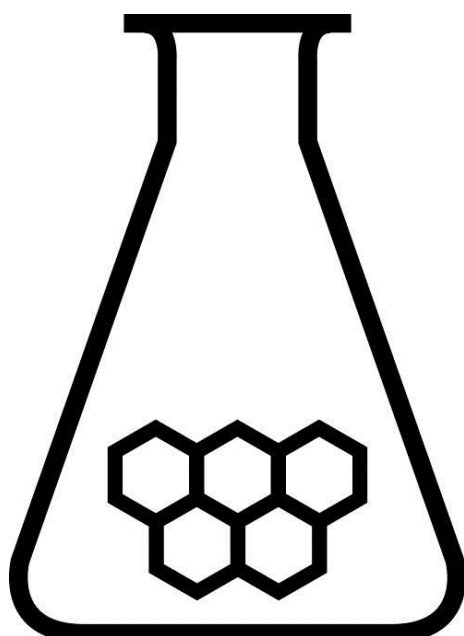


43^e Nationale Scheikundeolympiade

Eindronde 2022

Open vragen toets
opgavenboekje

2 juni 2022



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad

TIANJIN, CHINA



- Deze toets bestaat uit 6 opgaven met 21 open vragen.
- Gebruik voor elke opgave een apart antwoordblad, voorzien van je naam. Houd aan alle zijden 2 cm als marge aan.
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 74 punten.
- De toets duurt maximaal 2,5 klokuren.
- Benodigde hulpmiddelen: (grafisch) rekenapparaat en Binas 6^e druk of ScienceData 1^e druk.
- Bij elke vraag is het aantal punten vermeld dat een juist antwoord op die vraag oplevert.

Deze toets is tot stand gekomen dankzij de medewerking van de volgende personen:

Olav Altenburg

Alex Blokhuis

Johan Broens

Martin Groeneveld

Mees Hendriks

Jacob van Hengst

Thijs Hoevenaars

Marijn Jonker

Emiel de Kleijn

Jasper Landman

Bob Lefeber

Marte van der Linden

Piet Mellema

Han Mertens

Geert Schulpen

Eveline Wijbenga

Benjamin Zadeh

Emmy Zeetsen

De eindredactie was in handen van:

Kees Beers en Dick Hennink

Open opgaven

(totaal 74 punten)

■ Opgave 1 Pyriet

(11 punten)

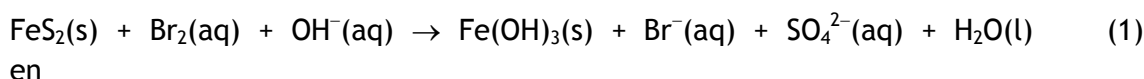
Pyriet is een mineraal met de formule FeS_2 . In de kubische eenheidscel van pyriet zijn de Fe^{2+} ionen vlakgecentreerd geplaatst: ze bevinden zich op de hoekpunten van de kubus en midden op de zijvlakken. De dichtheid van pyriet is $5,01 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

- 1 Bereken de kleinste afstand in pm (picometer) tussen de kernen van twee Fe^{2+} ionen in pyriet.

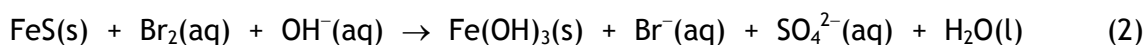
4

Natuurlijk voorkomend pyriet heeft niet exact de formule FeS_2 . Dat komt omdat een deel van de S_2^{2-} ionen is vervangen door S^{2-} ionen. Pyriet is dus een mengsel van FeS_2 en een beetje FeS . De formule van pyriet kan dan met FeS_{2-x} worden weergegeven.

Om te bepalen hoe groot x is in FeS_{2-x} , is een bepaalde hoeveelheid pyriet met een oplossing van broom in kaliloog behandeld. De volgende omzettingen traden op:



en



In bovenstaande onvolledige reactievergelijkingen ontbreken uitsluitend de coëfficiënten.

De vaste bestanddelen werden afgefiltreerd en gegloeid (sterk verhit). Daarbij ontstond 0,2000 g ijzer(III)oxide.

Aan het filtraat werd een overmaat van een bariumchloride-oplossing toegevoegd. Daarbij ontstond 1,1087 g bariumsulfaat.

- 2 Bereken x in FeS_{2-x} .
- 3 Maak van omzetting (1) een kloppende reactievergelijking.

