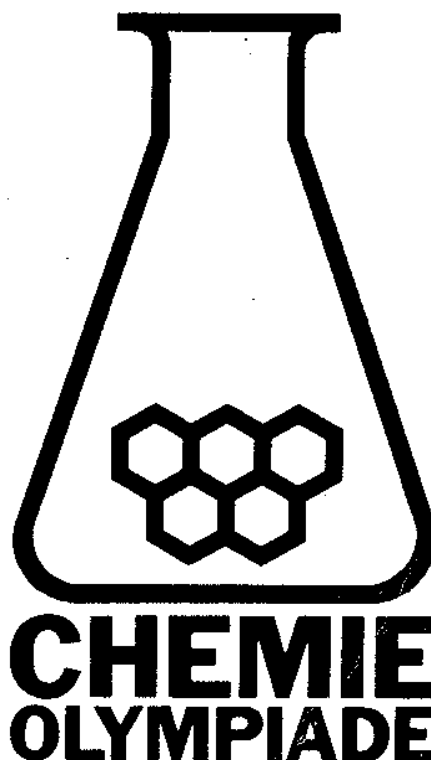


**NATIONALE CHEMIEOLYMPIADE
THEORIETOETS**

opgaven

Universiteit Utrecht, faculteit scheikunde

dinsdag 11 juni 1996



- Deze theorietoets bestaat uit 27 vragen
- De tijdsduur van de theorietoets is maximaal 4 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen:
 - 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.

Opgave 1 (totaal: 18 punten)

Buckminsterfullereen C_{60} is een nieuwe allotrope vorm van koolstof. Het molecuul lijkt op een voetbal en heeft een bolvormige symmetrie. De 60 C-atomen vormen de hoekpunten van een icosaeëder. Elk koolstofatoom is met σ -bindingen gebonden aan drie andere atomen. Hierbij worden drie van de vier valentie-elektronen benut. Het overgebleven elektron wordt betrokken bij het π -elektronsysteem dat over het hele koolstofskelet gedelokaliseerd is. De elektronenconfiguratie van C_{60} wordt gewoonlijk beschreven met behulp van een model, waarin de vrije elektronen bewegen over een bol met straal r . In dit model worden de energieniveau's gegeven door:

$$E_L = \frac{h^2}{2mr^2} L(L+1)$$

h = de constante van Planck ($1,05 \cdot 10^{-34}$ J s)

m = de massa van het elektron ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg)

L = het hoekmomentkwantumgetal ($L = 0, 1, 2, \dots$)

Het energieniveau met kwantumgetal L is $(2L+1)$ -voudig ontaard. Optische overgangen kunnen optreden tussen energieniveau's waarvoor geldt $\Delta L = \pm 1$.

- 1 Bepaal het aantal π -elektronen in het molecuul C_{60} en geef vervolgens de waarde van kwantumgetal L voor het hoogst bezette energieniveau (HOMO) in zijn grondtoestand. Hoeveel ongepaarde elektronen zou C_{60} moeten hebben volgens het gegeven model? 4

De eerste absorptiepiek in het lange-golflengtegebied van het elektronenspectrum van C_{60} ligt bij 404 nm.

- 2 Bereken de straal van het C_{60} -molecuul. 5

C_{60} heeft in zijn grondtoestand géén ongepaarde elektronen. Om dit gegeven te verklaren moet men een icosaeëdrische symmetrie invoeren in het vrije elektronenmodel. Bij een omgeving met een icosaeëdrische symmetrie is de ontaarding lager dan bij een omgeving met een bolvormige symmetrie. Alle energieniveau's boven $L = 2$ worden opgesplitst in groepen met 3, 4 of 5 ontaarde niveaus.

- 3 Beschrijf de opsplitsing van energieniveau's met $L = 3, 4, 5$ (alle niveaus zijn ontaard). 5

- 4 Bepaal het aantal ongepaarde elektronen in de grondtoestand van de volgende moleculen, rekening houdend met de gegeven opsplitsing: 4

i) K_3C_{60} ii) K_6C_{60}

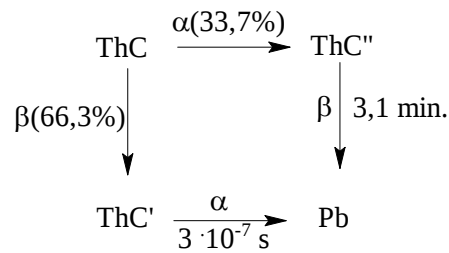
Opgave 2 (totaal: 22 punten)

De Oostenrijkse natuurkundige F. Lerch is een van de grondleggers van de moderne stralingschemie. Hij begon zijn studie van het radioactief verval van thorium rond 1910. Tegenwoordig is de vervalketen van de in de natuur veel voorkomende isotoop $^{232}_{90}\text{Th}$ 1 (de stabielste isotoop met halfwaardetijd van $1,40 \cdot 10^{10}$ jaar) tot in het kleinste detail bestudeerd. Hierdoor is het mogelijk via deze vervalketen de ouderdom van in de aardkorst aanwezige ertsen te bepalen.

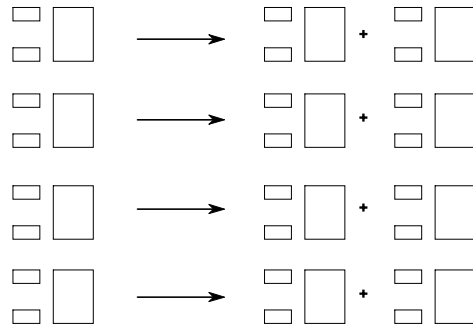
$^{232}_{90}\text{Th}$ gaat over in $^{212}_{83}\text{Bi}$ (in de geschiedenis van de radiochemie bekend als ThC) via een aantal opeenvolgende soorten verval.

- 5 Hoeveel α en β deeltjes zijn er gedurende deze vervalreeks per atoom uitgezonden? 3

ThC (met een halfwaardetijd van 60,5 min) kan verder vervallen volgens bijgaand schema.



