

NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

OPGAVEN VOORRONDE 2
woensdag 16 april 2003



- Deze voorronde bestaat uit 20 vragen verdeeld over 6 opgaven
- De voorronde duurt maximaal 3 klokuren
- De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert
- Begin elke opgave op een nieuw antwoordblad. Laat een ruime marge aan alle kanten open. Schrijf dus niet in de kantlijn! Vermeld op elk antwoordblad je naam.
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS

S | I | O



VINCI

NVON

KNCV



Cito groep


vrije Universiteit
amsterdam



Opgave 1 Een edele vreemdeling

17 punten

A is een kleurloos, reukloos, neutraal, gasvormig element. 1,46 g **A** heeft bij standaardomstandigheden (0 °C, 1 atm) een volume van 250 cm³.

Bij reactie van 0,651 g **A** met 0,380 g fluor bij 400 °C is het enige product een wit kristallijne vaste stof **B**.

1,035 g **B** reageert met dizuurstofdifluoride bij –78 °C tot 112 cm³ zuurstof (standaardomstandigheden) en 1,23 g van een witte vaste stof **C**.

D kan gemaakt worden door een 1 : 1-mengsel van **A** en fluor te bestralen bij 25 °C.

Als men 1 mol **D** toevoegt aan water, dan bruist het en er is 2 mol natriumhydroxide nodig om de verkregen oplossing te neutraliseren.

- ☐ 1 Geef de molecuulformules van **A**, **B**, **C**, en **D**. Motiveer met alle gegevens. 7
- ☐ 2 Geef de reactievergelijkingen van de reacties van: 6
 - 1) **B** met dizuurstofdifluoride
 - 2) **D** met water.
- ☐ 3 Verklaar de ruimtelijke vorm van verbinding **B** aan de hand van de elektronenformule. 4

Opgave 2 Dubbel gebroken

30 punten

Een acyclische organische verbinding **A** heeft molecuulformule C₆H₁₂.

Er zijn 13 mogelijke structuurformules van **A** (in totaal, als je stereo-isomeren niet meerekent).

- ☐ 4 Geef deze 13 structuurformules. 10
- ☐ 5 Ga na welke van de gegeven structuurformules stereo-isomeren heeft en indien dat het geval is, geef dan aan om welke vorm van stereo-isomerie het gaat. 7

Bij oxidatie van **A** met kaliumchromaat, K₂CrO₄ in zuur milieu wordt een keton en een zuur gevormd en ontstaat ook Cr³⁺.

1,814 g van het zure product wordt opgelost in water en verdund tot 100,0 cm³. 10,00 cm³ van deze oplossing wordt getitreerd met 23,6 cm³ 0,1040 M NaOH-opl.
- ☐ 6 Geef de molecuulformule van het zure product. 4
- ☐ 7 Geef de structuurformule van **A**. 3
- ☐ 8 Geef de halfreacties en de totale reactie van de oxidatie van **A**. 6

Opgave 3 Oplossen en neerslaan leidt tot oplossing

18 punten

Men lost 10,00 g van een legering van koper, zilver en zink op in verdund salpeterzuur. De overmaat salpeterzuur wordt dan door neutraliseren en indampen verwijderd. Aan de oplossing voegt men voorzichtig overmaat kaliumjodide-oplossing toe tot er geen nieuw neerslag meer gevormd wordt. Het neerslag (een mengsel van koper(I)jodide, zilverjodide en jood) wordt afgefiltreerd en zeer zorgvuldig gedroogd (waarbij ook de vluchtige vaste stof behouden blijft). De massa ervan is 19,35 g. Dit neerslag wordt onder afzuigen verhit tot er geen gas meer ontwijkt. Hierbij neemt de massa van het neerslag af met 6,00 g.

- ☐ 9 Geef de vergelijkingen van alle reacties die verlopen zijn. 10
- ☐ 10 Bereken de massa van elk afzonderlijk metaal in deze legering. 8

Opgave 4 Redox maakt bleek

16 punten

Chloordioxide, ClO₂(g) wordt gebruikt voor het bleken van papierpulp. Het kan gevormd worden door reductie van chloraat, ClO₃[–] met chloride in een sterk zuur milieu. Hierbij ontstaat ook chloorgas.

Voor de redoxkoppels bij deze reactie gelden de volgende standaardelektrodepotentialen.