4

3

Opgave 2 Argentometrie met Volhard

(28 punten)

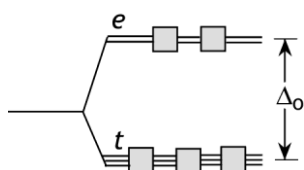
Het gehalte aan zilverionen in een oplossing kan worden bepaald met behulp van de Volhardtitratie. Hierbij wordt een oplossing met Ag^+ , na aanzuren, getitreerd met een oplossing van kaliumthiocyanaat, KSCN . De volgende neerslagreactie treedt dan op:



Als indicator wordt Fe^{3+} gebruikt, dat bij de geringste overmaat aan thiocyanaat een rode kleur aan de oplossing geeft, doordat de volgende reactie optreedt:



Ionen FeSCN^{2+} zijn eigenlijk complexe ionen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})^{2+}$. Deze ionen hebben een octaëdrische structuur. De opsplitsing van de d orbitalen in zo'n complex kan als volgt worden weergegeven:



- 4 Leg uit waarom in een octaëdrisch complex twee d orbitalen een hogere energie hebben dan de drie andere d orbitalen. 3

Ionen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})^{2+}$ geven aan een oplossing een rode kleur, doordat ze licht met een golflengte van 447 nm absorberen.

- 5 Bereken de ligandveldsplittingsenergie Δ_0 , in J mol^{-1} , voor ionen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})^{2+}$. 3
- 6 Neem het bovenstaande opsplitsingsdiagram voor het complex $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})^{2+}$ over en teken hierin de elektronenconfiguratie van dit complex. Ga ervan uit dat dit een laag spin complex is. 3

In het vervolg van deze opgave wordt $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ als formule voor het complex gebruikt.

Men heeft vastgesteld dat de rode kleur van het $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ goed zichtbaar is, wanneer $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ is. Met behulp van dit gegeven is te berekenen hoe groot de $[\text{Fe}^{3+}]$ in het equivalentiepunt moet zijn bij een Volhardtitratie.

In het equivalentiepunt van de titratie moet gelden: $[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$.

- 7 Leg dit uit. 3
- 8 Bereken de $[\text{Fe}^{3+}]$ in het equivalentiepunt van de Volhardtitratie. Gebruik gegevens uit je tabellenboek; ga uit van 298 K. 4

Bij een bepaling van de zuiverheid van een monster zilvernitraat heeft men 4,00 g van het monster in een maatkolf met water opgelost tot een volume van 100,0 mL. Hieruit is 10,00 mL gepipetteerd in een erlenmeyer. Na aanzuren van de oplossing werd getitreerd met een 0,0823 M oplossing van KSCN . Na toevoegen van 28,4 mL van deze oplossing was het equivalentiepunt bereikt.

- 9 Bereken het massapercentage AgNO_3 in het onderzochte monster. 4

Meestal wordt, vanwege de kleur van het Fe^{3+} , minder indicator toegevoegd dan uit de berekening van vraag 8 volgt. Maar de toegevoegde hoeveelheid indicator mag niet veel kleiner zijn. Anders wordt een onjuiste uitkomst verkregen.

- 10 Wordt bij de zilvernitraatbepaling een te hoge of te lage uitkomst verkregen, wanneer te weinig indicator zou worden toegevoegd? Geef een verklaring voor je antwoord. 2
- De Volhardtitratie is ook te gebruiken om chloridebepalingen uit te voeren. Zo kan deze titratie worden toegepast om van een mengsel dat als hoofdbestanddelen NaCl en Na_2CO_3 bevat, het gehalte aan NaCl te bepalen.
- 11 Beschrijf hoe zo'n bepaling zou moeten worden uitgevoerd. Ga ervan uit dat het mengsel, behalve NaCl en Na_2CO_3 , alleen inerte bestanddelen bevat. 6

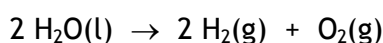
Opgave 3 Productie van waterstof door de ontleding van water (14 punten)

tabel 1 *thermodynamische gegevens bij T = 298 K en p = p₀*

	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

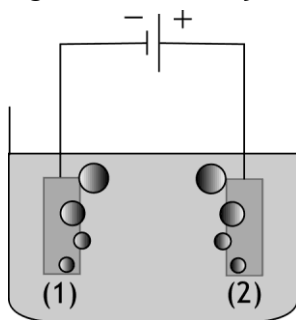
Waterstofgas is een belangrijke kandidaat als alternatief voor fossiele brandstoffen. Het verlagen van de kostprijs en de milieu-impact van de productie van waterstofgas zijn daarbij belangrijke uitdagingen.

De ontleding van water is een veelbelovende technologie in dit onderzoeksgebied.

