NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

# Voorronde 1, 2002

## Opgaven

woensdag 6 februari



1. **Deze voorronde bestaat uit 18 vragen verdeeld over 8 opgaven**
2. **De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten**
3. **De voorronde duurt maximaal 3 klokuren**
4. **Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS**
5. **Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert**
6. Structuur via titratie (13 punten)

Een alkaanzuur wordt gemaakt uit 1,00 g van een primaire alkanol. De opbrengst bedraagt 80,6 %. Het gevormde alkaanzuur wordt door 99,0 cm3 0,11 M natronloog geneutraliseerd.

1. Geef de molecuulformule van het gevormde alkaanzuur. Laat zien hoe je tot dit antwoord komt. 9
2. Geef de structuurformules en de systematische namen van de alkaanzuren met de molecuulformule van . 4
3. Het vat verzuurt (15 punten)

Een cilindrisch vat (*r* = 1,10 m, *h* = 2,00 m) is tot 10 cm onder de bovenrand met water (pH = 7,00; *T* = 298 K) gevuld. In dit vat valt een druppel (*V* = 0,017 cm3) zuiver zwavelzuur ( = 1,831 g cm−3).

1. Bereken de pH nadat een gelijkmatige verdeling van de oplossing tot stand is gekomen. 10

Door het toevoegen van ijsazijn (= zuiver azijnzuur,  = 1,050 g cm−3) aan de beginhoeveelheid water kan dezelfde pH-verandering bewerkstelligd worden.

1. Laat aan de hand van een berekening zien hoeveel druppels ijsazijn hiervoor nodig zijn. Neem aan dat de druppels dezelfde grootte hebben. 5
2. Men maakt er een potje van (11 punten)

Vier potjes met verschillende legeringen worden in een laboratorium afgeleverd. Helaas zijn de etiketten losgeweekt, zodat men alleen nog weet dat in elk potje 7,00 g van een van de volgende legeringen zit: Zn-Al, Zn-Cu, Fe-Cr, Zn-Mg.

Bovendien is bekend dat de massaverhouding in alle legeringen 2 : 3 is, maar men weet niet welk metaal de grootste massa heeft.

Ter identificatie kan men de inhoud van elk van de vier potjes laten reageren met een overmaat zoutzuur. Een leerling berekent eerst hoeveel waterstofgas in L (25 °C en 1013 hPa) er zou ontstaan na de toevoeging van een overmaat zoutzuur aan 1,00 gram van elk afzonderlijk metaal uit de gegeven legeringen.

1. Voer deze berekening uit en geef de antwoorden in de vorm van de onderstaande tabel. 6

aantal L waterstofgas per gram metaal.

|  |  |
| --- | --- |
| metaal (1,00 gram) | waterstofgas (L) |
| Al | … |
| Cr | … |
| Cu | … |
| Fe | … |
| Mg | … |
| Zn | … |

Men laat de inhoud van één van de vier potjes met legeringen reageren met een overmaat zoutzuur.

Hierbij ontstaat 3,82 L waterstofgas (25 °C en 1013 hPa).

1. Laat aan de hand van een berekening zien welke legering 3,82 L waterstofgas oplevert. 5
2. Het mechanisme aan de basis (12 punten)

De volgende cyclohexaanverbinding **C** kan in een één reactie uit precies twee verbindingen **A** en **B** met een hoge opbrengst worden gesynthetiseerd (voor deze reactie zijn behalve een oplosmiddel geen verdere reagentia nodig).



Verbinding **A** heeft de molecuulformule C8H14.

1. Geef de structuurformules van de beide verbindingen **A** en **B**. 3
2. Leg uit waarom verbinding **C** zo’n hoge opbrengst heeft. Doe dit aan de hand van het reactiemechanisme van de reactie. 9
3. Kraken met ozon (9 punten)

Bij ozonolyse reageert een dubbele binding volgens:



In de jaren dertig van afgelopen eeuw werd 1,2-dimethylbenzeen (*o*-xyleen, zie onder) door ozonolyse onderzocht. Men verkreeg de volgende ozonolyseproducten:



1. Leg uit in welke verhouding de bovenstaande ozonolyseproducten **A**, **B** en **C** ontstaan
uit *o*-xyleen. 9
2. To precipitate or not to precipitate (12 punten)

Mengsel **A** verkrijgt men uit 50 cm3 2,0 M ammonia en 50 cm3 2,0 M ammoniumchloride.