- 11 Geef de vergelijking van de reactie tussen chloraat en chloride. 3

Voor de verandering van de gibbsenergie (ook wel vrije enthalpie genoemd, een maat voor de evenwichtsligging) bij standaardomstandigheden, ΔG° geldt bij een redoxreactie:

$$\Delta G^\circ = -n F \Delta V^\circ \text{ waarin } n = \text{aantal mol overgedragen elektronen}$$

$$F = \text{constante van Faraday}$$

$$\Delta V^\circ = V^\circ_{\text{ox}} - V^\circ_{\text{red}}$$

- 12 Bereken ΔG° voor de reactie tussen chloraat en chloride. 3

In Binas tabel 36 C wordt onder andere het verband gegeven tussen de verandering van de gibbsenergie en de evenwichtsconstante.

- 13 Bereken met behulp van BINAS, 36 C de evenwichtsconstante. 4

Bij de productie van chloordioxide wordt gebruik gemaakt van zwavelzuur met natriumchloride en natriumchloraat, NaClO_3 . De concentratie van beide laatstgenoemde stoffen is 2 mol L^{-1} . De evenwichtsreactie vindt plaats bij verminderde druk (0,10 atm) en bij een temperatuur van 298 K.

- 14 Bereken de pH waarbij dit mengsel in evenwicht is. Let op: in de evenwichtsvoorwaarde staat voor de gasvormige stoffen niet de concentratie, maar de partiële druk in atmosfeer! 4

Men wil meer reactieproduct ClO_2 verkrijgen door de pH van het reactiemengsel te veranderen (bij overigens gelijke omstandigheden).

- 15 Leg uit of men hiervoor de pH moet verhogen of verlagen. 2

Opgave 5 Chelatietherapie

10 punten

Blootstelling van het milieu aan lood blijft een groot probleem. Bij de mens kan de gifspiegel van lood in bloed verlaagd worden door ‘chelatietherapie’. Bij deze therapie vangt men (positieve) metaalionen in het bloed weg met behulp van deeltjes (liganden) die een minlading of een minpool hebben. Hierbij wordt een metaalcomplex gevormd. Pb^{2+} ionen in het bloed kunnen bijvoorbeeld weggevangen worden met het ligand EDTA^{4-} . Hierbij ontstaat een zeer stabiel Pb^{2+} -complex:

$\text{Pb}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{PbEDTA}^{2-}$ (de evenwichtsconstante van een dergelijk evenwicht noemt men de stabiliteitsconstante, hier $K(\text{Pb}) = 10^{18,0}$). Dit complex wordt dan via de nieren uitgescheiden. Het ligand EDTA^{4-} wordt toegediend via een infuus met een $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{EDTA})$ -oplossing, het natriumzout van het in verhouding minder stabiele calciumcomplex $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ (stabiliteitsconstante, $K(\text{Ca}) = 10^{10,7}$). In de bloedstroom vindt uitwisseling van calcium voor lood in het complex plaats.

De loodspiegel in het bloed van een patiënt blijkt $83 \mu\text{g/dL}$ te zijn.

- 16 Bereken de concentratie in het bloed van de patiënt in mol L^{-1} . 2

Bij een modelexperiment werd een oplossing in water bereid met $2,5 \text{ mmol Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ en $1,0 \text{ mmol Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ per L. Vast $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ werd aan de oplossing toegevoegd tot een totale loodconcentratie gelijk aan die in het bloed van bovengenoemde patiënt.

- 17 Bereken met behulp van $K(\text{Pb})$ en $K(\text{Ca})$ een benaderde waarde voor de $[\text{PbEDTA}^{2-}]/[\text{Pb}^{2+}]$ -verhouding bij evenwicht in de verkregen oplossing. Verwaarloos hierbij zuur-base-eigenschappen van de betrokken deeltjes en volumeverandering. 5

De uitscheiding van het PbEDTA^{2-} -complex door de nieren is in wezen een eerste-ordeproces met betrekking tot de concentratie van het PbEDTA^{2-} -complex in het bloed. Na een periode van 2,0 uur is in het bloed van de meeste patiënten de concentratie PbEDTA^{2-} -complex gewoonlijk gedaald tot 40 % van de oorspronkelijke concentratie.

- 18 Bereken de 'biologische halveringstijd' van het $\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}$ -complex. Maak hierbij gebruik van Binas, 36A.

3

■ Opgave 6 Hoeveel eenheden in een eenheidscel?

