelijkingen laten wel de stoichiometrische verhouding der deeltjes in de reactie zien, maar niet het reactiemechanisme.

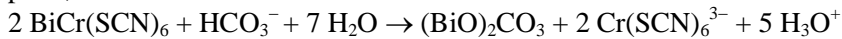
Soms is het mogelijk via een zorgvuldige selectie van opeenvolgende reacties uit te komen op een situatie waarin de som van deze reacties (de totaalreactie een molverhouding te zien geeft, die veel groter is dan in de hierboven gegeven voorbeelden. Dit maakt het o.a. mogelijk een kleine hoeveelheid van een te bepalen verbinding om te zetten in een aanzienlijk grotere hoeveelheid van een vrij gemakkelijk te bepalen andere verbinding. Men heeft dan als het ware de hoeveelheid oorspronkelijk te bepalen verbinding ‘vermenigvuldigd’. In de hieronder volgende bepalingsmethode is van dit “vermenigvuldigingsprincipe” gebruik gemaakt.

Om kleine hoeveelheden bismutionen te bepalen gaat men als volgt te werk:

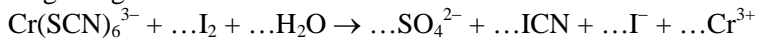
1. Aan een bismutoplossing voegt men een oplossing van hexathiocyanochromaat(III) toe.



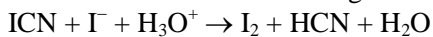
2. Het ontstane neerslag van  $\text{BiCr}(\text{SCN})_6$  wordt afgefilterd, gewassen en vervolgens volledig overgebracht in een bekeerglas. Vervolgens wordt een waterstofcarbonaatoplossing toegedruppeld tot de pH 8,2 is.



3. Nu wordt het neerslag van  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  afgefilterd. Aan het filtraat wordt een joodoplossing (overmaat) toegevoegd.

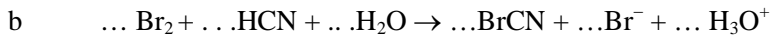
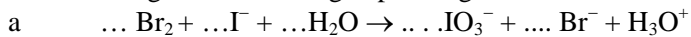


4. Het nu ontstane reactiemengsel wordt aangezuurd tot pH = 2,5.

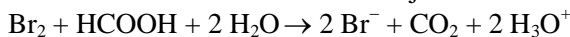


5. Het in het reactiemengsel aanwezige jodium wordt nu verwijderd door extractie met chloroform.

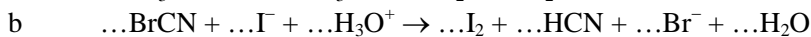
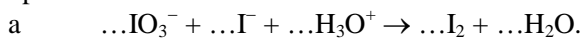
Aan de overgebleven waterige oplossing wordt broomwater (overmaat) toegevoegd



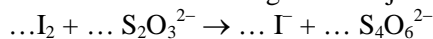
6. De overmaat broom wordt verwijderd door toevoeging van mierenzuur.



7. Nu volgt de toevoeging van een grote overmaat jodide, waarbij net als bij 5. twee reacties tegelijkertijd optreden.



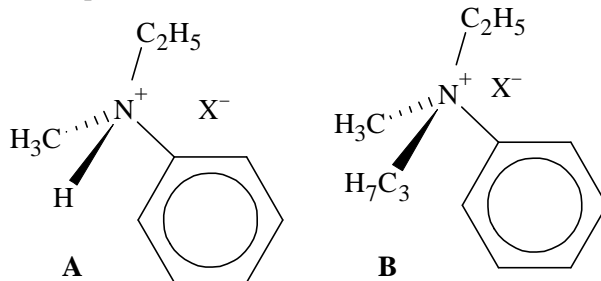
8. Tenslotte wordt het gevormde jood getitreerd met een standaard thiosulfaatoplossing



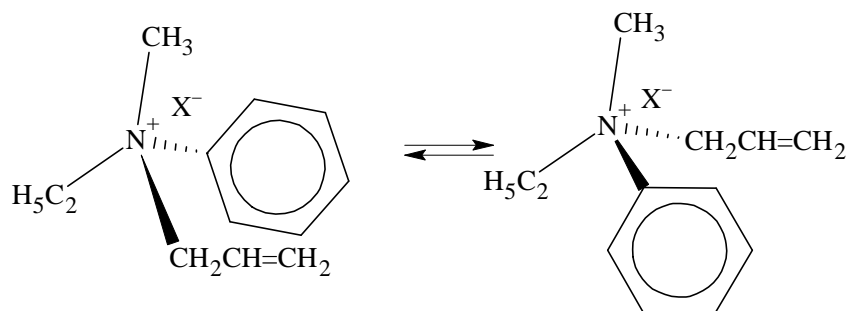
- 18 Maak de hierboven vermelde reacties 3, 5, 7 en 8 kloppend.
- 19 Beredeneer de verhouding tussen het aantal mol  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  dat uiteindelijk verbruikt wordt en het oorspronkelijke aanwezige aantal mol  $\text{Bi}^{3+}$ .
- 20 Bereken het aantal mg.  $\text{Bi}^{3+}$  per liter van een oplossing, waarvan 25,00 mL via bovenstaande procedure voor de titratie van het ontstane jodium tenslotte 8,12 mL 0,100 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  blijkt nodig te hebben.

