

37^e Nationale Scheikundeolympiade

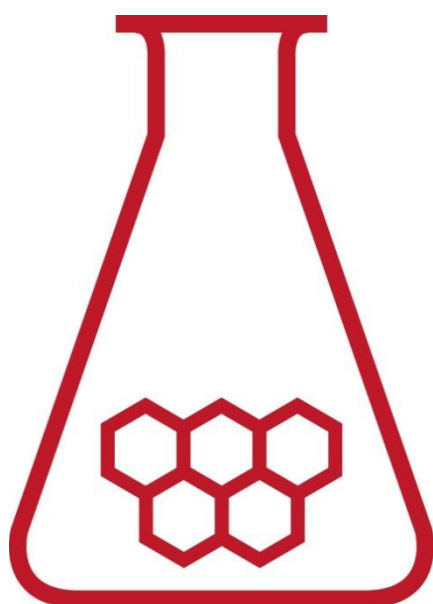
Radboud Universiteit

Nijmegen

THEORIETOETS

opgaven

maandag 13 juni 2016



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**

Radboud Universiteit

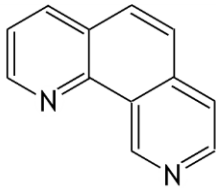


- Deze theorietoets bestaat uit 6 opgaven met in totaal 35 deelvragen.
 - Gebruik voor elke opgave een apart antwoordblad, voorzien van naam. Houd aan alle zijden 2 cm als marge aan.
 - De maximumscore voor dit werk bedraagt 120 punten.
 - De theorietoets duurt maximaal 4 klokuren.
 - Benodigde hulpmiddelen: (grafisch) rekenapparaat en BINAS 6^e druk.
 - Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert.
-

Opgave 1 Staalpillen

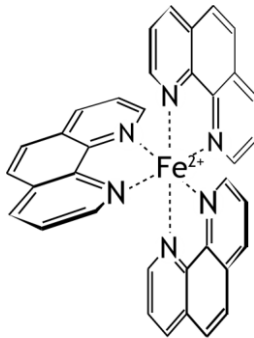
(21 punten)

Het ijzer(II)gehalte van een oplossing kan spectrofotometrisch worden bepaald met behulp van 1,10-fenantroline.



1,10-fenantroline

Bij de reactie tussen 1,10-fenantroline en Fe^{2+} ontstaat ferroïne. Ferroïne-ionen zijn complexe ionen. In een ferroïne-ion zijn drie moleculen 1,10-fenantroline gebonden aan één Fe^{2+} ion.



ferroïne

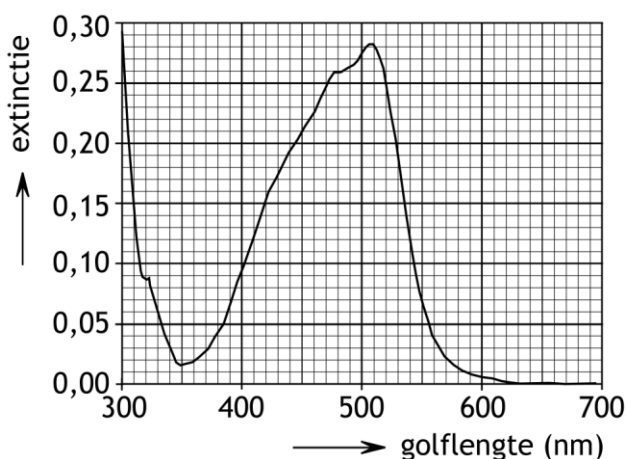
Ferroïne geeft aan een oplossing een rode kleur. Hierop is de bepaling van Fe^{2+} met 1,10-fenantroline gebaseerd.

Mensen die aan bloedarmoede lijden, krijgen vaak staalpillen voorgeschreven. Sommige soorten staalpillen bevatten ijzer(II)fumaraat als ijzerbevattend bestanddeel.

Ijzer(II)fumaraat is het ijzer(II)zout van fumaarzuur. Behalve ijzer(II)fumaraat bevatten de tabletten kleurstoffen, vulstoffen, glansmiddelen en een stabilisator.

Johan wil spectrofotometrisch met behulp van de ferroïne-methode bepalen hoeveel ijzer(II)fumaraat een staalpil bevat.

