

**NATIONALE CHEMIEOLYMPIADE**

**THEORIETOETS**

**opgaven**

**Koninklijke/ShellLaboratorium, Amsterdam**

**dinsdag 14 juni 1994**

** Deze theorietoets bestaat uit 28 vragen**

** De tijdsduur van de theorietoets is maximaal 4 klokuren**

** Benodigde hulpmiddelen:**

 ** elektronisch rekenapparaat**

 ** BINAS tabellenboek**

 ** liniaal**

** Maak een kantlijn op elk antwoordblad ongeveer 3 cm vanaf linkerzijde**

** Elke opgave op een nieuw antwoordblad beginnen**

** Antwoordblad éénzijdig beschrijven. Werk netjes. Onduidelijk leesbaar is fout.**



1

In bijgaand diagram wordt de vormingsGibbsenergie (de verandering van Gibbsenergie tijdens de vorming van een verbinding uit zijn elementen) per mol F2 uitgezet tegen de temperatuur.

1. Leg aan de hand van dit diagram uit of je de metalen Be, Mg en/of Ca kunt vrijmaken uit hun fluoriden (BeF2, MgF2 en/of CaF2) door deze bij een temperatuur van 1200 K samen te brengen met natrium. Geef de bijbehorende reactievergelijkingen.
2. Wat zal er gebeuren als je MgF2 bij 600 K samenbrengt met Na?

De reactie die optreedt als aan B2O3(s) geleidelijk een overmaat water wordt toegevoegd, kan men weergeven in drie deelstappen.

1. Geef de vergelijkingen van deze drie deelstappen.
2. Geef met een reactievergelijking aan hoe je BF3(g) zou kunnen bereiden uit B2O3(s).
3. Geef de Lewisformule van BF3. Vermeld ook de juiste ruimtelijke structuur.
4. Geef de reactievergelijking in Lewisformules van de reactie tussen BF3(g) en ammoniak(g).

Bij een bepaalde temperatuur *T* voegt men aan een overmaat MgF2(s) water toe. Er stelt zich dan een evenwicht in waarvan de evenwichtsconstante *K* gegeven wordt door:



Dan blijkt er 0,13 g MgF2(s) per liter te zijn opgelost.

1. Bereken de concentraties van F(aq), Mg2+(aq), MgF+(aq) en toon door berekening aan dat het oplosbaarheidsproduct *K*s = [Mg2+][F]2 bij deze temperatuur gelijk is aan 2,4**⋅**108.

De vorming van HF mag je buiten beschouwing laten.

1. Leg met behulp van BINAS uit dat je de vorming van HF buiten beschouwing mag laten.
2. Bereken de oplosbaarheid van MgF2 bij temperatuur *T* in mg l1 in een oplossing van HF en F met een evenwichtsconcentratie [F] = 0,10 mol L1.
3. Bereken de oplosbaarheid bij temperatuur *T* in mg l1 van CaF2 in een oplossing met [F] = 0,10 mol L1 als gegeven is dat de oplosbaarheid van CaF2 in zuiver water bij deze temperatuur gelijk is aan 16 mg L1. In de oplossing treft men geen complex ion CaF+ aan.

Koolstofdioxide reageert met pyrodruivenzuur (2oxopropaanzuur) in aanwezigheid van adenosinetrifosfaat (ATP) tot oxaalazijnzuur (oxobutaandizuur). Deze reactie wordt de Wood en Werkmanreactie genoemd.

CH3COCOOH  HOOCCH2COCOOH

Als aan het reactiemengsel ook nog NADPH,H+ (co-enzym II⋅2H of TNP⋅2H) toegevoegd wordt ontstaat er appelzuur (hydroxybutaandizuur):

CH3COCOOH HOOCCH2CHOHCOOH

In een experiment dat uitgevoerd werd met NaHC\*O3 (C\* is het isotoop 11C) trof men na afloop een gedeelte van het 11C isotoop aan in pyrodruivenzuur.

1. Geef een verklaring van dit experimentele resultaat aan de hand van evenwichtsvergelijkingen.

Gebruik bij deze opgave de volgende gegevens.

|  |  |
| --- | --- |
| halfreactie | *V*o (V) |
| Cu+ + e  Cu(s)Cu2+ + e  Cu+Cu2+ + I + e  CuI(s)I2(aq) + 2 e  2 I | 0,520,150,860,54 |

1. Laat door berekening zien dat de waarde van de evenwichtsconstante voor de reactie:

2 Cu+(aq)  Cu(s) + Cu2+(aq) gelijk is aan 1,8**⋅**106.

1. Geef de vergelijkingen van de reacties die optreden als men het goed oplosbare
koper(I)sulfaat(s; grijs) in water brengt. Wat neem je dan waar?
2. Leg uit of er een analoge reactie optreedt als men een jodideoplossing toevoegt aan koper(I)sulfaat(s).
3. Bereken het oplosbaarheidsproduct van koper(I)jodide.