1. Bereken de pH van mengsel **A**. 2

Aan mengsel **A** wordt 100 cm3 1,0 M magnesiumchloride toegevoegd.

1. Bereken de concentratie hydroxide-ionen onmiddellijk na mengen en ga na of er een neerslag van Mg(OH)2 wordt gevormd. 6
2. Bereken de oplosbaarheid van Mg(OH)2 in het verkregen mengsel in g L−1. 4
3. Algemene gaswet levert de onbekende (12 punten)

Een gasvormige stof met de molecuulformule XeFz, waarin z een heel getal is, wordt ingeleid in een vacuüm glaskolf met een volume van 1,0 L tot de druk 5,0 kPa wordt. Vervolgens wordt waterstofgas toegevoegd tot een totaaldruk van 20,0 kPa. Het mengsel wordt elektrisch ontstoken. Hierbij ontstaat Xe en waterstoffluoride. Waterstoffluoride wordt verwijderd door reactie met droge, vaste KOH. Hierna is slechts xenon en niet-gereageerd waterstofgas over in de kolf. De totaaldruk van het gasmengsel is dan 10,0 kPa.

Alle drukken zijn gemeten bij een temperatuur van 27 °C.

1. Bereken hoeveel mol XeFz en hoeveel mol H2 er voor de reactie in de kolf aanwezig was. 4
2. Geef de vergelijking van de reactie tussen XeFz en waterstofgas. 2
3. Bereken z aan de hand van de berekening van de totale hoeveelheid gas (in mol) in de kolf
na de reactie met KOH. 6
4. Een kleurrijke bepaling (15 punten)

Het zwakke zuur HA en zijn geconjugeerde base A− zijn beide intensief gekleurd, maar ze hebben niet dezelfde kleur. De kleur van een oplossing van HA is dus afhankelijk van de pH. De extinctie (absorptie) *E* van de oplossing kan gemeten worden met een spectrofotometer. De oplossing zit dan in een cuvet. De betrekking tussen de extinctie *E*, de twee constanten (HA) en (A−), de cuvetlengte (in cm) *d* en de concentratie van de twee deeltjes (in mol L−1), [HA] en [A−] wordt gegeven door:

*E* = (HA) ⋅ *d* ⋅ [HA] + (A−) ⋅ *d ⋅* [A−]

 is constant bij een bepaalde golflengte maar verschillend voor HA en A−.

Bij onderstaande metingen is de golflengte van het licht dezelfde en de cuvetlengte is 1 cm. HA en A− zijn de enige deeltjes die bijdragen aan de gemeten extinctie.

NaOH wordt toegevoegd aan een 0,40 oplossing van HA in water tot de extinctie niet verder meer verandert. Dan is *E* = 1,760. De volumeverandering bij toevoegen is verwaarloosbaar.

1. Bereken (A−). Vermeld ook de eenheid. 4

HCl wordt toegevoegd aan een 0,40  oplossing van HA in water tot de extinctie niet verder meer verandert. Dan is *E* = 0,176. De volumeverandering bij toevoegen is verwaarloosbaar.

1. Bereken (HA). 4

De extinctie van een 0,40  oplossing van HA in water (zonder toevoeging van zuur of base) is 0,220.

1. Bereken de zuurconstante *K*z(HA). 7

NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

## Antwoordmodel

woensdag 6 februari 2002

1. **Deze voorronde bestaat uit 18 vragen verdeeld over 8 opgaven**
2. **De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten (geen bonuspunten)**
3. **Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert**
4. **Bij de correctie van het werk moet bijgaand antwoordmodel worden gebruikt. Daarnaast gelden de algemene regels, zoals die bij de correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt.**
5. Structuur via titratie (13 punten)
6. Maximaal 9 punten
* aantal mol omgezette alcohol = aantal mol ontstane zuur = aantal mol verbruikte natronloog 2
* n(NaOH) = 0,099L ⋅ 0,11  = 1,09⋅10−2 mol 1
* M(alcohol) =  = = 74  2
* Een alcohol met algemene formule CnH2n+1OH en molaire massa 74  heeft de molecuulformule C4H9OH. 2
* Het daaruit verkregen carbonzuur is C3H7COOH. 2
1. maximaal 4 punten