Voorafgaand aan zijn onderzoek bepaalt hij eerst bij welke golflengte de extinctie moet worden gemeten. Daartoe neemt hij het absorptiespectrum op van een oplossing die ongeveer 1 mg ferroïne per liter bevat. Hieronder is dit absorptiespectrum afgebeeld.



- 1 Op welke golflengte moet Johan de spectrofotometer instellen voor zijn onderzoek? Geef twee argumenten voor je keuze. 3

Vervolgens maakt hij een ijkreeks van oplossingen met een oplopend gehalte aan ferroïne en bepaalt hij van elke oplossing de extinctie. In onderstaande tabel staan de resultaten van zijn metingen.

nr.	ferroïne conc. (mg L ⁻¹)	extinctie
1	0,00	0,000
2	0,50	0,198
3	1,00	0,395
4	1,50	0,598
5	2,00	0,795
6	2,50	0,991

Hij heeft voor zijn metingen een cuvet gebruikt met een weglengte van 2,00 cm.

- 2 Bereken de molaire extinctiecoëfficiënt in L mol⁻¹ cm⁻¹ van ferroïne. 4
- 3 Bereken hoeveel procent van het licht overblijft (niet wordt geabsorbeerd) in het geval van oplossing 3. 2

Daarna lost Johan een staalpil op in zoutzuur en filtreert de oplossing. Aan het filtraat voegt hij een overmaat van een reductor toe en vult het in een maatkolf aan tot 1,000 L. Deze oplossing verdunt hij met een factor 200. Aan 5,00 mL van de verdunde oplossing voegt hij 5,00 mL van een oplossing van 1,10-fenantroline toe. Dit is een overmaat. Hij bepaalt de extinctie van de uiteindelijk verkregen oplossing. Die is 0,690. Tenslotte voert hij ook een blancobepaling uit. De extinctie van de blanco-oplossing is 0,012.

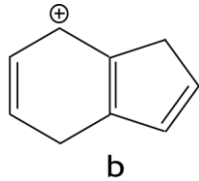
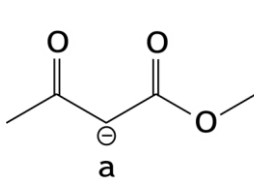
Ook bij deze bepalingen heeft Johan een cuvet gebruikt met een weglengte van 2,00 cm.

- 4 Bereken hoeveel mg ijzer(II)fumaraat de onderzochte staalpil bevatte. 7
- 5 Beschrijf hoe je een oplossing met een factor 200 moet verdunnen. Geef in je beschrijving ook aan welk glaswerk je moet gebruiken. 2
- 6 Geef aan waarom ook een reductor bij de bepaling wordt toegevoegd. 1
- 7 Waaruit moet de blanco-oplossing bestaan? 2

Opgave 2 Organisch allerlei

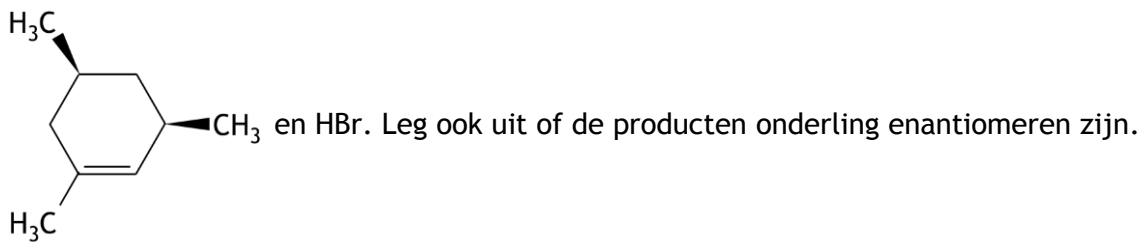
(21 punten)

- 8 Hieronder staan de schematische structuurformules van twee organische ionen. Neem deze structuurformules over en teken hierin alle C en H atomen. Van beide ionen zijn meerdere grensstructuren te tekenen. Teken deze grensstructuren; teken hierin alle C en H atomen, alle bindende elektronenparen en niet-bindende elektronenparen en geef in elke structuur aan waar zich de formele lading bevindt.