- 6 Geef dit vervalschema weer met de huidige notatie van kerndeeltjes met atoomnummer en massagetal (zie voorbeeldschema). 8



De meest stabiele isotoop in de hele thorium-vervalreeks is het eerste lid van de reeks ${}_{88}^{228}\text{Ra}$ (mesothorium-1 of MsTh1) met een halfwaardetijd van 5,76 jaar.

- 7 Bepaal hoeveel g Ra-228 een monster thorieterst (ThSiO₄) bevat met 1,000 g thorium. 5

Om de ouderdom van een zirkoonerts uit Virginia, USA te bepalen, wordt het geanalyseerd op Th-232 en lood als het uiteindelijke vervalproduct. Het ertsmonster bleek 56,5 mg lood per gram thorium te bevatten.

- 8 Bereken de ouderdom van dit erts. 6

■ Opgave 3 (totaal: 17 punten)

Metallisch vanadium lost op in azijnzuur dat met waterstofbromide is verzadigd. De verkregen oplossing is donkergroen. Als deze oplossing langzaam verdampt, ontstaan paarse kristallen van verbinding **A**.

Een micro-analyse van **A** geeft de volgende samenstelling in massa%:

25,17 % koolstof; 4,20 % waterstof; 9,09 % vanadium.

Het magnetisch moment μ van **A** is bij 90 K $3,90 \mu_B$ en bij 295 K $3,85 \mu_B$ (Bohrmagneton $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$).

Het diffuse reflectiespectrum bestaat uit drie banden bij 12100, 18100 en 27400 cm^{-1} respectievelijk.

De waargenomen maxima in het IR-spectrum liggen bij 3170, 1655, 1340, 1220, 1045, 1020, 550, 467 en 310 cm^{-1} .

- 9 Leid met behulp van de elektronenconfiguratie van vanadium en de grootte van het magnetisch moment van **A** af, hoe groot de lading is van vanadium in **A**. Geef ook de reactievergelijking van de vorming van dit vanadiumion. 5
- 10 Bereken de molverhouding C : H : V in **A**. 2

De waarde van μ geeft ook een duidelijke aanwijzing omtrent het coördinatiegetal van V in **A**. Het IR-spectrum onthult de aanwezigheid van enkele karakteristieke groepen in het ligand.

- 11 Leg uit hoe groot het coördinatiegetal van vanadium is en geef de structuur van de karakteristieke groepen in het ligand. 4
- Uit de gebruikte reagentia en de antwoorden bij vragen 9, 10 en 11 volgt de structuurformule van **A**.
- 12 Geef de structuurformule van **A**. 4

De splitsingsparameter $10 Dq (= \Delta_{(o \text{ of } t)})$ voor de d-orbitalen van een centraal vanadiumion is afhankelijk van het ligand. In bijgaande tabel staan enkele waarden.

ligand	$10 Dq / \text{cm}^{-1}$
Cl	7200
H ₂ O	12350
NH ₃	14800
ethaandiamine	15500
CN	22300

Uit het reflectiespectrum van **A** volgt de waarde van de splitsingsparameter van **A**.

- 13 Hoe is de ligging in de elektrochemische reeks van het/de ligand/en van **A** ten opzichte van de gegeven liganden? 2

■ Opgave 4 (totaal: 15 punten)

Men wil 100 mg metallisch zilver oplossen in 100 mL 0,100 M ammonia dat blootgesteld is aan de lucht en vraagt zich af of dat wel mogelijk is.

Een oplossing voor dit probleem verloopt in deelstappen.

benodigde gegevens:

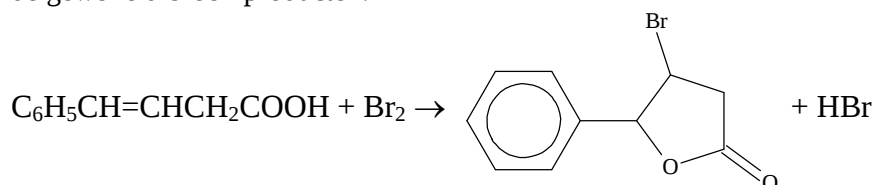
atoommassa Ag	107,88 u
$K_b(\text{NH}_3)$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
stabiliteitsconstanten β_i van complex ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_i^+$:	
$\log \beta_1$	3,32
$\log \beta_2$	7,23
standaard redoxpotentialen V° :	
Ag^+/Ag	0,799 V
O_2/OH^-	0,401 V
zuurstofgehalte in lucht	20,95 vol%

- 14 Ga door berekening na of er in principe voldoende ammoniak is om al het zilver als diammine op te lossen. 3
- 15 Laat in een berekening met behulp van de vergelijking van Nernst zien dat de redoxpotential van het koppel O_2/OH^- in 0,100 M ammonia 0,561 V is. 4
- 16 Bereken vervolgens hoe groot $[\text{Ag}^+]$ is, als zich in de ammoniakale zilveroplossing een evenwicht heeft ingesteld. 3
- 17 Druk de totale oplosbaarheid S van zilver in deze oplossing uit in β_1 , β_2 en $[\text{NH}_3]$. Bereken dan S in 0,100 M ammonia in mol L^{-1} en ga na of het gestelde doel thermodynamisch haalbaar is. 5

■ Opgave 5 (totaal: 12 punten)

Als een onverzadigde verbinding substituenten heeft met niet-bindende elektronenparen, kunnen zulke substituenten bij elektrofile addities soms fungeren als intramoleculaire nucleofielen. Deze nucleofielen kunnen het intermediaire carbokation aanvallen en zo voor ringsluiting zorgen.

