22e NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

# Voorronde 2, 2001

## Opgaven

woensdag 18 april



 

1. **Deze voorronde bestaat uit 28 vragen verdeeld over 7 opgaven.**
2. **De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten.**
3. **De voorronde duurt maximaal 3 klokuren.**
4. **Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat.**
5. **Gebruik van Binas niet toegestaan.**
6. **Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen opleveren.**
7. Allerhande 13 punten

*Bij deze opgave moet je alleen korte antwoorden geven.*

Een verbinding van koolstof, chloor, stikstof en zwavel en geen enkel ander element levert bij volledige verbranding koolstofdioxide, chloor, stikstof en zwaveldioxide (alle gasvormig) in de volumeverhouding 4 : 1 : 2 : 4.

1. Geef de verhoudingsformule van deze verbinding. 2 pt
2. Geef de reactievergelijking van de reactie tussen een aangezuurde kaliumpermanganaatoplossing en zwaveldioxide. 3 pt
3. Rangschik de volgende 0,10 M oplossingen naar afnemende pH (Dus eerst de oplossing met de hoogste pH). 2 pt

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Hac | HCl | NaAc | NaCl | NaOH |

Aan oplossingen van de volgende zouten wordt ijzerpoeder toegevoegd:

koper(II)nitraat, magnesiumnitraat, natriumnitraat, zilvernitraat en zinknitraat.

1. Welke metalen slaan neer? 2 pt
2. Van welke van de volgende aminozuren zijn er optisch actieve vormen? Geef de asymmetrische centra (chirale C-atomen) met \* aan. 4 pt



1. Eutrofiëring 14 punten

Het volume van het water in de Oostzee is 24.000 km3. De jaarlijkse toestroom van rivierwater bedraagt 500 km3. Als verdamping en regenval met elkaar in evenwicht zijn, verlaat een even groot volume water elk jaar de Oostzee via de beide Belten en de Sont. De samenstelling in de uitstroom is ongeveer dezelfde als die van het water 10 meter onder het wateroppervlak.

De belangrijkste biologische reactie is de fotosynthese:

6 CO2 + 6 H2O  C6H12O6 + 6 O2

Deze reactie vindt plaats in organismen die voor hun groei onder meer fosfor en stikstof nodig hebben.

Tabel Gemeten concentraties van verschillende opgeloste stoffen in de toestroom en op verschillende diepten in de Oostzee.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| soort deeltjehoeveelheden per L | toestroom | oppervlaktewater | 10 m onder wateroppervlak | 100 m onder wateroppervlak |
| fosfaat | 1,0 mol | 0 | 0,7 mol | 3,0 mol |
| NO3− | 16 mol | 2 mol | 10 mol | 0 |
| SO42− | 1 mmol | 5 mmol | 5 mmol | 0 |
| Fe3+ | 10 nanomol | 1 nanomol | 1 nanomol | 0 |

De fosfaathoeveelheid heeft betrekking op de totale concentratie van alle soorten deeltjes in het fosfaatsysteem. De toestroom heeft pH 5,0. De Oostzee heeft een pH 8,2.

Tabel Belangrijke ionisatie- en oplosbaarheidsconstanten

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| p*K*z(H3PO4) = 2,2 | p*K*z(H2PO4−) = 7,2 | p*K*z(HPO42−) = 12,2 |
| p*K*z(HS−) = 14,2 | p*K*s(FePO4) = 19,2 | p*K*s(FeS) = 18,0 |

Hieronder staan de chemische reacties, transportprocessen en biologische processen die bepalend zijn voor de hoeveelheden van de verschillende soorten deeltjes in de Oostzee.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *chemische reacties* |  | Fe3+ + HPO42−  + OH− → FePO4(s) + H2O |
|  |  | 8 FePO4(s) + 9 HS− + 9 OH− → 8 FeS(s) + 8 HPO42− + SO42− + 5 H2O |
| *transportprocessen* |  | fosfaat (rivier) → fosfaat (zee) |
|  |  | NO3− (rivier) → NO3− (zee) |
|  |  | SO42− (rivier) → SO42− (zee) |
| *biologische processen* |  | fosfaat (zee) → P (ingebouwd in biomassa) |
|  |  | NO3− (zee) → N (ingebouwd in biomassa) |
|  |  | NO3− (zee) → N2 (in evenwicht met organische stof) |
|  |  | SO42− (zee) → HS− (in evenwicht met organische stof) |