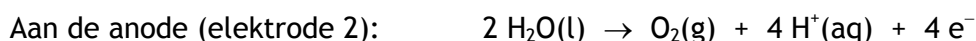
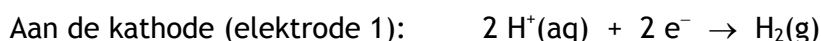


De ontleding van water kan worden uitgevoerd door de elektrolyse (zie figuur 1) van aangezuurd water.

figuur 1 *elektrolyse van water*



Aan de elektroden vinden de volgende halfreacties plaats:



De spanning die nodig is voor de elektrolyse van water ($\Delta V_{\text{toegepast}}$) moet groter zijn dan de spanning die kan worden berekend met behulp van thermodynamische gegevens ($\Delta V_{\text{theoretisch}}$).

- 12 Bereken $\Delta_r G^0$ (in J per mol waterstof) voor de vorming van waterstof uit de elektrolyse van water bij 298 K. Gebruik hierbij de gegevens uit bovenstaande tabel 1.
Als je dit niet kunt berekenen, gebruik dan als gegeven in het vervolg van deze opgave de waarde $1,987 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$. 3
- 13 Bereken $\Delta V_{\text{theoretisch}}$ (in V, in drie decimalen) uit het antwoord op vraag 12.
Als je dit niet kunt berekenen, gebruik dan als gegeven in het vervolg van deze opgave de waarde 1,234 V. 3

Wanneer bij de elektrolyse van water gebruikgemaakt wordt van een kathode van Pt en een anode van geoxideerd nikkel, NiO_x , is de minimale spanning die moet worden toegepast (ΔV_{min}) gelijk aan 1,6 V.

Het verschil tussen ΔV_{min} en $\Delta V_{\text{theoretisch}}$ wordt veroorzaakt door energieverliezen bij de elektrolyse.

Het thermodynamische rendement (η) bij de elektrolyse van water is het gedeelte van het vermogen dat wordt gebruikt voor de ontleding van water.

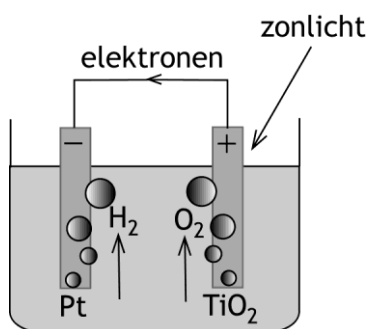
η kan worden berekend uit ΔV_{min} en $\Delta V_{\text{theoretisch}}$ en wordt weergegeven als een percentage.

- 14 Bereken het thermodynamische rendement η voor de elektrolyse van water waarbij gebruikgemaakt wordt van een kathode van Pt en een anode van NiO_x .

3

Een alternatief voor de elektrolyse van water is de zogenoemde fotokatalytische ontleding van water. Hierbij wordt gebruikgemaakt van een foto-elektrode. Dit is vaak een halfgeleider, bijvoorbeeld TiO_2 , die kan worden geactiveerd door de absorptie van (zon)licht.

figuur 2 *schematische weergave van de fotokatalytische ontleding van water*



In een proefopstelling werd de productie van H_2 onderzocht:

De foto-elektrode, met een oppervlakte van 16 mm^2 , werd belicht met gesimuleerd zonlicht bij $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $p = p_0$.

Het vermogen van het invallende licht bedroeg $1,0 \text{ kW m}^{-2}$.

In 1,0 uur werd $0,37 \text{ cm}^3$ waterstof geproduceerd.

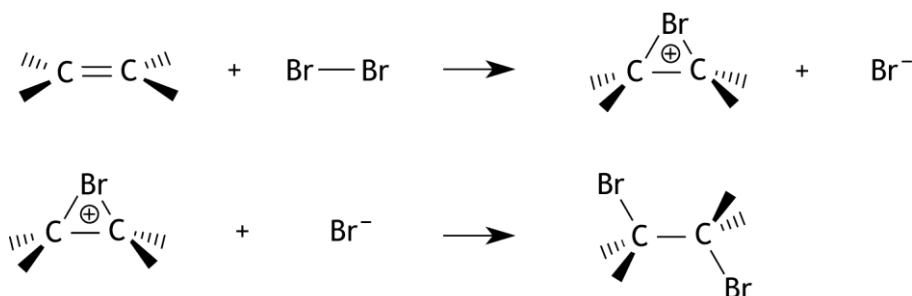
- 15 Bereken het thermodynamische rendement (η) van deze waterstofproductie.

5

Opgave 4 Broomadditie

(5 punten)

De additie van broom aan een alkeen verloopt via het volgende mechanisme:



Men laat *cis*-but-2-een en *trans*-but-2-een met broom reageren.