8

- 9 Geef de structuurformules van de hoofdproducten die ontstaan bij de reactie tussen



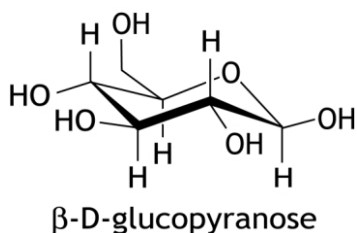
4

- 10 Een onderzoeker heeft in een erlenmeyerkolf een polaire verbinding A opgelost in een mengsel van ethanol en ethaanzuur (azijnzuur). Hij gaat een weekje op vakantie en laat de kolf afgesloten in het laboratorium staan. Als hij terugkomt op het lab, blijkt dat de polaire verbinding A niet meer is opgelost, maar is uitgekristalliseerd. Onderzoek wees uit dat de polaire verbinding niet heeft gereageerd. Ook bleek dat de hoeveelheid ethaanzuur in de oplossing aanzienlijk was gedaald. Welke reactie is in de kolf opgetreden en hoe komt het dat de polaire verbinding uitkristalliseerde?

4

- 11 Iemand lost een hoeveelheid β -D-glucopyranose (structuurformule zie hieronder) op in water en meet de specifieke optische rotatie: $+18,7^\circ$. Het blijkt dat de specifieke rotatie in de loop van de tijd verandert, tot hij uiteindelijk een stabiele waarde van $+52,5^\circ$ heeft verkregen. Geef aan de hand van structuurformules een verklaring voor het feit dat de specifieke rotatie verandert en voor het feit dat die uiteindelijk niet meer verandert.

5



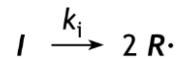
Opgave 3 Radicaal

(15 punten)

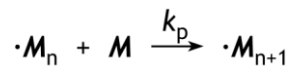
Veel polymerisatiereacties verlopen volgens een radicaalmechanisme. In zo'n mechanisme zijn drie stappen te onderscheiden:

- de initiatie (i): hierin worden de vrije radicalen gemaakt;
- de propagatie (p): hierin wordt de ketenlengte vergroot doordat radicalen met de moleculen van het monomeer reageren;
- de terminatie (t): hierin reageren twee radicalen met elkaar en stopt de groei van de keten.

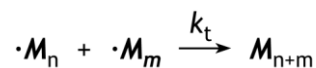
In de initiatiestap worden uit één molecuul van de initiator I twee radicalen $R\cdot$ gevormd:



In de propagatiestap reageert een monomeermolecuul M met een radicaal. Dit kan een radicaal $R\cdot$ zijn of een radicaal dat is gevormd uit een radicaal $R\cdot$ en n moleculen M , $\cdot M_n$ (let op: $\cdot M_0 = R\cdot$):



De terminatiestap kan als volgt in een vergelijking worden weergegeven:



In deze vergelijkingen zijn k_i , k_p en k_t de reactiesnelheidsconstanten van respectievelijk de initiatiestap, de propagatiestap en de terminatiestap.

In deze opgave gaan we er vanuit dat de reactiviteit, en dus de reactiesnelheid, niet afhankelijk is van de ketenlengte. Daarom kunnen we alle radicalen, inclusief $R\cdot$, weergeven als $\cdot M$ en hun concentratie als $[\cdot M]$.

- 12 Geef voor de initiatie, de propagatie en de terminatie de reactiesnelheidsvergelijking. 3
Noteer je antwoord als volgt:

initiatie: $s_i = \dots$

propagatie: $s_p = \dots$

terminatie: $s_t = \dots$

De halveringstijd van de initiatiereactie bij 50 °C bedraagt 3,0 uur.

- 13 Bereken de reactiesnelheidsconstante k_i . Geef ook de juiste eenheid volgens het SI-stelsel op. 4

Bij een temperatuur van 65 °C verloopt de initiatiereactie 2,0 keer zo snel als bij 50 °C.

- 14 Bereken de activeringsenergie, E_a , van de initiatiereactie. 3

Voor de polymerisatie mag worden aangenomen dat er sprake is van een *steady state* van de radicalen $\cdot M$.