1. Bereken hoeveel ton stikstof (N) elk jaar via de rivieren de Oostzee in stroomt. 2 pt
2. Bereken met hoeveel ton de hoeveelheid fosfor (P) in de Oostzee elk jaar toeneemt. 3 pt
3. Welk deeltje van het fosfaatsysteem komt het meeste voor in de toestroom, en welk in de zee zelf? Leg je antwoord uit. 3 pt
4. Toon aan dat er zich 10 m onder het oppervlak een evenwicht heeft ingesteld volgens reactie 1. 6 pt
5. Inversie van suiker 11 punten

Tafelsuiker is zuiver sacharose. Sacharose komt voor in suikerbieten en suikerriet. In oplossing wordt sacharose langzaam gehydrolyseerd tot een oplossing van D-glucose en D-fructose, invertsuiker genaamd. De hydrolyse kan gevolgd worden door middel van polarimetrie. De sacharose-oplossing is rechtsdraaiend ([]D20 = + 66,53 ° cm3 g−1 dm−1), en de oplossing van invertsuiker is linksdraaiend ([]D20(glucose) = + 52,7° cm3 g−1 dm−1 en []D20(fructose) = − 92,4 ° cm3 g−1 dm−1). De hydrolysesnelheid is sterk afhankelijk van de waterstofionenconcentratie.

1. Geef de reactievergelijking (-schema) voor de hydrolyse van sacharose. Geef reactant en producten met Haworthformules weer. 3 pt

De inversie van suiker wordt gemeten bij 25 °C. De onderstaande tabel geeft de meetwaarden.

Tabel gemeten draaiingshoek

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *t* / min | 0 | 10 | 20 | 40 | 80 | 180 | 300 | ∞ |
|  /° | 6,60 | 6,17 | 5,79 | 5,00 | 3,71 | 1,40 | −0,24 | −1,98 |

∞ komt overeen met volledige omzetting. *t* − ∞ is dus een maat voor de sacharoseconcentratie.

1. Laat met de gegeven waarden zien dat de hydrolysereactie een eerste-ordereactie is en bereken de reactie(snelheids)constante. Vermeld ook de eenheid. 5 pt
2. Bereken de activeringsenergie als gegeven is dat in een 0,1 M HCl-oplossing de snelheid verdubbelt als de temperatuur stijgt van 25 naar 30 °C. 3 pt
3. Zonnebloemolie 23 punten

Een bestanddeel **S** van zonnebloemolie bleek de volgende structuurformule te hebben



1. Hoeveel enantiomeren zijn er van **S**? Geef indien aanwezig met sterretjes (\*) de chirale centra van het molecuul aan. 2 pt

**S** wordt omgezet met natriummethoxide. Dit geeft een mengsel waarin drie methylesters voorkomen.

1. Geef de structuurformules en de namen van deze drie esters. Gebruik indien nodig de *Z, E* notatie. 6 pt

Om de plaats van de dubbele bindingen in de moleculen vast te stellen worden de onverzadigde methylesters eerst behandeld met ozon, dan met zink.

1. Geef de structuurformules van de vier reactieproducten met een aldehydfunctie. Geef ook de IUPAC-namen ervan. 8 pt

Het verzepingsgetal van een olie is gedefinieerd als het aantal milligram kaliumhydroxide dat nodig is om 1 gram van de olie te hydrolyseren (verzepen). Dit getal wordt gebruikt om de relatieve molaire massa’s van oliën te vergelijken.

De massa van een mol **S** is 885,40 g.