## Opgave 6

Men heeft de volgende chirale (optisch actieve) ammoniumzouten A en B:



- 21 Welke van deze chirale verbindingen (A en B), opgelost in water, racemiseert het snelst bij verwarming?
- 22 Geef de configuraties van A en B aan met behulp van de aanduiding *R* of *S*.
- 23 Hoe zou men de chirale verbindingen A en B in handen kunnen krijgen, als via een synthese de respectievelijke racematen worden verkregen? Denk hierbij aan het feit, dat diastereomeren gemakkelijk te scheiden zijn. De keuze zal dan worden bepaald door X
- 24 De snelheid van racemisatie voor het evenwicht:



blijkt voor X = I groter te zijn dan voor X = Br.

Doe een voorstel voor het mechanisme van de racemisatie.

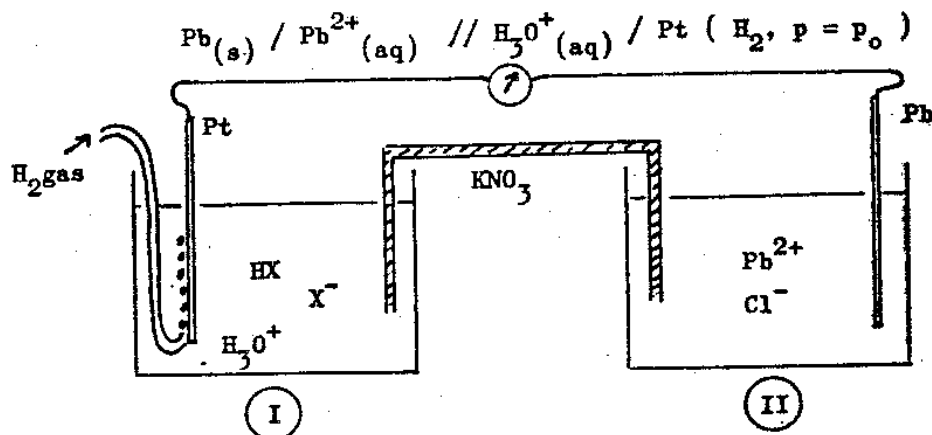
- 25 Wat zijn de waarden van  $\Delta_r G^\circ$  en van de evenwichtsconstante onder 24?

## Opgave 7

Bestudeer de volgende elektrische cel: een waterstofhalfcel (bak I) en een loodhalfcel (bak II)

$\text{Pb(s)} / \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{Pt} (\text{H}_2, p = p_0)$

In bak I bevindt zich 250 mL van een bufferoplossing met  $\text{pH} = 3,0$ . Van het buffersysteem  $\text{HX}/\text{X}^-$  heeft  $\text{X}^-$  geen redoxeienschappen. Verder is gegeven dat  $[\text{HX}] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ .



- 26 Welke  $pK_z$  heeft het zuur HX uit de bufferoplossing, als je ervan uitgaat dat  $[\text{HX}] = 5,00$  en de  $\text{pH} = 3,00$ .
- 27 De bufferoplossing in bak I is gemaakt door HX te laten reageren met NaOH. Hoeveel mol HX heeft men oorspronkelijk in de bak gedaan en hoeveel mol NaOH heeft men er daarna aan toegevoegd, om de vereiste buffersamenstelling te verkrijgen (eindvolume: 250 mL).

Wanneer men de halfcel van bak I koppelt met een standaard waterstofelektrode, dan blijkt het potentiaalverschil  $\Delta V = -0,18$  volt te bedragen. Laat door een berekening zien dat deze waarde juist is!

De andere halfcel (bak II) is gevuld met 250 mL van een 0,0100 M  $\text{PbCl}_2$ - oplossing.

- 28 Toon met behulp van het oplosbaarheidsproduct aan, dat een 0,0100 M  $\text{PbCl}_2$ - oplossing mogelijk is.
- 29 Wanneer men deze halfcel koppelt met een standaard waterstofelektrode, wat is dan het potentiaalverschil ( $\Delta V$ ) met deze referentieelektrode?

Men combineert nu de 2 halfcellen via de kaliumnitraathoudende zoutbrug (zoals in de tekening is aangegeven). Neem daarbij aan dat de buffercapaciteit ruim voldoende is, zodat de  $\text{pH}$  3,00 blijft.

- 30 Welke elektrode fungeert bij de zo verkregen elektrische cel als pluspool en welke als minpool en hoe groot is het potentiaalverschil  $\Delta V$ ?
- 31 Hoe lopen de elektronen wanneer de cel wordt kort gesloten en welke reactie verloopt in bak I en welke in bak II?
- 32 Is er een neerslag ontstaan van  $\text{PbCl}_2$ , wanneer het potentiaalverschil  $\Delta V = 0,00$  volt?