- 15 Leid de uitdrukking af voor de snelheid, s_p , van de propagatiestap. Druk deze reactiesnelheidsvergelijking uit in de concentratie van het monomeer, $[M]$, de concentratie van de initiator, $[I]$, en de benodigde reactiesnelheidsconstanten. 3

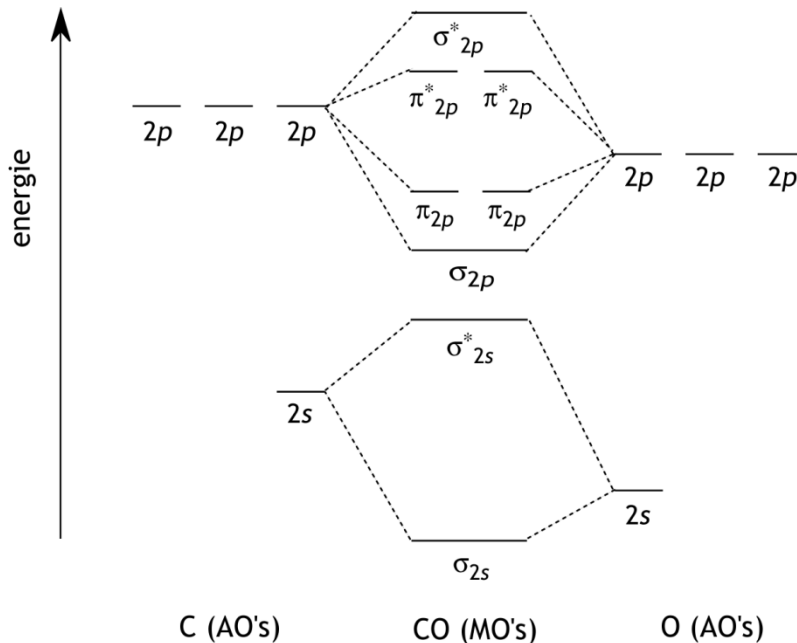
Vaak bestaat het product van zo'n polymerisatie uit polymeermoleculen met een brede verdeling van ketenlengtes. Om ketens te krijgen met een vrijwel identieke lengte moeten bepaalde eisen worden gesteld aan de initiator, dus aan k_i , k_p en k_t .

- 16 Leg uit of dan $k_i \gg k_p \gg k_t$ moet zijn, of dat het beter is dat $k_i \ll k_p \gg k_t$. 2

Opgave 4 Kolendamp in de ruimte

(25 punten)

Hieronder staat een vereenvoudigd MO schema van koolstofmonoïxide.



Dit schema staat ook op de uitwerkbijlage die bij deze toets hoort.

- 17 Vul, volgens het Aufbauprinциpe, in het schema op de bijlage de bij de binding betrokken elektronen in, zowel van het C atoom als van het O atoom en het CO molecuul. 4

De bondorder (BO) is een maat voor de sterkte van de bindingen in een molecuul. De BO wordt bepaald door het aantal elektronen in de bindende MO's en het aantal elektronen in de anti-bindende MO's, volgens:

$$BO = \frac{\text{aantal elektronen in bindende MO's} - \text{aantal elektronen in anti-bindende MO's}}{2}$$

- 18 Bereken op basis van het ingevulde MO schema de bondorder van de binding tussen het C atoom en het O atoom in een CO molecuul. Geef ook de lewisstructuur (elektronenformule) van het CO molecuul die hieruit volgt; geef hierin ook de eventuele formele ladingen aan. 4

De sterkte van de binding tussen het C atoom en het O atoom in een CO molecuul kan worden berekend uit de reactie-enthalpie van de reactie tussen CO en H₂, waarbij methanal wordt gevormd.

- 19 Bereken de reactie-enthalpie van de reactie tussen CO en H₂, waarbij methanal wordt gevormd en bereken met behulp van deze reactie-enthalpie de bindingsenergie, in J mol⁻¹, van de binding tussen het C atoom en het O atoom in een CO molecuul. 5
- 20 Is deze bindingsenergie in overeenstemming met de gevonden bondorder van de binding tussen het C atoom en het O atoom in een CO molecuul? Geef een verklaring voor je antwoord. 2

Koolstofmonoïxide is één van de meest voorkomende molecuulsoorten in de ruimte. Met behulp van telescopen wordt CO waargenomen door rotatie- en vibratiespectra te meten. Hierdoor kunnen sterrenkundigen veel leren over de fysische condities in interstellaire wolken, zoals dichtheid en temperatuur van het gas. In de wolken met de hoogste dichtheden komt koolstofmonoïxide vaak in vaste vorm voor, vastgevroren op kleine stofdeeltjes, en speelt het een belangrijke rol in de vorming van nieuwe moleculen.