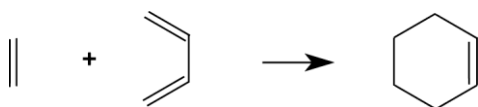
- 16 Hoeveel reactieproducten ontstaan wanneer *cis*-but-2-een met broom reageert en hoeveel reactieproducten ontstaan wanneer *trans*-but-2-een met broom reageert? Geef een verklaring aan de hand van het bovenstaande mechanisme.

5

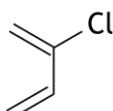
Opgave 5 De Diels-Alder reactie

(6 punten)

De Diels-Alder reactie is een cyclo-additiereactie waarbij een alkeen aan een dieen wordt gekoppeld. Een voorbeeld is de [2+4]-cyclo-additie van etheen aan buta-1,3-dieen, waarbij cyclohexeen ontstaat:



Moleculen in de stof 2-chloorbuta-1,3-dieen kunnen met elkaar reageren in een Diels-Alder reactie.

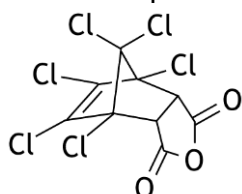


2-chloorbuta-1,3-dieen

- 17 Geef de structuurformules van de reactieproducten die kunnen ontstaan wanneer twee moleculen 2-chloorbuta-1,3-dieen in een [2+4]-cyclo-additie met elkaar reageren. Licht je antwoord toe. Houd rekening met stereo-isomerie.

4

De stof met onderstaande structuurformule wordt als vlamvertrager gebruikt. De stof is het reactieproduct van een Diels-Alder reactie tussen twee stoffen.



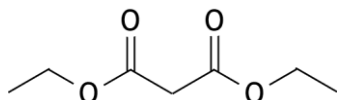
- 18 Geef de structuurformules van deze twee stoffen.

2

Opgave 6 De malonzuurestersynthese

(10 punten)

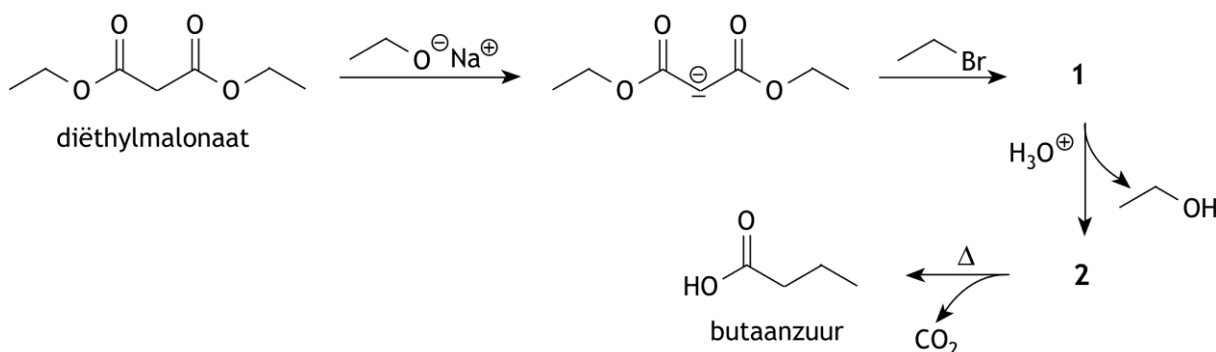
Een methode om carbonzuren te bereiden, is de zogenoemde malonzuurestersynthese. Zo kan bijvoorbeeld butaanzuur worden gesynthetiseerd uit diëthylmalonaat, de diëster van ethanol en propaan-dizuur. De structuurformule van diëthylmalonaat is als volgt:



- 19 Welke signalen zijn er te zien in het $^1\text{H-NMR}$ spectrum van diëthylmalonaat?
- Geef de multipliciteit en de integraal van elk signaal.
 - Geef aan van welke H atomen de signalen afkomstig zijn.
 - Je hoeft de relatieve posities van de signalen in het spectrum niet aan te geven.

4

De synthese van butaanzuur uit diëthylmalonaat kan als volgt schematisch worden weergegeven:



Een belangrijke eigenschap van diëthylmalonaat in deze synthese is dat de stof zure eigenschappen heeft. De verklaring hiervoor is dat het ontstane negatieve ion wordt gestabiliseerd door mesomerie.

- 20 Geef de mesomere structuren (grensstructuren) van het negatieve ion van diëthylmalonaat. Teken alle relevante elektronenparen en zet de formele lading op de juiste plaats.
- 21 Geef de structuurformules van 1 en 2

3

3