9 punten

Het mineraal paragoniet $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ vormt monokliene kristallen. Bijgaande figuur geeft een eenheidscel in dit type rooster weer met $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$

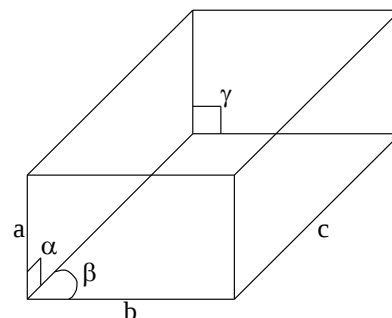
Röntgendiffractie levert de volgende eenheidscelparameters:

a: 513 pm b: 889 pm c: 1900 pm β : 95°

De dichtheid van paragoniet is $2,9 \text{ g cm}^{-3}$.

De boven gegeven afmetingen (a, b, c) zijn in feite afstanden tussen de vlakken, dat wil zeggen de afstanden tussen naast elkaar gelegen evenwijdige vlakken van kationen en/of anionen die samen het kristal vormen.

Voor het volume van de monokliene eenheidscel geldt $V = abc \sin \beta$.



- 19 Leid dit af.
- 20 Bereken met bovengenoemde waarden het aantal aluminiumatomen in een eenheidscel paragoniet.

3

6

NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

ANTWOORDMODEL VOORRONDE 2
woensdag 16 april 2003



- Deze voorronde bestaat uit 20 vragen verdeeld over 6 opgaven
- De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert
- Bij de correctie van het werk moet bijgaand antwoordmodel worden gebruikt. Daarnaast gelden de algemene regels, zoals die bij de correctievoorschriften voor het CE worden verstrekt.

S | I | O



VINCI

NVON

KNCV



Cito groep


vrije Universiteit
amsterdam



■ Opgave 1 Een edele vreemdeling

17 punten

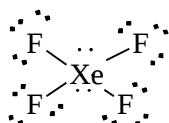
□ 1 maximaal 7 punten

- $\frac{1,46\text{g} \cdot 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{250\text{mL}}$ 1
- $= 130,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \Rightarrow$ het gas is het edelgas Xe 1
- $\frac{0,651\text{g}}{131,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol Xe}$ reageert met $\frac{0,380\text{g}}{38,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol F}_2$ tot XeF_4 2
- $\frac{1,035\text{g XeF}_4}{207,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol XeF}_4$ reageert met O_2F_2 tot $\frac{112\text{mL}}{22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} = 5,00\text{mmol O}_2$ 1
- notie dat er 5,00 mmol F_2 overblijft en er dus XeF_6 gevormd wordt 1
- notie dat een 1 : 1 verhouding van **A** en F_2 leidt tot **A** is XeF_2 1
- A** = Xe **B** = XeF_4 **C** = XeF_6 **D** = XeF_2

□ 2 maximum 6 punten

- $\text{XeF}_4 + \text{O}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{XeF}_6$ 3
- $2 \text{XeF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Xe} + 4 \text{HF} + \text{O}_2$ 3