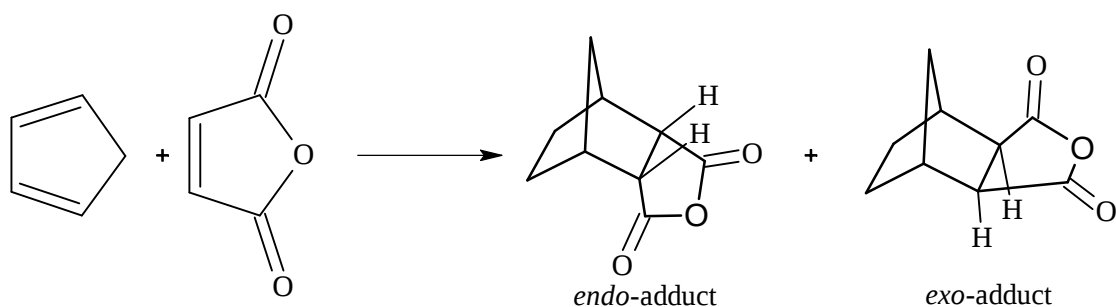
Bromering van onverzadigde carbonzuren kan bijvoorbeeld leiden tot cyclische esters (lactonen) i.p.v. de gewone dibroomproducten:



- 18 Verwacht je dat elk onverzadigd carbonzuur in de reactie met broom een lacton geeft? Leg uit. 2
- 19 Geef het verschil in molaire massa tussen het hoofdproduct en het reagerend zuur bij de reacties van de volgende onverzadigde zuren met broom: 2
- i) 3-fenylpropeenzuur (kaneelzuur)
- ii) 2-ethenylbenzeencarbonzuur (2-vinylbenzeencarbonzuur)

Aan de andere kant kan een Diels-Alder-cycloadditie aanleiding geven tot verscheidene geometrische isomeren, afhankelijk van de oriëntatie van de reagerende moleculen t.o.v. elkaar.

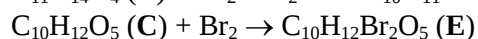
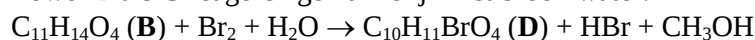
Zo reageert cyclopentadien met maleïnezuuranhydride tot, afhankelijk van de omstandigheden, *endo*- of *exo*-adduct.



Met behulp van bovenstaande theorie kunnen de volgende experimentele gegevens verklaard worden. Verhitten bij 100 °C van equimolaire hoeveelheden cyclopentadien en maleïnezuuranhydride levert één enkele verbinding **A** met molecuulformule $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$. Refluxen van **A** met overmaat methanol in aanwezigheid van sterk zuur levert verbinding **B** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$).

Als men dezelfde procedure herhaalt met furaan (oxa-2,4-cyclopentadien) in plaats van cyclopentadien verkrijgt men verbinding **C** met brutoformule $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$.

Zowel **B** als **C** reageren gemakkelijk met broomwater:



□20 Geef de reactievergelijking in ruimtelijke structuurformules van de omzetting van **A** in **B**. 3

□21 Geef ruimtelijke structuurformules van **C**, **D** en **E**. 5

■ Opgave 6 (totaal: 14 punten)

Een 0,226 % oplossing van een monoprotisch (eenwaardig) zuur in water heeft een pH van 2,536. Als men deze oplossing tweemaal verdunt (het uiteindelijke volume is dan tweemaal zo groot), stijgt de pH naar 2,692.

□22 Bereken de ionisatieconstante K_z van het zuur. 5

□23 Bereken de molaire massa van het zuur en geef de structuurformule ervan, als gegeven is dat de oorspronkelijke oplossing een dichtheid heeft van $1,00 \text{ g cm}^{-3}$. 4

□24 Druk de minimale en maximale pH-verandering die kan optreden bij een n-voudige verdunning van de waterige oplossing uit in n. Verwaarloos hierbij de autoprotolyse van water. 5

■ Opgave 7 (totaal: 22 punten)

Men heeft een mengsel **A** van twee esters van twee monoprotische (eenwaardige) carbonzuren. Het mengsel weegt 0,74 g. Voor een volledige alkalische hydrolyse van dit mengsel is 7,0 g van een 8,0 % oplossing van KOH in water nodig.

Bij verhitten met 80% zwavelzuur levert mengsel **A** een gas. Dit gas wordt gekoeld, opgevangen en gewogen. Daarna wordt het gas geleid door een overmaat broomwater. De massa van het gas vermindert hierdoor met een derde en de dichtheid ervan blijft ongeveer gelijk.

□25 Bereken het gewogen gemiddelde van de molaire massa's van de beide esters in mengsel **A**. 3

□26 Bepaal de samenstelling van het gekoelde gasmengsel en bereken de massa ervan. 13

□27 Bereken de samenstelling in massa% van mengsel **A**. Geef daarbij ook de namen van beide esters in het mengsel. 6

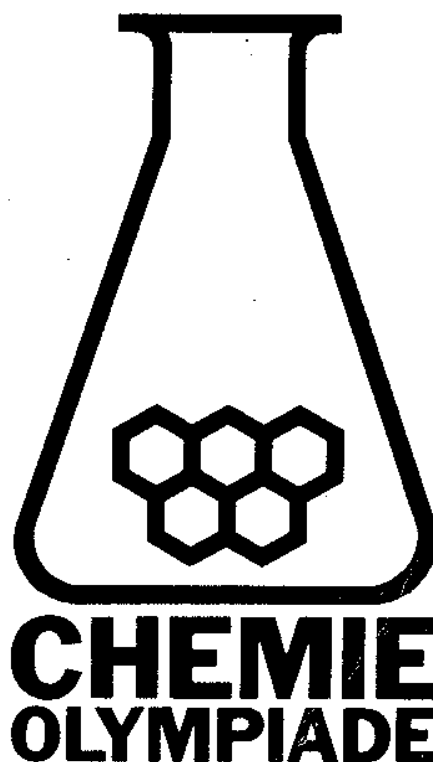
Neem aan dat alle reacties kwantitatief verlopen.