Een verbinding A heeft de molecuulformule C7H12. A reageert met verdund kaliumpermanganaat tot verbinding B (C7H14O2). Als A behandeld wordt met peroxybenzeencarbonzuur (C6H5COOOH) in het oplosmiddel chloroform, wordt verbinding C (C7H12O) gevormd.

C reageert met verdund zwavelzuur tot twee enantiomeren D (C7H14O2).

Bij ozonolyse van A ontstaat 2,6heptaandion.

1. Geef de juiste structuurformules van de verbindingen A, B, C en D (2x) in reactieschema's van de vorm reactant  product(en). Vermeld dus ook de benodigde reagentia boven de reactiepijl.

Natuurlijk uranium heeft de volgende isotopensamenstelling:

99,28 % 238U (halveringstijd = 4,5**⋅**109 jaar) en 0,72 % 235U (halveringstijd = 7,1**⋅**108 jaar).

1. Bereken voor 1,0 g vers bereid U3O8 de vervalsnelheid van beide isotopen in Bq (s1).

Marie en Pierre Curie verkregen 226Ra (halveringstijd 1600 jaar) uit uraniumerts.

1. Uit welk natuurlijk uraniumisotoop is 226Ra ontstaan?

Een bepaalde koelkast heeft een koeltemperatuur van 0 oC. Hij geeft zijn warmte af bij een buitentemperatuur van 25 oC en heeft een rendement van 40 %.

1. Bereken hoeveel J arbeid deze koelkast moet verrichten om 1,00 kg water te bevriezen (stolenthalpie = 6,02 kJ per mol H2O).
2. Bereken hoeveel J warmte er tijdens dit proces aan de omgeving wordt afgestaan.

Uitgaande van 2pentyn kan men met behulp van verschillende reagentia allerlei reactieproducten verkrijgen.

Geef in elk van onderstaande gevallen het bijbehorende reactieschema van de vorm reactant  product(en). Als de stereochemie een belangrijke rol speelt teken je de structuurformules in een geschikte ruimtelijke weergave. Geef, als er meer dan één product ontstaat, ook het hoofdproduct aan.

1. H2/Pd/CaCO3,chinoline
2. Na, NH3(l)
3. HBr (molverhouding 1:1)
4. HBr (molverhouding 2:1)
5. KMnO4, H2O, buffer met pH = 7
6. H2O/H2SO4/HgSO4

Hieronder staan IR en NMRspectra van enige verbindingen. Telkens is de bijbehorende molecuulformule gegeven.

Geef de structuurformules van deze verbindingen. Leg steeds uit hoe je aan je antwoord komt.

1. C9H10
2. C5H8O

**NATIONALE CHEMIEOLYMPIADE**

**THEORIETOETS**

**antwoorden**

**Koninklijke/ShellLaboratorium, Amsterdam**

**dinsdag 14 juni 1994**

De maximumscore voor dit werk bedraagt **60** verdeeld over 120 punten

1. Maximumscore 2

Δf*G*o(NaF) < Δf*G*o(BeF2) 1

2 Na + BeF2 → Be + 2 NaF Δr*G*o < 0

Uit de twee andere verbindingen kan met Na geen Mg of Ca vrijgemaakt worden omdat Δr*G*o > 0 1

1. Maximumscore 2

Bij 600 K is voor reactie 2 Na + MgF2 → Mg + 2 NaF Δr*G*o ≈ 0 1

Waarschijnlijk stelt er zich bij die temperatuur een evenwicht in tussen NaF en MgF2 1