1. Bereken hoeveel mL 0,996 M kaliumhydroxide-oplossing nodig is voor verzeping van 10,0 g **S**. 3 pt
2. Bereken het verzepingsgetal van **S**. 1 pt

Het joodgetal van een olie is gedefinieerd als het aantal g jood, I2, dat een additiereactie ondergaat met 100 g olie.

1. Bereken het joodgetal van **S**. 3 pt
2. Geometrie 19 punten

In die goede oude tijd van Werner was een studie van complexen volledig afhankelijk van klassieke methoden als elementanalyse, geleidbaarheidsmeting van een complex dat in oplossing dissocieert in elektrolyten, magnetische susceptibiliteit en magnetisch moment van de complexen, identificatie van bestaande geometrische isomeren en optische isomeren, etc.

In het geval van coördinatiegetal 6 kan het centrale metaalatoom drie mogelijke ruimtelijke vormen aannemen: de vlakke zeshoek (A1), het trigonale prisma (A2) en de octaëder (A3)



(Opmerking: De octaëder A3 kan ook beschouwd worden als een antitrigonaal prisma).

Werner was in staat het juiste antwoord te vinden door het aantal geometrische isomeren die voor elk van de drie mogelijke ruimtelijke vormen (A1, A2, A3) kunnen bestaan te tellen. Hij maakte gebruik van de complex-formule MA4B2 waarin A en B monodentale liganden zijn.

1. Teken alle mogelijke geometrische isomeren voor elk van de A1, A2 en A3-geometrieën. 6 pt

Ter bevestiging van zijn conclusie besefte Werner ook de bestaansmogelijkheid van optische isomeren. L−L is een bidentaal ligand. Koppel drie moleculen L−L aan de ruimtelijke vormen A1, A2, A3.

1. Geef alle mogelijke complexen die zo kunnen bestaan. Geef aan waar optische isomerie optreedt. Teken ook de paren optische isomeren. 6 pt

Bij een coördinatie van 4 kan het centrale atoom een tetraëdrische, dan wel een vlakke vieromringing hebben. A, B, C en D zijn vier monodentale liganden, gebonden aan het centrale metaalatoom M.

1. Vergelijk de mogelijke geometrische en optische isomeren voor deze twee omringingen (tetraëdrisch en vlakvier) van het complex MABCD. 4 pt
2. Vervang de liganden A, B, C, D door twee liganden L−L en vergelijk opnieuw. 3 pt
3. Wet van Beer 12 punten

Oplossingen van de stoffen X en Y voldoen in een breed concentratiegebied aan de wet van Beer. De tabel bevat spectraalgegevens van deze oplossingen in een 1,00 cm cuvet.

Tabel Spectraalgegevens

|  |  |
| --- | --- |
|  (nm) | Extinctie (Absorbance) |
|  | X, 8,00⋅10−5 mol L−1 | Y, 2,00⋅10−4 mol L−1 |
| 400 | 0,077 | 0,555 |
| 440 | 0,096 | 0,600 |
| 480 | 0,106 | 0,564 |
| 520 | 0,113 | 0,433 |
| 560 | 0,126 | 0,254 |
| 600 | 0,264 | 0,100 |
| 660 | 0,373 | 0,030 |
| 700 | 0,346 | 0,063 |

1. Bereken de molaire extincties van X en Y bij 440 en 660 nm. 5 pt
2. Bereken de extincties voor een oplossing die 3,00⋅10−5 M is in X en 5,00⋅10−4 M in Y bij 520 en 600 nm. 3 pt

Een oplossing met X en Y geeft een extinctie van 0,400 bij 440 nm en van 0,500 bij 660 nm.

1. Bereken de concentratie van X en Y in de oplossing. Neem aan dat X en Y niet met elkaar reageren. 4 pt
2. Zeoliet 8 punten

Een zeoliet kan beschouwd worden als een defect rooster van poreus SiO2 waarin enkele Si-atomen vervangen zijn door Al-atomen. Si en Al hebben een tetraëdrische omringing en zuurstof is verbonden met twee buren. Twee zeolietroosters, zeoliet A en zeoliet Y hebben de volgende structuur.