**NATIONALE CHEMIEOLYMPIADE
THEORIETOETS**

antwoordmodel

Universiteit Utrecht, faculteit scheikunde

dinsdag 11 juni 1996



De maximumscore voor dit werk bedraagt 60 verdeeld over 120 punten

■ Opgave 1 (totaal: 18 punten)

□1 maximumscore 4 punten

- Elk koolstof levert een elektron aan het π -systeem. In totaal bevat het systeem 60 elektronen 1
In het gegeven model ziet het energieschema van de π -elektronen er als volgt uit:

_____ **$L = 5$**

_____ **$L = 4$**

_____ **$L = 3$**

_____ **$L = 2$**

_____ **$L = 1$**

_____ **$L = 0$**

- Met toepassing van het aufbauprincipe heeft het hoogst bezette niveau kwantumgetal $L = 5$ 2
- Volgens de regel van Hund zitten er 10 ongepaarde elektronen in het niveau met $L = 5$ 1

□2 maximumscore 5 punten

- De toegestane optische overgang met de maximale golflengte (dat wil zeggen met het kleinste energieverschil vindt plaats tussen niveaus met $L = 4 \rightarrow L = 5$ 1
- Het energieverschil bij deze overgang is $\Delta E = E_5 - E_4 =$ 1

$$\frac{\hbar^2}{2mr^2} (5 \cdot (5+1) - 4 \cdot (4+1)) = 5 \frac{\hbar^2}{mr^2} = 2 \quad 1$$

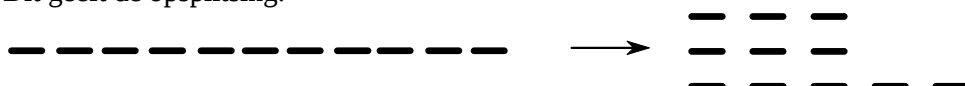
$$\frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \quad 1$$

$$(c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}, \text{ de lichtsnelheid})$$

$$r = \sqrt{\frac{5\hbar\lambda}{2\pi mc}} = 0,351 \text{ nm} \quad 1$$

□3 maximumscore 5 punten

- Het niveau met $L = 3$ (7 orbitalen) wordt gesplitst in twee groepen niveaus (3+4). De relatieve energie van deze groepen is van geen belang voor de elektroneigenschappen van C_{60} , omdat deze niveaus ver onder het hoogst bezette niveau liggen 1
- Het niveau met $L = 4$ (9 orbitalen) kan gesplitst worden ofwel in drie groepen (3+3+3), ofwel in twee groepen (4+5). (De laatste opsplitsing vindt feitelijk plaats) 1
- Het niveau met $L = 5$ tot slot kan op twee manieren gesplitst worden (4+4+3; 5+3+3) 1
- De afwezigheid van ongepaarde elektronen in de grondtoestand van C_{60} geeft aan dat de tien elektronen van het niveau met $L = 5$ in 5 orbitalen zitten 1
- Dit geeft de opsplitsing: 1



□4 maximumscore 4 punten

- i) Drie kaliumatomen voegen drie elektronen toe aan het elektronsysteem van C_{60} : Hund's regel voorspelt drie ongepaarde elektronen in de grondtoestand 2
 - ii) K_6C_{60} heeft volgens Hund geen ongepaarde elektronen 2
- $$\begin{array}{ccccccc} \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} & & \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} \\ \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} \\ K_3C_{60} & & & & K_6C_{60} & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} & & \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} \\ \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} & \underline{\quad} \\ & & & & & & \end{array}$$

■ Opgave 2 (totaal: 22 punten)

□5 maximumscore 3 punten

- Afname van massagetal tijdens een vervalreeks kan alleen via α -verval. De totale vermindering van massagetal is $232 - 212 = 20$. Dat komt overeen met $20/4 = 5$ α -deeltjes 1
- Deze α -deeltjes verminderen de totale lading met $5 \cdot 2 = 10$ ladingseenheden 1
- De feitelijke ladingsvermindering is slechts 7 eenheden. Dit verschil wordt gecompenseerd door drie β -emissies 1

□6 maximumscore 8 punten



- per vergelijking juiste symbolen 1
- per vergelijking juist massagetal en juist atoomnummer 1

□7 maximumscore 5 punten

- Omdat de desintegratie van Ra-228 veel sneller verloopt dan de vorming ervan, ontstaat er heel snel (vergeleken met de tijdschaal van de thoriumvervalreeks) een quasi-stationaire toestand (die in de radiochemisch literatuur *radioactief evenwicht* genoemd wordt) 1
- Deze toestand wordt beschreven met: $dN_{\text{Ra}}/dt = k_1 N_{\text{Th}} - k_2 N_{\text{Ra}} = 0$. In deze toestand blijft de Ra hoeveelheid vrijwel constant en de verhouding tussen het aantal radiumatomen N_{Ra} en het aantal thoriumatomen N_{Th} blijft omgekeerd evenredig met de verhouding van hun halfwaardetijden: $N_{\text{Ra}}/N_{\text{Th}} = T_2/T_1 = 4,11 \cdot 10^{-10}$ 2
- Elke mol thorium gaat vergezeld van $4,11 \cdot 10^{-10}$ mol ($9,37 \cdot 10^{-8}$ g) radium 1
- Een ertsmonster met 1,000 g thorium bevat dan $4,04 \cdot 10^{-10}$ g Ra-228 1

□8 maximumscore 6 punten

Omdat Ra-228 het meest stabiele intermediaire nuclide van de thoriumreeks is, kunnen we met een gerust geweten alle halfwaardetijden verwaarlozen met uitzondering van die van het nuclide in het begin, Th. We doen net alsof Th direct overgaat in Pb.

- Stel het aantal moedernucliden (thorium-232) op M en het aantal dochternucliden (lood-208) op D , dan geldt $M = (m/232)N_A$ 1
- en $D = (d/208)N_A$ (Hierin zijn m en d de massa's van de respectievelijke nucliden. N_A is het getal van Avogadro) 1
- bij radioactief verval geldt: $M = M_o e^{-k_1 t}$ ($k_1 = \ln 2/T_1$ is de vervalconstante van thorium en T_1 is de halfwaardetijd) 1
- $D = M_o - M = M_o(1 - e^{-k_1 t})$ 1
- $\frac{D}{M} = e^{k_1 t} - 1$ 1
- $t = \left(\frac{1}{k_1}\right) \ln\left(\frac{D}{M} + 1\right) = \left(\frac{T_1}{\ln 2}\right) \ln\left(\frac{d \cdot 232}{m \cdot 238} + 1\right) =$ 1
- $\frac{1,40 \cdot 10^{10}}{0,693} \ln\left(\frac{0,0565 \cdot 232}{1,00 \cdot 238} + 1\right) = 1,08 \cdot 10^9$ jaar 1

■ Opgave 3 (totaal: 17 punten)