1. Maximumscore 3

B2O3(s) → B2O3(aq) 1

B2O3 + 3 H2O → 2 H3BO3 1

H3BO3 + H2O → H3O+ + H2BO3 1

1. Maximumscore 2

B2O3 + 6 HF → 3 H2O + 2 BF3

*Opmerking:* 2 B2O3 + 6 F2 → 4 BF3 + 3 O2 of B2O3 + 3 HF → BF3 + B(OH)3 1

1. Maximumscore 2

 1

trigonaal 1

1. Maximumscore 2



correcte elektronenformules 1

ladingen juist aangegeven 1

1. Maximumscore 9

MgF2(s)  Mg2+(aq) + 2 F(aq) *K*s = [Mg2+][F]2

Mg2+ + F  MgF+ *K* = = 63 1

Stel de oplosbaarheid in mol l1 gelijk aan *s*, dan geldt

[Mg2+] + [MgF+] = *s* en [F] + [MgF+] = 2*s* ⇒ [F] + [Mg2+] = *s*; dus

[MgF+] = *s*  [Mg2+] en [F] = *s* + [Mg2+]; 3

substitueren in \* levert: = 63 1

*s* =  = 2,09**⋅**103 mol L1 1

2,09**⋅**103  x = 0,132 x + 63 x2 ; 63 x2 + 1,132 x  2,09**⋅**103 = 0 1

x = = 1,70**⋅**103 molL1 = [Mg2+]

[MgF+] = 2,09**⋅**103  1,70**⋅**103 = 3,9**⋅**104 molL1 1

[F] = 2,09**⋅**103 + 1,70**⋅**103 = 3,79**⋅**103 molL1

*K*s = 1,70**⋅**103 **⋅** (3,79**⋅**103)2 = 2,4**⋅**108 1

1. Maximumscore 2

*K*b(F) = 1,4**⋅**1011 ⇒ zeer zwakke base, reageert dus nauwelijks met H2O

1. Maximumscore 4

2,4**⋅**108 = [Mg2+] **⋅** (0,10)2 ⇒ [Mg2+] = 2,4**⋅**106 molL1 1

= 63 ⇒ [MgF+] = 1,51**⋅**105 molL1 1

*s* = 2,4**⋅**106 + 1,51**⋅**105 = 1,8**⋅**105 molL1 1

1,8**⋅**102 ⋅ 62,31  = 1,1  1

1. Maximumscore 4

 1

CaF2  Ca2+ + 2 F; *K*s(CaF2) = 2,05**⋅**104 ⋅ (2 ⋅ 2,05**⋅**104)2 = 3,45**⋅**1011 1

3,45**⋅**1011 = [Ca2+] ⋅ 0,102 ⇒ [Ca2+] = 3,45**⋅**109 molL1 1

3,45**⋅**109  1

1. Maximumscore 6

\*CO2 + CH3COCOOH

 HOO\*CCH2COCOOH 1

 HOO\*CCH2CHOHCOOH 1

 HOO\*CCH=CHCOOH 1

 HOO\*CCHOHCH2COOH 1

HOO\*CCOCH2COOH 1

 HOO\*CCOCH3 + CO2 1

1. Maximumscore 4

Δ*V*o = 0,52  0,15 = 0,37 1

Δ*G*o =  *nF*Δ*V*o = *RT* ln *K* 1

1 ⋅ 9,65⋅104 ⋅ 0,37 = 8,31 ⋅ 298 ⋅ ln *K* ⇒ *K* = 1,8**⋅**106 2

1. Maximumscore 4

Cu2SO4(s) → 2 Cu+(aq) + SO42(aq) 1

2 Cu+(aq → Cu(s) + Cu2+(aq) 2

Grijze vaste stof wordt omgezet in roodachtige (bij fijne verdeling zwarte) stof en een blauwe oplossing. 1

1. Maximumscore 2

Cu+ wordt nu ogenblikkelijk omgezet in CuI. 1

Δ*V*o = 0,52  0,86 = 0,34 ⇒ géén redoxreactie. Dus géén analoge reactie. 1

1. Maximumscore 4

In één oplossing moet gelden:  1

0,15 + 0,059 log = 0,86 + 0,059 log [Cu2+][I] 1

Herschrijven levert: 0,059 log [Cu+][I] = 0,71 1

log *K*s = 12,0 ⇒ *K*s = 9,2**⋅**1013 1

1. Maximumscore 9



2

A 2

B 2

C 2

D 3

1. Maximumscore 5

= 2,14**⋅**1021 U atomen 2

0,9928 ⋅ 2,14**⋅**1021 = 2,13**⋅**1021 U238; 0,0072 ⋅ 2,14**⋅**1021 = 1,54**⋅**1019 U235 1

vervalsnelheid U238: 1,04**⋅**104 Bq 1

U235: 476 Bq 1

1. Maximumscore 3

226Ra kan via 3x αverval en 2x βverval uit 238U ontstaan. 2

235U kan op geen enkele wijze vervallen tot 226Ra. 1

1. Maximumscore 4

Om 1 kg (= 55,5 mol) water te bevriezen dient 6,02 ⋅ 55,5 = 334 kJ warmte (*q*koel) onttrokken te worden. Deze warmte wordt opgenomen door de koelkast. 1