□ 3 maximum 4 punten

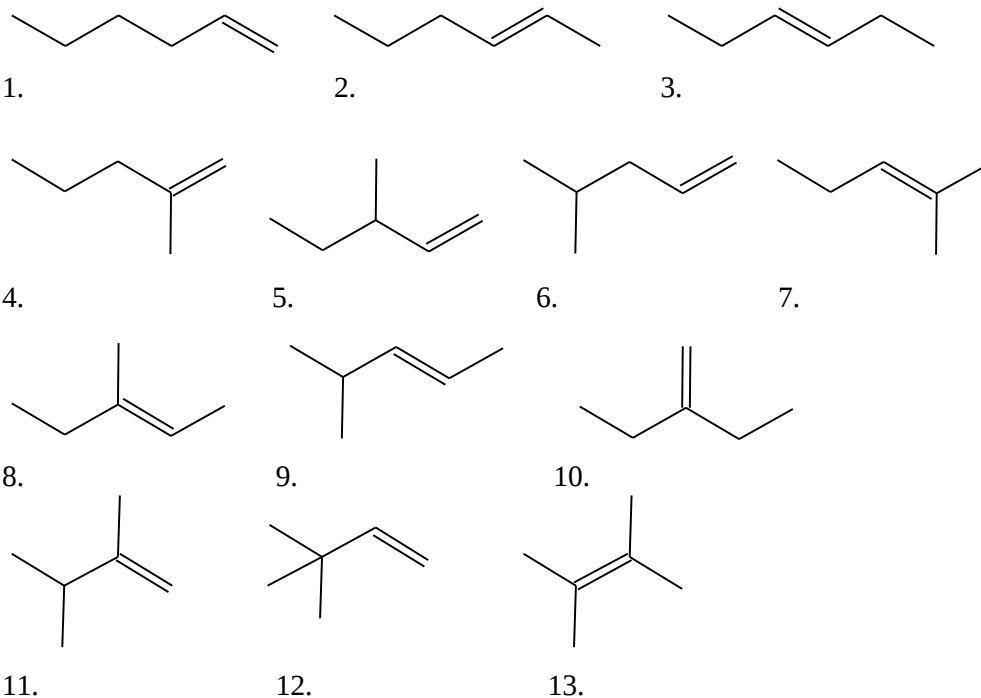


- XeF_4 heeft een octaëdrische omringing met elektronenwolken. 2
- De niet-bindende elektronenparen nemen een *trans*-positie t.o.v. elkaar in. 1
- Het molecuul heeft dus een vlakke vieromringing. 1

Opgave 2 Dubbel gebroken

30 punten

□ 4 maximum 10 punten



· per doublure en per gemiste of foutieve structuur: 1 pt aftrek

□ 5 maximum 7 punten

cis-trans-isomerie bij 2,3,8,9

spiegelbeeldisomerie bij 5

· *per gemiste of foutieve toewijzing: 2 pt aftrek*

□ 6 maximum 4 punten

- $0,1814 \text{ g} \cong 23,6 \text{ cm}^3 \times 0,1040 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2,4544 \text{ mmol}$ 1
- molaire massa zuur = $\frac{0,1814 \text{ g}}{2,4544 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 73,91 \text{ g mol}^{-1}$ 1
- algemene formule zuur = $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ 1
- $n = 3 \Rightarrow$ molecuulformule zuur = $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ of $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 1

□ 7 maximum 3 punten

- Het alkeen dat bij oxidatie als fragment dit zuur oplevert is 7. Het andere fragment moet dan propanon (aceton) zijn. 2
- De juiste structuurformule voor het alkeen is 1

□ 8 maximum 6 punten

- $\text{C}_6\text{H}_{12} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$
- $\text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_{12} + 2 \text{CrO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 2 \text{Cr}^{3+} + 5 \text{H}_2\text{O}$

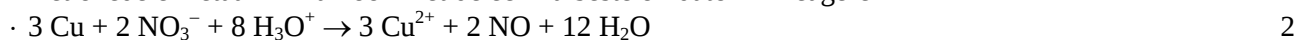
Opgave 3 Oplossen en neerslaan leidt tot oplossing

18 punten

□ 9 maximum 10 punten

De halfedele metalen Cu en Ag reageren alleen met de oxidator $\text{NO}_3^-(\text{H}^+)$

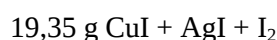
Het onedele metaal Zn kan ook met de een na beste oxidator H^+ reageren



Bij toevoegen van de kaliumjodide-oplossing slaan koper- en zilverjodide neer. Hierbij wordt Cu^{2+} tot Cu^+ gereduceerd. Zinkjodide blijft in oplossing.



□ 10 maximum 8 punten



· Bij voorzichtig verwarmen ontwijkt het vluchtige jood 1

· $\frac{6,00 \text{ g I}_2}{2 \cdot 129,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,02364 \text{ mol I}_2$ 1

· $0,02364 \text{ mol I}_2 \therefore 2 \cdot 0,02364 \text{ mol CuI}$ 1

· $\therefore 4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 190,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9,008 \text{ g CuI}$ 1

· $19,35 \text{ g mengsel} - 6,00 \text{ g I}_2 - 9,008 \text{ g CuI} = 4,35 \text{ g AgI}$ 2

· $4,35 \text{ g AgI} \cdot \frac{107,9}{107,9 + 126,9} = 1,999 \text{ g Ag}$ 1

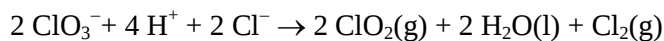
· $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol CuI} \cdot 63,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3,006 \text{ g Cu}$ 1

$$10,00 \text{ g legering} \begin{cases} 3,006 \text{ g Cu} \\ 1,999 \text{ g Ag} \\ 4,995 \text{ g Zn} \end{cases}$$

Opgave 4 Redox maakt bleek

16 punten

□ 11 maximum 3 punten



· juiste chloorbalans 1

· juiste O- en H-balans 1

· juiste ladingbalans 1

□ 12 maximum 3 punten

$\Delta G^\circ = -2 \times 9,65 \cdot 10^4 \times (1,15 - 1,36) = 41 \text{ kJ}$

□ 13 maximum 4 punten

· $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -8,31 \times 298 \ln K = 40,5 \cdot 10^3$ 2