□9 maximumscore 5 punten

- $V ([Ar], 4s^2, 3d^3)$ 1
- $\mu = (N(N+2))^{\frac{1}{2}} \mu_B = 3,85 \mu_B \Rightarrow N$ (aantal ongepaarde elektronen) = 3 2
- de lading van het vanadiumion is dus $2+$ ($V^{2+} : ([Ar], 3d^3)$) 1
- $V + 2 H^+ \rightarrow V^{2+} + H_2$ 1

□10 maximumscore 2 punten

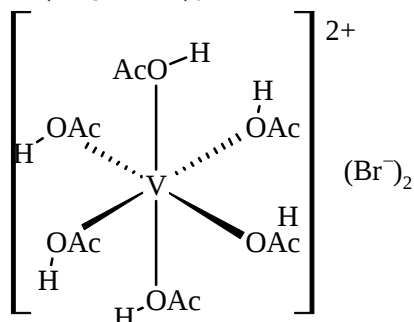
- $\text{mol C} : \text{mol H} : \text{mol V} = \frac{25,17 \text{ g}}{12,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} : \frac{4,20 \text{ g}}{1,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} : \frac{9,09 \text{ g}}{50,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} =$ 1
- $2,10 : 4,16 : 0,179 = 11,8 : 23,3 : 1$ 1

□11 maximumscore 4 punten

- 3 ongepaarde elektronen kunnen alleen voorkomen als het energieniveau minimaal 3-voudig ontaard is 1
- Dit is alleen het geval als de coördinatieverbinding een octaëdrische omringing heeft. Er zijn dus 6 liganden 1
- In het I.R. spectrum vindt men o.a. de strek- en buigfrequenties van $C=O$ en 1
- $O-H$ 1

□12 maximumscore 4 punten

- De berekende molverhouding in formule: $C_{12}H_{24}V$ en het gebruikte reagens azijnzuur suggereert azijnzuur als ligand 1
- De lading van het centrale metaalion moet gecompenseerd worden door twee Br^- ionen 1
- $[V(CH_3COOH)_6]Br_2$ 2



□13 maximumscore 2 punten

- (Bij een d^3 -configuratie geeft het reflectiespectrum gewoonlijk drie absorptiemaxima), waarbij $10 Dq$ gelijk is aan de minimale absorptieenergie. $10 Dq = 12100 \text{ cm}^{-1}$ 1
- Azijnzuur staat in de spectrochemische reeks tussen Cl en H_2O 1

■ Opgave 4 (totaal: 15 punten)

□14 maximumscore 3 punten

- $\frac{0,100 \text{ g}}{107,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 9,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ag} \cong$ 1
- $2 \cdot 9,27 \cdot 10^{-4} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3$ 1
- er is $0,1 \cdot 0,1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol NH}_3 \Rightarrow$ voldoende NH_3 om Ag in oplossing te brengen 1

□15 maximumscore 4 punten

· in 0,1 M ammonia is $[\text{OH}^-] = (K_b c)^{1/2} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 2

· $V_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = V^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \frac{0,059}{4} \log \frac{p(\text{O}_2)}{[\text{OH}^-]^4}$ 1

· $V_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 + \frac{0,059}{4} \log \frac{0,2059}{(1,32 \cdot 10^{-3})^4} = 0,561 \text{ V}$ 1

□16 maximumscore 3 punten

· bij evenwicht geldt: $V_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = V_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ 1

· $V_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = V^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log [\text{Ag}^+]; \log [\text{Ag}^+] = \frac{V_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - V^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}}{0,059} = -4,03$ 1

· $[\text{Ag}^+] = 9,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 1

□17 maximumscore 5 punten

· de totale zilverconcentratie in oplossing is: $S = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] =$ 1

$[\text{Ag}^+](1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2)$ 1

· onder aanname dat $[\text{NH}_3] \approx 0,1 \text{ M}$ 1

· $S = 9,12 \cdot 10^{-5}(1 + 10^{2,32} + 10^{5,23}) = 15,5 \text{ mol L}^{-1}$ 1

· deze waarde is (veel) groter dan de concentratie die men zou krijgen bij volledig oplossen van de beschikbare hoeveelheid zilver: thermodynamisch gezien is oplossen dus mogelijk 1

■ Opgave 5 (totaal: 12 punten)

Ringsluitingen waarbij 5- of 6-ringen ontstaan verlopen in het algemeen gemakkelijk. Dit geldt ook voor een intramoleculaire aanval door het zuurstofatoom van de carboxygroep op het intermediaire carbokation. Welk product -dibromide of lacton- bij een bromering gevormd zal worden hangt af van de onderlinge posities van de carboxygroep en de dubbele binding die door broom aangevallen wordt.

□18 maximumscore 2 punten

(Nee.) Vorming van lactonen in plaats van de gewone dibroomderivaten vindt alleen plaats als er 5- of 6-ringen kunnen ontstaan.

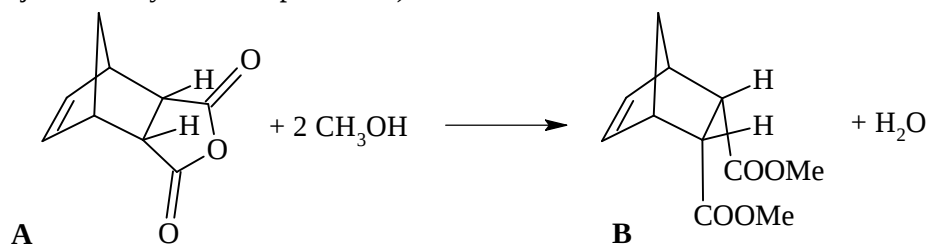
□19 maximumscore 2 punten

· i) een verschil van 160 (er wordt een dibromide gevormd: lactonen met een 4-ring zijn niet stabiel) 1

· ii) een verschil van 79 (een lacton met een 5-ring wordt gevormd) 1

□20 maximumscore 3 punten

(Door vergelijken van de brutoformules van **A**, **B**, en **C** volgt dat **B** en **C** methylesters zijn die afgeleid zijn van de cycloadditieproducten)