* per juiste structuurformule 1
* per juiste naam 1
1. Het vat verzuurt (15 punten)
2. maximaal 10 punten
* Bij deze sterke verdunning is zwavelzuur volledig geprotolyseerd. 1
* [H3O+]zwavelzuur = 2⋅ *n*(H2SO4) / *V*(water) =  =  = 8,79⋅10−8  2

(*In deze berekening staan de afmetingen van het vat in* dm*, zodat de inhoud in* L *staat.*)

* Bij zo’n lage concentratie bepaalt de autoprotolyse van het oplosmiddel zelf de pH van de oplossing. (Zou men hier rekenen met pH = − log[H3O+zwavelzuur] dan komt men op de onzinnige waarde pH = 7,1; een toevoeging van zuur maakt een oplossing natuurlijk niet basisch!)
* Door toevoegen van H3O+ verschuift het waterevenwicht 2 H2O →← H3O+ + OH− naar links. 2
* Hierbij wordt *x* mol H3O+ en *x* mol OH− omgezet. In begin per L in oplossing: 1,00⋅10−7 mol H3O+ en 1,00⋅10−7 mol OH− na toevoeging: (8,79⋅10−8 + 1,00⋅10−7 − *x*) mol H3O+ en (1,00⋅10−7 − *x*) mol OH− Evenwichtsvoorwaarde: [H3O+][OH−] = 1,00⋅10−14 (8,79⋅10−8 + 1,00⋅10−7 − *x*) ⋅ (1,00⋅10−7 − *x*) = 1,00⋅10−14 2
* *x*1 = 25,3⋅10−8  (niet zinvol, omdat dit leidt tot [H3O+] < 0) *x*2 = 3,47⋅10−8  2

(evt. stel [OH−] = *y* ⇒ [H3O+] = *y* + 8,79⋅10−8 en dan oplossen y)

* [H3O+] = 8,79⋅10−8 + 1,00⋅10−7 − *x*2 [H3O+] = 1,53⋅10−7 ; pH = 6,82 1
1. maximaal 5 punten
* Ook azijnzuur protolyseert onder deze omstandigheden volledig. 1
* *n*(CH3COOH) = 2⋅n(H2SO4) = 2⋅V(druppel)⋅(H2SO4) / M(H2SO4) 2
* *n*(CH3COOH) =  1
* Samengenomen en naar y herleid:  = 2,13 ⇒ 2 druppels azijnzuur 1
* (evt. aantal (m)mol H3O+ per type druppel uitrekenen en op elkaar delen)
1. Men maakt er een potje van (11 punten)
2. maximaal 6 punten

(Bij deze omstandigheden is het molaire volume *V*M = 24,4 .)

aantal L waterstofgas per gram metaal

|  |  |
| --- | --- |
| metaal (1,00 gram) | waterstofgas (L) |
| Al | 1,36 |
| Cr | 0,706 |
| Cu | 0 |
| Fe | 0,439 |
| Mg | 1,01 |
| Zn | 0,374 |

* per berekende hoeveelheid waterstofgas 1
1. maximaal 5 punten

Het ging om een Fe-Cr-legering met massaverhouding Fe : Cr = 3 : 2

* Fe: (3/5) ⋅ 7,00 g ⋅ 0,439 L/g = 1,84 L waterstofgas 2
* Cr: (2/5) ⋅ 7,00 g ⋅ 0,706 L/g = 1,98 L waterstofgas 2
* Samen: 3,82 L waterstofgas. 1
1. Het mechanisme aan de basis (12 punten)
2. maximaal 3 punten



* juiste structuurformule voor verbinding **A** 2
* juiste structuurformule voor verbinding **B** 1
1. maximaal 9 punten
* Bij deze reactie gaat het om een elektrofiele additie. HCl wordt zo geaddeerd aan de dubbele binding dat het chlooratoom na reactie aan C-atoom 2 zit. 1
* Stap 1. Het elektrofiele H-atoom kan ofwel C-atoom 2 (a) of C-atoom 1 (b) van de dubbele binding aanvallen. Dit is de snelheidsbepalende stap. 2



b

* primair carbokation in de tussenstap
* kleinere stabiliteit van de overgangstoestand

a

* secundair carbokation in tussenstap
* grotere stabiliteit van de overgangstoestand
* Overgangstoestand **a** is stabieler dan overgangstoestand **b**, uitleg zoals in onderstaande kaders. 3
* Stap 2. Het overgebleven chloride-ion valt als nucleofiel het carbokation aan. Er wordt een nieuwe C−Cl-binding gevormd. 2