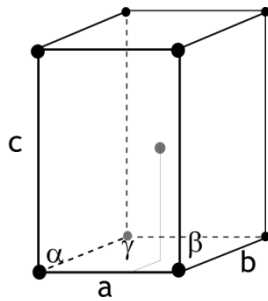
Eén van die reacties is de vorming van methanal. Hierbij reageert geen moleculair waterstof, maar waterstof in de vorm van losse atomen.

In een vervolgreactie kan het methanal verder met atomair waterstof worden omgezet tot methanol. Bij deze reacties veranderen de hybridisatietoestanden van de koolstofatomen en de zuurstofatomen.

- 21 Geef in de tabel, die op de uitwerkbijlage bij deze toets staat, aan wat de hybridisatietoestanden zijn van het C atoom en het O atoom in koolstofmonoïxide, methanal en methanol.

3

In vaste toestand komt koolstofmonoïxide in meerdere modificaties voor. Zo is er een kubische kristalstructuur bekend, waarin de moleculen netjes geordend zijn. Bij wat hogere temperaturen gaat deze kubische kristalstructuur over in een hexagonale structuur die sterk lijkt op de bekende hcp structuur. Zie onderstaande figuur; de (zwarte en grijze) punten hierin geven de centra aan van de CO moleculen. De roosterparameters voor deze hexagonale vorm zijn: $a = b = 3,615 \text{ \AA}$, $c = 5,880 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ en $\gamma = 120^\circ$ ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$).



- 22 Als we in deze hexagonale structuur de koolstofmonoïxidemoleculen als bollen opvatten, welke straal hebben deze bollen dan? Geef je antwoord op in \AA . Geef ook een verklaring voor je antwoord.
- 23 Bereken de dichtheid, in kg m^{-3} , van deze hexagonale vorm van koolstofmonoïxide.

2

5

Opgave 5 Beton en koolzuur

(22 punten)

Calciumcarbonaat is een slecht oplosbare stof, die onder andere in beton voorkomt. Komt calciumcarbonaat in contact met zuiver water, dan lost een geringe hoeveelheid calciumcarbonaat op, tot zich het volgende evenwicht heeft ingesteld:



In bronwater lost calciumcarbonaat beter op dan in zuiver water. Zo bleek dat uit het beton van een betonnen bak waarin bronwater was opgeslagen $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol CaCO_3 per liter bronwater in oplossing was gegaan.

- 24 Laat met een berekening zien dat in zuiver water van 298 K minder dan $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol CaCO_3 per liter zal oplossen. 2

Vanwege de aanwezigheid van calciumcarbonaat kan beton worden aangetast door zure oplossingen. Om deze aantasting van beton te bestuderen, voert men bij dezelfde temperatuur twee experimenten uit met een stukje beton van dezelfde soort, massa en vorm.

Experiment 1: Men laat 1 liter van een azijnzuuroplossing (ethaanzuuroplossing) met $\text{pH} = 3$ op één van de twee stukjes beton inwerken tot geen verandering meer optreedt.

Experiment 2: Men laat 1 liter zoutzuur met $\text{pH} = 3$ op het andere stukje beton inwerken tot geen verandering meer optreedt.

Na afloop van beide experimenten zijn de stukjes beton aangetast.

- 25 Leg uit of de mate waarin het stukje beton is aangetast in experiment 1 groter is dan, kleiner is dan of even groot is als in experiment 2. 3

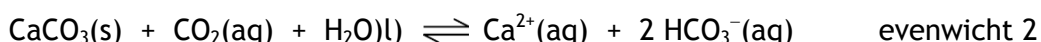
De aantasting van beton door bronwater wordt toegeschreven aan de aanwezigheid van $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ in het bronwater. Wanneer in deze opgave sprake is van bronwater moet steeds worden aangenomen dat behalve water slechts opgelost koolstofdioxide en opgelost calciumwaterstofcarbonaat aanwezig zijn. De gehalten aan $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ zijn onder meer afhankelijk van de herkomst van het bronwater.

Men kan de gehalten aan $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ in bronwater bepalen door eerst te titreren met zoutzuur en de dan verkregen oplossing te titreren met natronloog. Bij het eindpunt van deze laatste titratie is alle $\text{CO}_2(\text{aq})$ omgezet tot $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$; er is geen $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ gevormd.