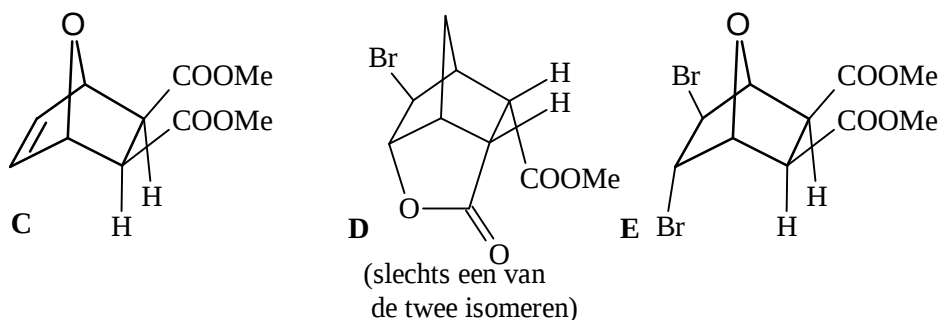
· juist *endo*-adduct 1

· juiste formule diëster 1

· andere formules en coëfficiënten juist 1

□21 maximumscore 5 punten

(Alleen het *endo*-adduct en het bijbehorende zuur voldoen aan de voorwaarde voor vorming van een lacton)



- C 1
- D 2
- E 2

■ Opgave 6 (totaal: 14 punten)

□22 maximumscore 5 punten

- Voor een monoprotisch zuur HZ geldt: $\text{HZ} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Z}^-$ $K = \frac{[\text{H}^+][\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}$; Stel $[\text{H}^+] = [\text{Z}^-] = a = 10^{-2,536}$ 1
- $c = [\text{HZ}] + [\text{H}^+] = \frac{a^2}{K} + a$ ($c = [\text{HZ}]_0$) (1) 1
- Na n -voudige verdunning geldt $\frac{C}{n} = \frac{b^2}{K} + b$ (2)
- Hierin is b de nieuwe waarde van $[\text{H}^+] = 10^{-2,692}$ en $n = 2$ 1
- Uit (1) en (2) volgt: $\frac{a^2}{K} + a = \frac{b^2 n}{K} + bn$ (3) 1
- $K = \frac{a^2 - b^2 n}{bn - a}$
- Substitueren van a en b in (3) en $n=2$ levert $K = 1,83 \cdot 10^{-4}$ 1

□23 maximumscore 4 punten

- uit formule (1) volgt met substitueren van a en K $c = 0,0492 \text{ mol L}^{-1}$ 1
- Ga uit van 1 l oorspronkelijke oplossing met een massa van 1 kg; de massa van het zuur is 2,26 g 1
- Molaire massa is $2,26/0,0492 = 46 \text{ g mol}^{-1}$ 1
- het enige zuur met deze massa is methaanzuur $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 1

□24 maximumscore 5 punten

- de waarde van K in formule (3) moet altijd positief zijn
Dit levert twee ongelijkheden: 1
 - $a^2 - b^2 n > 0 \Rightarrow a^2 > b^2 n \Rightarrow \frac{a}{b} > n^{\%}$ 1
 - $bn - a > 0 \Rightarrow bn > a \Rightarrow \frac{a}{b} < n$ 1
 - $n^{\frac{1}{2}} < \frac{a}{b} < n \Rightarrow \frac{1}{2} \log n < \Delta \text{pH} < \log n$ 2
- de ondergrens is dus $\frac{1}{2} \log n$ en de bovengrens $\log n$

■ Opgave 7 (totaal: 22 punten)

□25 maximumscore 3 punten

uit de reactievergelijking van de hydrolyse: $\text{RCOOR}' + \text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$ blijkt:

- aantal mol ester = aantal mol KOH = 1
- $7,0 \cdot 0,080 / 56 = 0,010 \text{ mol}$ 1
- $\overline{M} = \frac{0,74 \text{ g}}{0,010 \text{ mol}} = 74 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ 1

□26 maximumscore 13 punten

mogelijke alternatieven voor de samenstelling van het estermengsel zijn:

- i) beide esters hebben dezelfde molaire massa van 74 g/mol;
de enige twee esters die hieraan voldoen zijn ethylmethanoaat, HCOOC_2H_5 en
methylethanoaat, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
- ii) één van de esters heeft een kleinere molaire massa dan 74 g/mol (alleen methylmethanoaat
voldoet hieraan) en de andere ester RCOOR' heeft een grotere molaire massa
- in beide gevallen is één van de esters een derivaat van methaanzuur. Methanoaten ontleden bij
verhitten met zwavelzuur in CO ($M = 28 \text{ g/mol}$) 2
- naast CO kan het gasmengsel bestaan uit een alkeen (dat via een eliminatie is ontstaan uit het
alcoholgedeelte van de ester) 1
- bij de reactie met broom worden alkenen kwantitatief omgezet in dibroomalkanen en zij zitten dan niet
meer in het gasmengsel 1
- omdat de dichtheid van het gas niet verandert bij doorleiden in broomwater, heeft het tweede gas
dezelfde molaire massa als CO 1
- dit gas kan alleen maar etheen zijn; een van de esters is dus een 1
- derivaat van ethanol 1
- Stel dat het oorspronkelijke mengsel ethylmethanoaat HCOOC_2H_5 bevat; bij verhitten met zwavelzuur
ontstaat dan een equimolair mengsel van CO en C_2H_4 : $\text{HCOOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ en de massa
van het gas zou dan met de helft afnemen bij de reactie met broomwater; de massa is echter met een
derde afgenomen: de aanname was onjuist; de ene ester heeft een methanoaatgroep, de andere een
ethylgroep 2
- in het mengsel zat x mol methylmethanoaat en y mol van een onbekende ester van ethanol:
 $\text{HCOOCH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$
 $\text{RCOOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{RCOOH} + \text{C}_2\text{H}_4$
het gasmengsel bevat dan x mol CO en y mol C_2H_4 en de massa CO is tweemaal zo groot als de massa
 C_2H_4 : $x = 2y$ 2
- totale hoeveelheid esters = 0,01 mol: $x + y = 0,01$ 1
- $x = \frac{0,02}{3}$; $y = \frac{0,01}{3}$ 1
- massa van het gasmengsel = $28x + 28y = 28 \cdot 0,01 = 0,28 \text{ g}$ 1