· $\ln K = -16,3; K = 8 \cdot 10^{-8}$ 2

- 14 maximum 4 punten

$$p_{\text{ClO}_2} = \frac{2}{3} \cdot 0,10 = 0,067 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{3} \cdot 0,10 = 0,033 \text{ atm}$$

$$0,850 = \frac{(0,067)^2 \times 0,033}{2^2 \times 2^2 \times [\text{H}^+]^4}$$

$$[\text{H}^+]^4 = \frac{(0,067)^2 \times 0,033}{16 \times 0,850} = 1,1 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = 5,7 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \text{pH} = 1,2$$

- 15 maximum 2 punten

- Voor een hogere opbrengst van ClO_2 moet het evenwicht naar rechts verschuiven
- dat kan door toename H_3O^+ . De pH moet dus verlaagd worden

■ Opgave 5 Chelatietherapie

10 punten

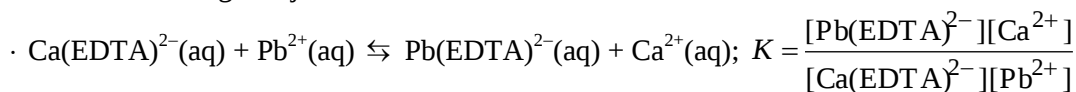
- 16 maximum 2 punten

$$83 \mu\text{g} / (207,2 \text{ g mol}^{-1} \times 0,10 \text{ L}) = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad (M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g mol}^{-1})$$

- delen door molaire massa
- delen door volume en juiste berekening

- 17 maximum 5 punten

Het is van belang te kijken naar het evenwicht



- met als waarde voor de evenwichtsconstante $K = K(\text{Pb}) / K(\text{Ca}) = 10^{7,3}$.
- Dankzij de sterke complexering en de overmaat Ca^{2+} t.o.v. totaal EDTA^{4-} -ligand, zal in feite alle ligand gebonden worden als lood- of calciumcomplex.
- Omdat $[\text{Pb(EDTA)}^{2-}] \ll [\text{Ca(EDTA)}^{2-}]$, zullen de werkelijke concentraties van Ca^{2+} en Ca(EDTA)^{2-} heel dicht bij de formele concentraties liggen
- $[\text{Pb(EDTA)}^{2-}]/[\text{Pb}^{2+}] = K \times [\text{Ca(EDTA)}^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}] = 10^{7,3} \times (1,0 \text{ mM} / 2,5 \text{ mM}) = 8 \cdot 10^6$ oplevert.

- 18 maximum 3 punten

De concentratie van het $[\text{Pb(EDTA)}]^{2-}$ -complex is 40% van de oorspronkelijke na 2 uur. Dus

- $0,4 = e^{-k \times 2 \text{ h}}$
- dit geeft $k = 0,458 \text{ h}^{-1}$
- en dus $t_{1/2} = \ln 2 / 0,458 \text{ h}^{-1} = 1,5 \text{ h}$.

Opgave 6 Hoeveel eenheden in een eenheidscel?

9 punten

- 19 maximum 3 punten

De basis van een eenheidscel is een parallellogram

$$h = c \sin \beta$$

$$\text{oppervlakte} = bh = bc \sin \beta$$

$$\text{volume} = \text{oppervlakte basis} \cdot \text{hoogte} =$$

$$bc \sin \beta \cdot a = abc \sin \beta$$

- 20 maximum 6 punten

$$\text{dichtheid in g cm}^{-3} = \frac{\text{massa van eenheidscel (g)}}{\text{volume van eenheidscel (cm}^3\text{)}}$$

Stel Z = aantal formule-eenheden in eenheidscel, dan geldt

- massa formule-eenheid = $Z \times 382 \text{ u} \times 1,66 \cdot 10^{-24} \frac{\text{g}}{\text{u}} = Z \times 6,34 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ 1
- volume = $abc \sin \beta = (5,13 \cdot 10^{-8} \text{ cm})(8,89 \cdot 10^{-8} \text{ cm})(19,00 \cdot 10^{-8} \text{ cm}) \sin 95^\circ = 8,63 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$ 1
- dichtheid = $\frac{Z \times 6,34 \cdot 10^{-22}}{8,63 \cdot 10^{-22}}$ 1
- dichtheid = $Z \cdot 0,735 = 2,9 \text{ g cm}^{-3}$ 1
- $Z = 3,94 = 4$ formule-eenheden per eenheidscel 1
- Het aantal Al-atomen in een eenheidscel = $4 \cdot 3 = 12$ 1