 

Figuur (links) zeoliet A

Figuur (rechts) zeoliet Y

Hierin geven de tetraëdrische knooppunten Si of Al aan en het raamwerk stelt zuurstofbruggen voor.



Omdat aluminium een driewaardig kation is, krijgt dit atoom in het raamwerk een negatieve lading. Er moeten dus kationen in het rooster aanwezig zijn om dit negatieve raamwerk te neutraliseren. Deze kationen heten ‘ladingbalans-kationen’. De interactie tussen deze kationen en het raamwerk is sterk ionair. Deze kationen zijn dus uitwisselbaar. Een zeoliet bijvoorbeeld met natrium (Na+) als uitwisselbaar kation (Na-zeoliet) kan omgezet worden in een ‘koperuitgewisseld zeoliet, Cu-zeoliet’ door eenvoudigweg roeren van zo′n zeoliet in verdunde CuCl2-oplossing bij verhoogde temperatuur (60-80 °C)



Zeolieten worden op grote schaal gebruikt in de zeepindustrie om calciumionen uit hard water te verwijderen. In zeoliet (I) is Si/Al = 1 en in zeoliet (II) is Si/Al = 2

1. Leg uit welk van deze zeolieten het meest efficiënt is bij het verwijderen van calciumionen uit hard water. 2 pt

Zeolieten met een H+-ion als uitwisselbaar kation worden in de petrochemische industrie toegepast als zure katalysatoren.

1. Leg uit of er een hoge of een lage Si/Al-verhouding nodig is om een zeoliet met sterk zure eigenschappen te verkrijgen. 3 pt

Bij normale omstandigheden zijn de zeolietporiën gevuld met watermoleculen. Dit zogeheten ‘zeolietwater’ kan uit de poriën verwijderd worden door verhitten tot 200-300 °C, afhankelijk van de Si/Al verhouding, het soort uitwisselbaar kation en de poriegrootte van het zeoliet. Gedehydrateerde zeolieten met een lage Si/Al-verhouding worden op grote schaal gebruikt voor het verwijderen van water bij gasstromen en zuiveringsprocessen.

1. Leg uit welk zeoliet −dat met Li, Na of K als uitwisselbaar ion (de Si/Al-verhouding is steeds gelijk)− het meest effectief water zal absorberen. 3 pt

**Extra vraag (geen bonuspunten). Deze dient wel ingevuld te worden.**

Doe je straks van 7 t/m 14 juni mee aan de eindronde van de Nationale Chemie Olympiade op het Avebe-lab, als je doordringt in de top-20? Vink aan.

A Ja, zeker weten

B Misschien, dat hangt nog van andere factoren af.

C Nee.

Schrijf op de eerste pagina van je antwoorden: extra vraag en de door jou gekozen letter.

22e NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

## Antwoordmodel

woensdag 18 april 2001

1. **Deze voorronde bestaat uit 28 vragen verdeeld over 7 opgaven.**
2. **De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten.**
3. **De voorronde duurt maximaal 3 klokuren.**
4. **Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat.**
5. **Gebruik van Binas niet toegestaan.**
6. **Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen opleveren.**
7. Allerhande 13 punten
8. Maximumscore 2 punten
* C4Cl2N4S4
* . juiste indexen bij C en S 1
* . juiste indexen bij Cl en N 1
1. Maximumscore 3 punten

5 SO2(g) + 2 MnO4−(aq) + 2 H2O(l) →← 5 SO42−(aq) + 2 Mn2+(aq) + 4 H+(aq)

* juiste formules voor de pijlen 1
* juiste formules na de pijlen 1
* juiste coëfficiënten en H+ en H2O links en rechts tegen elkaar weggestreept 1
1. Maximumscore 2 punten

NaOH, NaAc, NaCl, HAc, HCl

* Indien de volgorde consequent is omgekeerd 1
* Indien de volgorde van 4 van de 5 formules juist is 1
1. Maximumscore 2 punten

koper en zilver

* elke juiste naam 1
* Indien een onjuiste naam is gegeven, hiervoor 1 punt aftrekken.
1. Maximumscore 4 punten