□27 maximumscore 6 punten

- totale massa esters = $\frac{0,02}{3} \cdot 60 + \frac{0,01}{3} \cdot (R + 73) = 0,74$ 1
- $R = 29$ 1
- de ester is ethylpropanoaat $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ 1
- de samenstelling van het estermengsel in massaprocent is dan:
 $\frac{0,02}{3} \cdot 60$
 $\frac{3}{0,74} \cdot 100 = 54,1\% \text{ HCOOCH}_3$ en

$$\frac{\frac{0,01}{3} \cdot (29 + 73)}{0,74} \cdot 100 = 45,9\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$$

2

· de tweede ester heet methylmethanoaat

1

NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE PRACTICUMTOETS

UNIVERSITEIT UTRECHT, faculteit scheikunde

woensdag 12 juni 1996

13.15 - 17.15 u

Bij elk toetsonderdeel hoort een antwoordblad. Vul je antwoorden daarop in.

Zuurstofbepaling in water volgens Winkler

Na monsternamen wordt de zuurstof "gefixeerd" met behulp van een basische mangaan(II)oplossing. Deze oplossing reageert snel en kwantitatief met zuurstof tot mangaan(III)hydroxide(s). (stap 1)

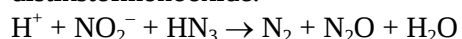
Het bruine neerslag dat zo verkregen is wordt in fosforzuur opgelost en het opgeloste driewaardige mangaan reageert in zuur milieu met toegevoegd jodide. (stap 2)

Het vrijgekomen jood kan op de gebruikelijke wijze worden getitreerd met natriumthiosulfaatoplossing. Zetmeel wordt gebruikt als eindpuntsindicator. (stap 3)

Sommige verbindingen die ook in water kunnen voorkomen storen de methode, d.w.z. ze reageren met mangaan(II) net zoals zuurstof of ze reageren met jodide of met thiosulfaat of met jood.

Bij de hier beschreven methode worden de storingen opgegeven die kunnen worden veroorzaakt door nitriet en door ijzer(III).

Het nitriet wordt daartoe met natriumazide (NaN_3) in zuur milieu omgezet in stikstof en distikstofmonoxide:



Fe^{3+} wordt complex gebonden als fosfaat.

Opgaven

- ☐ 1 Geef op het antwoordblad de reactievergelijkingen van de stappen 1, 2 en 3.
- ☐ 2 Bereken hoeveel mg zuurstof correspondeert met 1 mL 0,01 M natriumthiosulfaatoplossing (antwoordblad).

Voer de bepaling in het verstrekte watermonster uit volgens het bijgaande voorschrift.
Vul de resultaten in op het bijgaande antwoordblad.

Voorschrift

Een stopfles van ca. 250 mL wordt door onderdempelen geheel, d.w.z. tot overlopen, gevuld met het watermonster. Meet vooraf de temperatuur van het water.

Het volume van de fles gevuld tot onder de stop moet tot op 0,1 mL nauwkeurig bekend zijn. Daartoe wordt de fles gewogen, zowel leeg als gevuld met water.

gegeven: de dichtheid van water in het monster bij 20°C is $0,99823 \text{ g mL}^{-1}$
de temperatuurgradiënt ervan is $-0,00020 \text{ g mL}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Daarna wordt 1 mL MnCl_2 oplossing (bevat 80 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ per 100 mL oplossing) en 1 mL van een basische KI oplossing (bevat 40 g NaOH, 20 g KI en 0,5 g natriumazide per 100 mL oplossing) met een Finnpijet voldoende ver onder het wateroppervlak in de fles geïnjecteerd. Het water loopt over; vang dit op op absorberend papier.

Vervolgens wordt de stop zodanig op de fles gedaan dat er zich geen luchtbellens onder de stop bevinden. De fles wordt nu tenminste tienmaal omgeschud. Er ontstaat een bruin neerslag. Dit moet ca. 10 minuten bezinken.

Er wordt nu voorzichtig met een Finnpijet ca. 10 mL van de bovenstaande heldere vloeistof afgepipetteerd en er wordt dan 4 mL 85% fosforzuuroplossing aan het neerslag toegevoegd.

Pas op: niet op je handen morsen. Fosforzuur is sterk corrosief.

Deze fosforzuuroplossing wordt goed met het neerslag gemengd. Men laat dan de fles ca. 10 minuten op een donkere plaats (kastje onder de gootsteen) staan.

Het jood komt nu vrij (bruinkleuring).

De hele inhoud wordt kwantitatief overgebracht in een erlenmeyerkolf van 500 mL. Het jood wordt met gestelde natriumthiosulfaatoplossing van ca. 0,01 M getitreerd tot lichtgeel; er wordt 5 mL zetmeelindicatoroplossing toegevoegd. De donkere oplossing wordt verder getitreerd tot kleurloos.

De titervloeistof met mangaanresten wordt na afloop in een afvalvat met zure anorganische stoffen gedeponneerd.

NAAM:

ANTWOORDBLAD: zuurstofbepaling volgens WINKLER

reactievergelijkingen:

stap 1:

stap 2:

stap 3:

hoeveelheid O₂ die overeenkomt met 1 mL 0,0100 M thio: mg

berekening:

de titer van de natriumthiosulfaatoplossing: mol L⁻¹

temperatuur van het watermonster (begin bepaling) °C

massa van de monsterfles leeg: g

massa van de monsterfles gevuld: g

hoeveelheid water getitreerd: mL

berekening:

benodigde hoeveelheid thio mL

gehalte aan O₂ in het monster mg L⁻¹

berekening:

Bepaling van de hoeveelheid salicylzuur in een monster

Het zwakke eenwaardige zuur salicylzuur wordt met natronloog getitreerd.

Het zuur lost bij kamertemperatuur slecht op in water, maar beter als ethanol wordt toegevoegd.

Opgaven

Voer de analyse volgens het voorschrift uit.

Vul het bijbehorende antwoordblad in.