Bij zo'n bepaling heeft men 100 mL bronwater getitreerd met 0,0466 M zoutzuur; hiervan was 6,33 mL nodig. De dan ontstane oplossing werd daarna getitreerd met 0,0868 M natronloog; hiervan was 5,20 mL nodig.

- 26 Bereken hoeveel mmol $\text{CO}_2(\text{aq})$ en hoeveel mmol $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ in de 100 mL van het onderzochte bronwater aanwezig was. 4

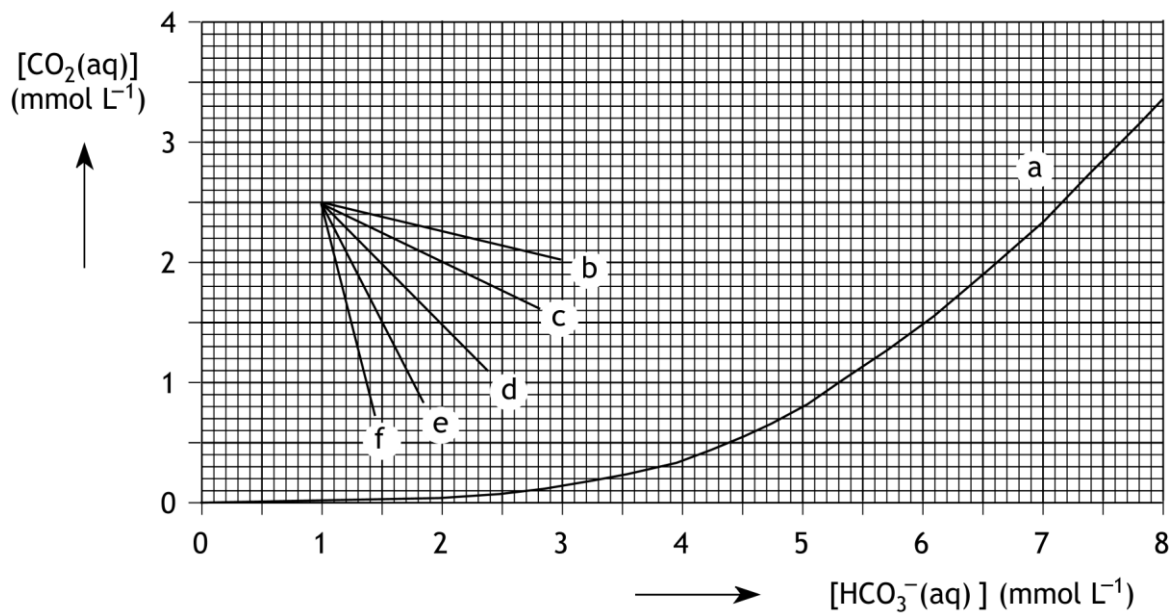
De aantasting van beton door bronwater berust op het optreden van de volgende evenwichtsreactie, waarbij het goed oplosbare calciumwaterstofcarbonaat ontstaat:



Of bronwater inderdaad beton aantast, hangt af van de concentraties $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ in dat bronwater.

Om te kunnen nagaan bij welke concentraties aan $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ beton kan worden aangetast, heeft men de ligging van evenwicht 2 onderzocht. Men heeft daartoe een aantal oplossingen bereid met verschillende concentraties aan opgelost koolstofdioxide en calciumwaterstofcarbonaat. Aan elk van deze oplossingen werd een overmaat calciumcarbonaat toegevoegd. Na instelling van het evenwicht werden $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ en

$[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]$ bepaald. In het onderstaande diagram geeft de curve a het gevonden verband weer tussen $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ en $[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]$ in de evenwichtstoestand.



Beton blijkt alleen te kunnen worden aangetast door bronwater met concentraties $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ die worden weergegeven door punten in het gebied boven de curve a in het diagram.

Mede met behulp van dit diagram kan men nagaan dat ook bronwater met $\text{pH} = 7,0$ beton kan aantasten. Dat geldt echter niet voor alle bronwater met $\text{pH} = 7,0$.