* Indien slechts een ster juist geplaatst is 1
* Indien slechts twee sterren juist geplaatst zijn 2
1. Eutrofiëring 14 punten
2. Maximumscore 2 punten
* . toestroom nitraat: 16  = 8,0⋅109 mol NO3− (N) 1
* . 8,0⋅109 mol N × 14,01  ×  = 1,1⋅105 ton N 1
1. Maximumscore 3 punten
* toename fosfaat per liter = (1,0– 0,7) mol / L = 0,3 mol / L 1
* jaarlijkse toestroom rivierwater: 500 km3; 500 km3 × ; 500⋅(103 m)3 ×  = 1,5⋅108 mol PO43− (P) 1
* 1,5⋅108 mol P × 30,97  ×  = 5⋅103 ton P 1
1. Maximumscore 3 punten
* Bij pH = pKz(H2PO4−) = 7,2 zijn er evenveel H2PO4− en HPO42− deeltjes 1
* In de toestroom bij pH = 5,0 zijn er dus veel meer (ongeveer 100-maal zoveel) zure H2PO4− deeltjes (H3PO4 komt pas in redelijke hoeveelheden voor bij pH = pKz(H3PO4) + 1 = 3,2) 1
* Bij de pH = 8,2 in de Oostzee zijn er veel meer (ongeveer 10-maal zoveel basische) HPO42− deeltjes. (PO43− komt pas in redelijke hoeveelheden voor bij pKz(HPO42−) − 1 = 11,2) 1
1. Maximumscore 6 punten
* Voor het evenwicht Fe3+ + HPO42−  + OH− →← FePO4(s) + H2O geldt: K =  = 1
*  1
* . pKb(PO43−) = 14 − pKz(HPO42− = 14 − 12,2 = 1,8 1
* *K* =  = 1,0⋅10−21 1
* Op 10 m diepte is de concentratiebreuk van de reactie Fe3+ + HPO42−  + OH− →← FePO4(s) + H2O :  =  = 1,0⋅10−22 1
* De concentratiebreuk is vrijwel even groot als de evenwichtsconstante. Deze reactie is dus op 10 m diepte ongeveer in evenwicht. 1
1. Inversie van suiker 11 punten
2. Maximumscore 3 punten



* H2O 1
* . formule glucose juist 1
* . formule fructose juist 1
1. Maximumscore 5 punten

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *t* / min | *t* − ∞) | ln*t* − ∞) |
| 0 | 8,58 | 2,15 |
| 10 | 8,15 | 2,10 |
| 20 | 7,77 | 2,05 |
| 40 | 6,98 | 1,94 |
| 80 | 5,69 | 1,74 |
| 180 | 3,38 | 1,22 |
| 300 | 1,74 | 0,55 |

* de waarden (t − ∞) berekend 1

* de waarden ln(t − ∞) berekend 1
* ln(t − ∞) als functie van de tijd is een rechte lijn, d.w.z. een eerste-ordereactie 2
* De helling is −0,0053 min−1, dus k = 0,0053 min−1 = 8,83⋅10−5 s−1 1
1. Maximumscore 3 punten
*  en  1
* ln 2 = (1/298 K−1 − 1/303 K−1)Ea/R 1
* *E*a = 104 kJ mol−1 1
1. Zonnebloemolie 23 punten
2. Maximumscore 2 punten

Het molecuul van bestanddeel **S** heeft twee enantiomeren.