Bereken de hoeveelheid salicylzuur in g (antwoordblad).

Voorschrift

Breng de verstrekte hoeveelheid stof* kwantitatief over in een maatkolf van 100,0 mL.

Los alles op in ca. 40 mL ethanol. Vul de maatkolf aan met demiwater.

Pipetteer 20,00 mL en titreer met natronloog van 0,1000 M op fenolftaleïne.

Doe drie bepalingen en middel de resultaten.

Gegeven

molaire massa van salicylzuur = $138,12 \text{ g mol}^{-1}$

* Deze hoeveelheid moet ongeveer 1,4 g zijn.

NAAM:

ANTWOORDBLAD: titratie van salicylzuur

titratie-uitkomsten:

	aantal mL 0,1000 M loog
titratie 1	
titratie 2	
titratie 3	
gemiddeld	

hoeveelheid salicylzuur: g

berekening:

Synthese van salicylzuur uit methylsalicylaat

Salicylzuur (2-hydroxybenzeencarbonzuur) kan worden verkregen door middel van hydrolyse van de methylester van salicylzuur. Hierbij wordt dit methylsalicylaat gekookt met natronloog. De oplossing wordt daarna aangezuurd met zwavelzuur.

Opgaven

Geef de reactievergelijkingen voor de beschreven vorming van salicylzuur uit methylsalicylaat. Voer de synthese uit volgens het volgende voorschrift. Vul het bijgevoegde antwoordblad in.

Voorschrift (uitvoering in een zuurkast)

Breng in een erlenmeyerkolf van 250 mL met slijpstuk 0,07 mol methylsalicylaat en 70 mL 4 M natronloog. Bevestig een terugvloei(bol)koeler op de kolf.

(Er ontstaat een wit neerslag van het Na-zout! van het 'fenol'; dit lost gaandeweg de reactie op)

Voeg één kooksteentje toe en kook onder reflux gedurende ongeveer een kwartier.

Koel in een ijsbadje af tot kamertemperatuur. Voeg daarna in kleine porties net zoveel 2 M zwavelzuuroplossing toe dat het salicylzuur volledig wordt neergeslagen (reken van tevoren uit hoeveel mL van deze zwavelzuuroplossing nodig is).

Koel weer af, filtreer het neerslag af met behulp van een büchnertrechter en was het viermaal goed met water. Zuig het neerslag daarna zo goed mogelijk droog.

Test een beetje van het product op het vrij zijn van sulfaat met een bariumchloride-oplossing. Weeg dit ruwe product.

Herkristalliseer het ruwe product salicylzuur uit water als oplosmiddel.

Zuig de verkregen opbrengst zo droog mogelijk op een büchnertrechter.

Breng de stof over in een genummerd weegflesje. Weeg daarna de opbrengst.

Gegevens:

oplosbaarheid van salicylzuur in water:

$T\text{ }^{\circ}\text{C}$	0	10	20	80	100
oplosbaarheid g L^{-1}	1,2	1,4	2,2	22	75

molaire massa van

salicylzuur

$$= 138,12 \text{ g mol}^{-1}$$

methylsalicylaat

$$= 152,16 \text{ g mol}^{-1}$$

NAAM:

ANTWOORDBLAD: synthese van salicylzuur

reactievergelijkingen voor de bereiding van salicylzuur uit methylsalicylaat:

de theoretische opbrengst bij de synthese bedraagt: g

berekening:

berekende hoeveelheid 2 M zwavelzuuroplossing: ml

berekening:

opbrengst aan salicylzuur vóór herkristallisatie: g

Er ontstond met bariumchloride wel/geen wit neerslag.

opbrengst aan salicylzuur na herkristallisatie: g

Salicylzuurbepaling met behulp van Fe^{3+}

Het gehalte van een salicylzuuroplossing kan bepaald worden door de extinctie te meten van een oplossing van het ijzer(III)salicylaatcomplex, dat bij 520 nm zijn maximale absorptie vertoont. De oplossingen van dit complex voldoen uitstekend aan de wet van Lambert-Beer.

Opgaven

Bepaal de molaire extinctiecoëfficiënt van het Fe-salicylaatcomplex.

Bepaal het gehalte van een verstrekte salicylzuuroplossing met onbekende concentratie.

Vul het bijgaande antwoordblad in.

Voorschrift

Pipetteer in een maatkolf van 50,0 mL 10,00 mL salicylzuuroplossing met een concentratie van 100,0 mg salicylzuur per liter.

Voeg 20 mL 0,1 M azijnzuuroplossing en 1,0 mL Fe^{3+} oplossing toe.

Vul aan met demiwater tot de streep.

Meet de extinctie ten opzichte van water als blanco.

Handel analoog met de onbekende salicylzuuroplossing.

Gegevens

de binnendikte van een cuvet is 1,05 cm.

molaire massa van salicylzuur = 138,12 g mol⁻¹

NAAM:

ANTWOORDBLAD: salicylzuurbepaling met behulp van Fe^{3+}

extinctie van de bekende oplossing:

berekende molaire extinctiecoëfficiënt: $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}^{-1}$

berekening:

extinctie van de onbekende oplossing:

concentratie van de onbekende oplossing: mg L^{-1}

berekening:

Kwalitatieve analyse

Tien genummerde reageerbuizen bevatten, in willekeurige volgorde, de volgende oplossingen:

a. 0,1 M oplossing van:

ammoniak

natriumchloride

bariumchloride

zinkchloride

natriumjodide

lood(II)nitraat

b. 1 M oplossing van:

natriumcarbonaat

zilvernitraat

Verder is er pH papier beschikbaar.

Opgave

Bepaal door uitsluitend van de gegeven oplossingen en het pH papier gebruik te maken welke oplossing met welk buisnummer correspondeert.

Vul dit in op de bijgaande lijst.

NAAM:

ANTWOORDFORMULIER: kwalitatieve analyse

De oplossingen corresponderen met de volgende buisnummers:

oplossing	nummer
ammonia	
natriumchloride	
bariumchloride	
zinkchloride	
natriumjodide	
lood(II)nitraat	
natriumcarbonaat	
zilvernitraat	
natronloog	
zwavelzuur	