* Het hoofdproduct wordt gevormd uit overgangstoestand **a** en heeft dus het chloride aan koolstofatoom 2 gebonden. 1
1. Kraken met ozon (9 punten)
2. maximaal 9 punten
* Voor o-xyleen zijn twee elektronenformules mogelijk (Kékulé) 2



* Beide grensstructuren leveren een bijdrage aan de werkelijke structuur. Alle C−C-afstanden zijn gelijk. 3
* De verhouding van ozonolyseproducten van o-xyleen is dus de som van de (hypothetische) ozonolyseproducten van **X** en **Y**. 2
* **A** : **B** : **C** = 3 : 2 : 1 2

Andere redeneringen zijn ook mogelijk.

1. To precipitate or not to precipitate (12 punten)
2. maximaal 2 punten
*  ⇒ pOH = pKb(NH3) of pH = pKz(NH4+) = 9,25 2
1. maximaal 6 punten
* oorspronkelijk mengsel: pOH = 14,0 − 9,25 = 4,75 ⇒ [OH−] = 1,8⋅10−5 mol L−1 1
* na verdunnen: [OH−] (blijft gelijk vanwege bufferoplossing) = 1,8⋅10−5 mol L−1 1
* in eindmengsel [Mg2+] =  = 0,50 mol L−1 1
* ionenproduct [Mg2+][OH−]2 = 0,50 ⋅ (1,8⋅10−5)2 = 1,6⋅10−10 2
* ionenproduct > Ks (= 5,6 ⋅ 10−12); dus er ontstaat een neerslag. 1
1. maximaal 4 punten
* *K*s(Mg(OH)2) = [Mg2+]⋅[OH−]2, dus  2
* [Mg2+] =  = 0,017 mol L−1 1
* 0,017 mol L−1 ⋅ 58,33 g mol−1 = 1,0 g L−1 1
1. Algemene gaswet levert de onbekende (12 punten)
2. maximaal 4 punten
* *n*(XeFz) =  = 2,0 mmol 2
* *n*(Hz) =  ⋅ *n*(XeFz) = 6,0 mmol 2
1. maximaal 2 punten
* XeFz + z/2 H2 → Xe + z HF 2
1. maximaal 6 punten
* totaal in kolf: 10,0 kPa =^ 4,0 mmol 2
* er is 2,0 mmol Xe (= aantal mmol XeFz voor de reactie). 1
* dus er is 4,0 − 2,0 = 2,0 mmol H2 over; er heeft gereageerd 4,0 mmol H2 1
* XeFz : H2 = 1 : 2; z moet dus 4 zijn. 2
1. Een kleurrijke bepaling (15 punten)
2. maximaal 4 punten
* HA + OH− → A− + H2O
De extinctie wordt veroorzaakt door A−. 2
* (A−) =  = 4,4·103 L mol-1 cm-1. 2
1. maximaal 4 punten
* A− + H3O+ → HA + H2O
De extinctie wordt veroorzaakt door HA. 2
* (HA) =  = 4,4·102 (L mol-1 cm-1). 2
1. maximaal 7 punten
* Bij het oplossen van HA in water stelt zich een evenwicht in: HA + H2O →← H3O+ + A− 2
* Stel dat per L van de beginhoeveelheid HA x mol reageert tot A− bij instellen van het evenwicht.
* 0,220 = 440 ⋅ 0,40⋅10-3 (1 − *x*) + 4400 ⋅ 0,40⋅10−3 ⋅ *x* ⇒ 1,584*x* = 0,044 ⇒ *x* = 2,78⋅10−2 2
* [HA] = 0,972 ⋅ 0,40⋅10−3 = 3,89⋅10−4 mol L−1 ⇒ [A−] = 2,78⋅10−2 ⋅ 0,40⋅10−3 = 1,11⋅10−5 mol L−1 1
*  = 3,2⋅10−7 2