- 27 Bereken in welke concentratieverhouding $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ in bronwater met $\text{pH} = 7,0$ voorkomen (298 K). 3
- 28 Leg mede aan de hand van het bovenstaande diagram uit dat niet alle bronwater met $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ waarin $\text{pH} = 7,0$ beton kan aantasten. 2
- Bij de aantasting van beton door bronwater veranderen de concentraties van $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$. Dit is bijvoorbeeld het geval als beton in aanraking komt met bronwater waarin $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en $[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- 29 Leg uit welke van de lijnen b, c, d, e of f in bovenstaand diagram de veranderingen weergeeft in $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ en $[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]$ als bronwater, met $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}_2$ per liter en $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCO}_3^-$ per liter, beton aantast. 3
- 30 Bereken mede aan de hand van het diagram hoeveel gram calciumcarbonaat, naar verwachting, in oplossing zal gaan per liter bronwater met de genoemde concentraties. Maak gebruik van het diagram dat op de uitwerkbijlage, die bij deze toets hoort, staat. 5

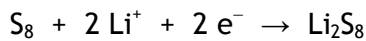
Opgave 6 Lithium-zwavel batterij

(16 punten)

Een veelbelovende oplaadbare batterij is de lithium-zwavel batterij. Deze batterij combineert een hoge energiedichtheid met een laag gewicht en lage productiekosten.

De positieve elektrode van zo'n batterij bestaat uit grafiet met, in opgeladen toestand, een laagje zwavel (S_8). De negatieve elektrode is van metallisch lithium.

Tijdens de stroomlevering ontstaan aan de positieve elektrode zogenoemde polysulfides, Li_2S_x , met $x = 8, 7, 6 \dots 1$. De vergelijking van de halfreactie voor de vorming van Li_2S_8 is:



Vervolgens wordt Li_2S_8 verder omgezet, bijvoorbeeld tot Li_2S_6 .

S_8 moleculen zijn cyclisch; ionen S_8^{2-} zijn lineair.

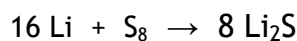
□31 Geef de lewisstructuur (elektronenformule) van S_8 en van S_8^{2-} . 2

□32 Geef de vergelijking van de halfreactie waarbij Li_2S_8 wordt omgezet tot Li_2S_6 . 3

De halfreactie die aan de negatieve elektrode optreedt, is:



Zodat de totaalreactie voor de stroomlevering van de batterij kan worden weergegeven met:



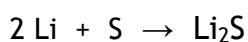
De verandering in vrije energie bij 298 K voor deze reactie is

$$\Delta_r G^0 = -4,39 \cdot 10^5 \text{ J per mol } Li_2S.$$

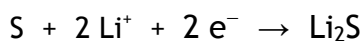
De standaardentropieën bij 298 K van Li, S_8 en Li_2S zijn respectievelijk $29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $257 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en $63 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

□33 Bereken met behulp van bovenstaande gegevens de vormingsenthalpie, $\Delta_f H^0$, bij 298 K, van lithiumsulfide, in J mol^{-1} . 4

Meestal wordt de formule van zwavel niet als S_8 weergegeven, maar eenvoudigweg als S. Dan kan de vergelijking van de totaalreactie worden versimpeld tot:



En kunnen de reacties die tijdens de stroomlevering aan de positieve elektrode optreden, worden samengevat tot:



De standaardelektrodepotentiaal, V^0 , voor deze vereenvoudigde halfreactie kan worden berekend uit het verband dat bestaat tussen de verandering in vrije energie en het potentiaalverschil, ΔV^0 , van de standaardcel:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta V^0$$

Hierin is n het aantal mol elektronen en F de constante van Faraday.

□34 Bereken de V^0 voor de vereenvoudigde halfreactie die aan de positieve elektrode plaatsvindt. 3

Een belangrijk kenmerk van een batterij is de capaciteit. Deze wordt uitgedrukt in mA h.

□35 Bereken hoeveel g Li_2S in totaal minstens in een lithium-zwavel batterij moet zitten om er voor te zorgen zodat de batterij gedurende 3 dagen een stroom van 200 mA kan leveren. 4

De opgaven voor deze toets zijn gemaakt door:

Medewerkers van de Radboud Universiteit:

Dr. Tom Bloemberg

Dr. Herma Cuppen

Dr. René de Gelder

Dr. Paul Kouwer

Dr. Dennis Löwik

Dr. Hugo Meekes

Het NSO comité:

Drs. Johan Broens

Dr. Martin Groeneveld

Drs. Peter de Groot

Drs. Emiel de Kleijn

De eindredactie was in handen van:

Drs. Kees Beers