Bij een rendement van 100% geldt: 1

Afgestane warmte bij 25 oC is dus: *q*warm = 365 kJ

Benodigde arbeid (die toegevoerd moet worden aan de koelkast) = 365  334 = 3 kJ 1

Bij een rendement van 40% is de werkelijk benodigde arbeid ⋅ 31 = 78 kJ 1

1. Maximumscore 2

De afgestane warmte bij 25 oC is dus 334 + 78 = 412 kJ.

1. Maximumscore 6



3

reductie(1x) 3

synadditie 3

1. Maximumscore 6



4

reductie(1x) 3

antiadditie 3

1. Maximumscore 6

 3



5

 3

1. Maximumscore 4

 2



6

 2

1. Maximumscore 3



7

1. Maximumscore 4

 2



8

 2

1. Maximumscore 8

IR 700900 aromaat 2

 3000 CH

 1620 C=C

NMR 3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| chemical shift | relatief oppervlak | aantal protonen | soort proton |
| 7,35,355,052,15 | 134,58 | 523 | fenylvinylallyl |

conclusie: 2fenylpropeen 3

1. Maximumscore 8

IR 1610 C=C 2

 1710 C=O (keton)

 3000 CH

NMR 3

|  |  |
| --- | --- |
| chemical shift | soort proton |
| 1,2 triplet2,8 quadruplet5,86,4 | RCH3O=CRCH2 ethylR2C=CH2 (shift door O)R2C=CRH vinyl |

conclusie: ethylvinylketon 3

**NATIONALE CHEMIEOLYMPIADE**

**PRACTICUMTOETS**

**Koninklijke/ShellLaboratorium, Amsterdam**

**woensdag 15 Juni 1994**

De practicumtoets bestaat uit twee onderdelen die na elkaar worden uitgevoerd:

1. De synthese van hexanol maximumscore: 10 punten

2. Gehaltebepaling van hexanol d.m.v. titratie (monster wordt door de practicum begeleiding uitgereikt). maximumscore: 20 punten

Bijna alle handelingen zijn ook tijdens de oefenpractica uitgevoerd.

• Lees elk onderdeel eerst goed door voordat met het praktisch werk wordt begonnen. Gun je hiervoor voldoende tijd. Elk onderdeel duurt ongeveer even lang (± 2 uur).

• De wijze van werken (doelmatigheid, netheid, veiligheid) wordt ook meegenomen in de eindbeoordeling. maximumscore: 10 punten

De maximumscore voor de practicumtoets bedraagt 40 punten.

Veel succes!

**SYNTHESE VAN HEXANOL**

1hexeen kan d.m.v. zwavelzuur worden omgezet in voornamelijk 2hexanol:



9

Benodigdheden:

1hexeen (mol.massa = 84,2 g/mol) 6,7g (10,0 mL) **irriterend, brandbaar**

zwavelzuur (gec., 98%) 7,6 mL **etsend, oxiderend**

natriumwaterstofcarbonaat (5%) ca. 1 mL

Uitvoering:

Weeg in een 100 mL erlenmeyer met roermagneet 2,5 gram ijs af en voeg hieraan voorzichtig het gec. zwavelzuur toe. Koel het zuur tot ongeveer kamertemperatuur af en plaats vervolgens de erlenmeyer op een magneetroerder. Voeg de helft van de hoeveelheid hexeen toe en laat het mengsel krachtig roeren (let op: hexeen mag niet gaan koken!) tot een homogene oplossing is verkregen. Blijf roeren terwijl je de rest van de hexeen toevoegt en laat verder roeren tot de oplossing weer homogeen is. Laat dan nog 5 minuten (zonder roeren) staan. De oplossing moet homogeen blijven.

Voeg 35 mL water toe, verwarm de kolf onder reflux gedurende 10 minuten en koel de oplossing in een ijsbad.

Breng de koude inhoud van de kolf over in een 100 mL scheitrechter en scheid de organische laag van de waterlaag. Voeg aan de organische laag onder rustig zwenken (niet schudden!) natriumwaterstofcarbonaat oplossing totdat geen gasontwikkeling meer ontstaat de oplossing mag niet meer zuur zijn!). Verwijder de waterlaag en breng de organische laag over in een 50 mL erlenmeyer en droog het ruwe product op natriumsulfaat.