* chirale centrum juist aangegeven 1
* er zijn dus twee enantiomeren 1
1. Maximumscore 6 punten

De structuurformules en namen van de methylesters zijn:



* elke juiste structuurformule 1
* elke juiste naam 1
1. Maximumscore 8 punten

Ozonolyse van **S**, gevolgd door behandeling met zink geeft de volgende aldehyden:



* elke juiste structuurformule 1
* elke juiste naam 1
1. Maximumscore 3 punten
* berekening aantal mol **S**: n(**S**) = 10,0 g/885,40 g mol−1 = 11,29 mmol 1
* de hoeveelheid benodigd kaliumhydroxide is driemaal de hoeveelheid triacylglycerol **S** (een triglyceride) dus V(KOH) = 3 × n/c = 3 × 11,29 mmol/0,996 M = 34,0 mL 2
1. Maximumscore 1 punt

Het verzepingsgetal = 3,40 mmol/g × 56,11 g mol−1 = 191

1. Maximumscore 3 punten
* 100 g **S** = 112,9 mmol **S** en bevat 3 × 112,9 = 0,3388 mmol C=C dubbele bindingen 1
* m(I2) = 0,3388 mol × 253,8 g mol−1 = 85,98 g; joodgetal = 86 2
1. Geometrie 19 punten
2. Maximumscore 6 punten



* voor A1 de drie geometrische isomeren getekend 2



* voor A2 de drie geometrische isomeren getekend 2



* voor A3 de twee geometrische isomeren getekend 2
1. Maximumscore 6 punten



* juiste tekening 1
* voor A1 is er slechts een mogelijk geometrisch isomeer, maar geen optisch 1



* juiste tekening 1
* voor A2 zijn er twee geometrische isomeren en geen optische 1



* juiste tekening 1
* voor A3 zijn er twee optische isomeren (een enantiomerenpaar) 1
1. Maximumscore 4 punten



* de drie geometrische isomeren getekend 1
* bij de vlakke vieromringing zijn er drie geometrische isomeren, geen ervan heeft optische isomeren 1



* de twee optische isomeren getekend 1
* bij de tetraëdrische omringing zijn er twee optische isomeren (een enantiomeren paar) 1
1. Maximumscore 3 punten



* elke juiste tekening 1
* beide geometrieën komen slechts in een vorm voor en hebben geen optische isomeren 1
1. Wet van Beer 12 punten
2. Maximumscore 5 punten
* Wet van Beer:  1
*  =  = 1,2⋅103 cm−1 mol−1 L 1
*  =  = 4,67⋅103 cm−1 mol−1 L 1
*  =  = 3,00⋅103 cm−1 mol−1 L 1
*  =  = 1,50⋅102 cm−1 mol−1 L 1
1. Maximumscore 3 punten
* Extinctie = *E*X + *E*Y 1
* Bij 520 nm: *E*X + *E*Y =  = 1,125 1
* Bij 600 nm: *E*X + *E*Y =  = 0,349 1
1. Maximumscore 4 punten
* Bij 440 nm: 0,400 = 1,2⋅103 *c*X + 3,0⋅103 *c*Y 1
* Bij 660 nm: 0,500 = 4,67⋅103 *c*X + 1,5⋅102 *c*Y 1
* Deze twee vergelijkingen kunnen worden opgelost voor *c*X en *c*Y:
* *c*X = 1,04⋅10−4 M en *c*Y = 9,17⋅10−5 M 2
1. Zeoliet 8 punten
2. Maximumscore 2 punten
* Zeoliet (I) (Si/Al = 1) bevat meer aluminium dan zeoliet (II) (Si/Al = 2) 1
* Zeoliet (I) heeft dus een groter aantal uitwisselbare kationplaatsen, dus Zeoliet (I) is het meest effectief 1
1. Maximumscore 3 punten
* In zeolieten met een hoog Si-gehalte zijn er minder zure plaatsen dan in die met een laag Si-gehalte 1
* Bovendien is de elektronegativiteit van Si een klein beetje groter dan die van Al. Hoe meer Si in het rooster, des te meer elektronegatief is dit rooster 1
* Dan zal ook de sterkte van een zure plaats in zo’n rooster met hoge Si/Al aanmerkelijk groter zijn dan die in het andere rooster 1
1. Maximumscore 3 punten
* Li is het kleinste alkali-kation. 1
* zijn ladingsdichtheid is heel groot 1
* het zal een sterke interactie geven met watermoleculen, dus zeoliet met Li zal water het meest effectief absorberen 1