Het experiment wordt herhaald met dien verstande, dat nu in bak II in 250 mL water wordt opgelost: 0,0200 mol KCl en  $1,00 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

- 33 Laat door berekening zien dat nu de potentiaal van bak II t.o.v. een standaard waterstofelektrode gelijk is aan:  $-0,23$  volt.

Men sluit vervolgens de 2 halfcellen (bak I en bak II) weer kort en ziet op een bepaald moment neerslag ontstaan:

- 34 Hoe groot is op dat moment  $\Delta V$  van de cel in mV.?
- 35 Toon tot slot via een berekening aan dat het elektronentransport tot het tijdstip van de neerslagvorming de  $\text{pH}$  in bak I niet wezenlijk heeft veranderd (d.w.z. het was steeds toegestaan uit te gaan van een constante  $\text{pH} = 3,00$ ).

EINDE THEORIE.

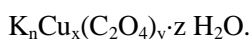
## Nationale Chemieolympiade.

gehouden op donderdag 13 juni 1985 van 8.30—12.30 uur.

### **Deel II: Practicum.**

#### Inleiding:

Bij afkoelen van een verzadigde oplossing van koper(II)sulfaat en kaliumoxalaat kristalliseert een complex uit met nader te bepalen samenstelling. Naast het kristalwater bestaat het complex uit kalium-, koper(II)- en oxalaationen:



De bedoeling van deze practicumopdracht is tweërlei: enerzijds maak je het complex, anderzijds analyseer je een monster van het complex, dat je van de zaalassistent krijgt, waarbij de waarde van x, y en z moet worden bepaald.

Tijdens de synthese mag je alvast met de analyse starten. Gebruik voor de verwerking van de resultaten het bijgeleverde antwoordformulier.

#### Synthese.

Breng de uitgereikte hoeveelheid (4,1 g) kopersulfaat,  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ , in een bekeerglas van 50 mL en voeg 8 mL water toe. Verwarm tot 90 °C totdat al het kopersulfaat is opgelost. Breng in een tweede bekeerglas van 100 mL 12,3 g kaliumoxalaat ( $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) en 35 mL water. Verwarm dit eveneens tot 90°C totdat al het kaliumoxalaat is opgelost.

De kopersulfaatoplossing wordt bij 90°C langzaam en onder roeren bij de oxalaatoplossing gevoegd. Laat de oplossing langzaam afkoelen tot kamertemperatuur. Koel daarna verder af in een ijsbad tot 10°C. De gevormde kristallen worden afgefiltreerd m.b.v een Büchnertrechter aan de waterstraalpompe en achtereenvolgens gewassen met 10 mL ijskoud water, 10 mL ethanol en 10 mL aceton. Laat de waterstraalpompe 30 minuten afzuigen. Breng daarna het product op filtreerpapier en laat het drogen aan de lucht. Bepaal de opbrengst door weging.

#### Analyse van het uitgereikte complex.

Alle bepalingen moeten in duplo worden uitgevoerd (evt. titraties in triplo)

##### **Bepaling watergehalte:**

Weeg twee lege porseleinen kroesjes. Weeg nu in elk kroesje ca. 180 mg van het product af en zet beide kroesjes in een droogstoof bij 110 °C. Na 1 uur drogen worden de kroesjes gedurende 15 minuten in een exsiccator gezet. Daarna worden de kroesjes opnieuw gewogen. Uit het verschil van de wegingen kan het gehalte aan kristalwater van de verbinding worden bepaald.

##### **Bepaling oxalaatgehalte:**

Los in een erlenmeyer van 300 mL ca. 180 mg complex op in 25 mL water en doe dit in duplo. Voeg 25 mL 2 M  $H_2SO_4$ -oplossing toe en verwarm tot ca. 80°C.

Titreer bij deze temperatuur met een gestelde  $KMnO_4$ -oplossing (0,0200 M)

Het eindpunt is bereikt als de rozepaarse kleur na 30 s niet meer verdwijnt.

Deze zelfde oplossing wordt verder gebruikt voor de bepaling van het kopergehalte.

**Bepaling kopergehalte:**

Aan de getitreerde oplossing van de bepaling van het oxalaatgehalte wordt vast soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) toegevoegd, totdat een duidelijke troebeling ontstaat. Voeg vervolgens 4 M azijnzuuroplossing toe, totdat de pH van de oplossing 4 à 5 is.

Controleer dit met universeel indicatorpapier. Let op de temperatuur van de oplossing. Deze moet lager dan  $25^\circ \text{C}$  zijn.

Voeg vervolgens 2 g kaliumjodide toe en titreer het vrijgekomen jood met een gestelde  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing (0,0194 M) Voeg aan het begin van de titratie 1 mL vers bereide 1%-ige stijfseeloplossing toe, alsmede 2 g kaliumthiocyanaat (KCNS). Titreer tot de blauwkleuring niet meer verschijnt na 15 seconden.

Vul alle resultaten op het antwoordformulier in.

Bereken de getallen x, y en z in de verhoudingsformule van het complex.

Bepaal nu de brutoformule van  $\text{K}_n\text{Cu}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ .

Bereken het rendement van de synthese van het complex in %.

**EINDE**