Decanteer (schenk af) in een 50 mL rondbodemkolfje, voeg kooksteentjes toe en destilleer bij atm. druk. Verzamel de fractie die overkomt bij ca. 135 °C.

Opdrachten:

 Noteer het kookpunt/kooktraject van de juiste fractie op het antwoordformulier.

 Noteer ook de opbrengst van deze fractie.

 Lever de door jou gesynthetiseerde hexanol in.

De zaalassistent controleert je opbrengst en de zuiverheid van je preparaat.

**GEHALTEBEPALING VAN HEXANOL**

**door middel van een titratie**

*Hexanol reageert met ftaalzuuranhydride (in pyridine) tot een ester. De overmaat ftaalzuuranhydride wordt terug getitreerd.*

*Houd de pyridine oplossing altijd in de zuurkast en gebruik altijd handschoenen! (zie ook de chemiekaarten!)*

**Monsterbepaling**

1. Weeg in een schone, droge 250 mL erlenmeyer met slijpstuk 400 mg monster op 0,1 mg nauwkeurig af. Vul in op het antwoordformulier.

2. Pipetteer hier 25,0 mL van de 0,5 M ftaalzuuranhydride/pyridine oplossing bij en voeg enkele kooksteentjes toe.

3. Plaats de erlenmeyer onder een droge refluxkoeler, waarbij het slijpstuk van de koeler met weinig vet is ingevet. Laat de oplossing gedurende 30 minuten koken op een elektrische kookplaat. (Het is uitermate belangrijk dat het glaswerk, met name de refluxopstelling, met behulp van aceton en een föhn goed wordt gedroogd.)

4. Verwijder de kookplaat en laat de oplossing afkoelen (10 minuten).

5. Was de koeler met ca. 25 mL demiwater en maak vervolgens de erlenmeyer los.

6. Voeg 10 druppels fenolftaleïen indicator toe.

7. Titreer met 0,5 M NaOH tot de eerste waas van paarse kleur gedurende ca. 15 seconden zichtbaar blijft. (ml NaOH verbruik = B; vul in op het antwoordformulier)

**Blancobepaling**

In principe zou de blanco dezelfde behandeling moeten ondergaan als het monster, echter i.v.m. tijdwinst wordt hier het koken met reflux overgeslagen (gezien het hoge kookpunt van ftaalzuuranhydride wordt er aangenomen dat geen verlies zal optreden tijdens het koken).

1. Pipetteer 25,0 mL van de 0,5 M ftaalzuuranhydride/pyridine oplossing in een 250 mL erlenmeyer en voeg ca. 25 mL demiwater toe.

2. Voeg 10 druppels fenolftaleïen indicator toe.

3. Titreer met 0,5 M NaOH tot de eerste waas van paarse kleur gedurende ca. 15 seconden zichtbaar blijft.

4. Herhaal 1, 2 en 3 voor de duplo bepaling.

5. Bereken de gemiddelde blanco (ml NaOH verbruik = A; vul in op het antwoordformulier).

**PRACTICUMTOETS Antwoordformulier**

**Naam:**

**SYNTHESE VAN HEXANOL maximaal 10 punten**

 kookpunt/kooktraject van de juiste fractie: ..... °C

 opbrengst van deze fractie: ..... g

**GEHALTEBEPALING VAN HEXANOL maximaal 20 punten**

|  |  |
| --- | --- |
| blanco (A) in mL | 1 mL2 mL─────────────────gemiddeld: mL |
| monster (B) in mL |  mL |
| inweeg monster in g |  g |

Bereken het gehalte hexanol met de volgende formule:



waarin: molaire massa hexanol = 102,18 g/mol

 M NaOH = 0,5000 mol/L

|  |
| --- |
| massapercentage hexanol: % |

Beoordeling practicum

* **synthese**:  maximaal 10 punten

De zuiverheid wordt bepaald met behulp van 1H NMR uit de verhouding (genormeerd op 1) tussen de piekoppervlakken van twee karakteristieke 1-protonpieken in de spectra van 2hexanol en 1hexeen.

* **analyse**: maximaal 20 punten

- reproduceerbaarheid van de blanco: maximaal 5 punten

- nauwkeurigheid van bepaling B (uit statistische verwerking van de resultaten van de hele groep):

 maximaal 15 punten