

40<sup>e</sup> Internationale  
Chemieolympiade

# Theorietoets

**17 juli 2008**  
**Boedapest, Hongarije**

# Instructies

- Schrijf je **naam en studentcode** (voeg je nummer toe aan de landcode) op elke bladzijde.
- Je krijgt 5 klokuren om aan de theorietoets te werken. Je mag pas beginnen met de toets nadat het START-signaal is gegeven. Gebruik uitsluitend de pen en de rekenmachine die verstrekt zijn.
- Alle resultaten moeten worden geschreven binnen de daarvoor bestemde kaders. Alles wat daarbuiten wordt geschreven zal niet worden beoordeeld en je krijgt er ook geen punten voor. Gebruik de achterkant van de bladen als je eventueel kladpapier nodig hebt.
- Als dat gevraagd wordt, schrijf dan de relevante berekeningen binnen de daarvoor bestemde kaders. Als je dan slechts een correct eindresultaat voor een weliswaar complex probleem vermeldt, dan levert dat geen punten op.
- Als je met de theorietoets klaar bent, moet je de bladen in de daarvoor bestemde envelop doen.
- Je moet ogenblikkelijk na het STOP-signaal stoppen met je werk. Als je nog langer dan 3 minuten doorgaat, word je gediskwalificeerd voor de toets.
- Je mag je plaats pas verlaten wanneer je daarvoor toestemming hebt gekregen van de surveillanten.
- Deze theorietoets heeft 28 bladzijden.
- Een officiële Engelstalige versie is –alleen ter verduidelijking– bij de surveillant(e) op verzoek ter inzage te krijgen.

# Constanten en formules

Constante van Avogadro:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideale gaswet:	$pV = nRT$
Gasconstante:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibbsenergie:	$G = H - TS$
Constante van Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFV_{\text{cell}}^\circ$	
Constante van Planck:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Vergelijking van Nernst:	$V = V^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Lichtsnelheid:	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energie van een foton:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
0 °C:	273,15 K	Wet van Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$

In de gehele toets mogen alle gassen als ideale gassen worden beschouwd.

## Periodiek systeem met relatieve atoommassa's

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 Lanthaniden	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Actiniden	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Naam: \_\_\_\_\_

Code: NED-...

# Opgave 1

6% van het totaal

1a	1b	1c	1d	Opgave 1
4	2	8	8	22

Het label op een fles met een verdunde waterige oplossing van een zuur is beschadigd. Alleen de concentratie van het zuur is leesbaar. Een pH-meter (bereik 2 – 12) was in de buurt en daarmee kon men vaststellen dat de concentratie van de waterstofionen gelijk is aan de waarde die op het label staat.

- a) Geef de formules van vier zuren die de oplossing zou kunnen bevatten in het geval dat de pH één eenheid verandert wanneer de oplossing met een factor tien wordt verdund.

--	--	--	--

- b) Zou het kunnen dat de oplossing zwavelzuur bevat?

Zwavelzuur:  $pK_{22} = 1,99$

Ja  Nee

Wanneer je antwoord 'ja' is, bereken dan de pH (of probeer hem te schatten) en laat zien hoe je aan je antwoord bent gekomen.

<p>pH:</p>
------------

Naam:

Code: NED-...

c) Zou het kunnen dat de oplossing azijnzuur bevat?

Azijnzuur:  $pK_z = 4,76$

Ja  Nee

Wanneer je antwoord 'ja' is, bereken dan de pH (of probeer hem te schatten) en laat zien hoe je aan je antwoord bent gekomen.

pH:

Naam:

Code: NED-...

- d) Zou het kunnen dat de oplossing EDTA (ethyleendiaminetetra-azijnzuur) bevat? Je kunt redelijke benaderingen gebruiken.

EDTA:  $pK_{z1} = 1,70$ ;  $pK_{z2} = 2,60$ ;  $pK_{z3} = 6,30$ ;  $pK_{z4} = 10,60$

Ja  Nee

Wanneer je antwoord 'ja' is, bereken de concentratie.

EDTA:

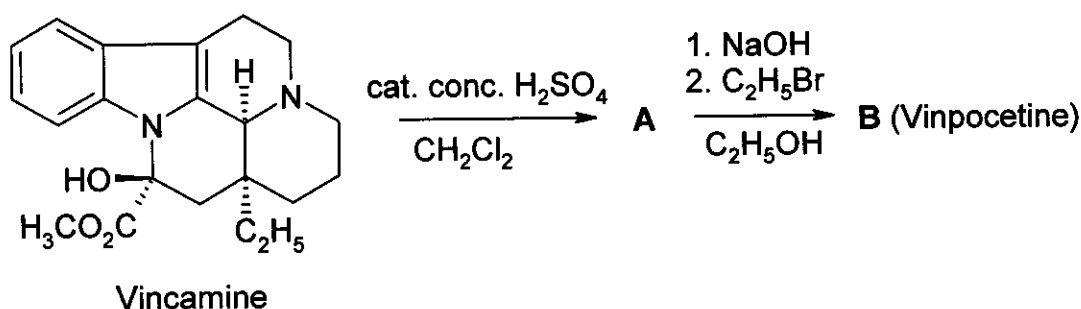


# Opgave 3

6% van het totaal

3a	3b	3c	Opgave 3
4	8	2	14

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) is een van de best verkochte geneesmiddelen die ooit in Hongarije zijn ontwikkeld. De bereiding ervan gaat uit van een natuurlijke beginstof, (+)-vincamine (C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), die wordt geïsoleerd uit de druif, *vinca minor*. De omzetting van (+)-vincamine tot vinpocetine gebeurt in twee stappen die hieronder schematisch zijn weergegeven.



Alle verbindingen (A tot en met F) zijn optisch zuivere stoffen.

- De elementsamenstelling van A in massaprocenten is: C 74,97%; H 7,19%; N 8,33%; O 9,55%.
- Van B bestaan nog 3 stereo-isomeren.

a) Geef mogelijke structuurformules voor de intermediaire (tussentijds gevormde) verbinding A en voor vinpocetine (B).

A	B
---	---

Een belangrijk deel van de documentatie van ieder geneesmiddel is de manier waarop het wordt gemetaboliseerd. De vier belangrijkste metabolieten van vinpocetine (B) zijn: C, D, E en F.

C en D worden gevormd tijdens hydrolyse- of hydratatie-reacties, terwijl E en F oxidatieproducten zijn.



Naam:

Code: NED-...

Hints:

- De zuursterkte van de metabolieten neemt als volgt af : **C** >> **E** >> **D**. Moleculen **F** kunnen geen waterstofionen afstaan.
- Van zowel **C** als **E** bestaan nog 3 stereo-isomeren, terwijl van zowel **D** als **F** nog 7 stereo-isomeren bestaan.
- **F** is een pentacyclisch zwitterion en heeft dezelfde elementsamenstelling in massaprocenten als **E**: C 72,11%; H 7,15%; N 7,64%; O 13,10%.
- Bij de vorming van **E** uit **B** speelt een elektrofile reactie een rol.
- De vorming van **D** uit **B** is zowel regioselectief (plaatsgebonden) als stereoselectief.

b) Geef voor elk van de metabolieten **C**, **D**, **E** en **F** één *mogelijke* structuurformule!

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>

c) Teken een mesomere structuur voor **B** waarmee zowel de regioselectieve vorming van **D** als de afwezigheid van de alternatieve regio-isomeer kan worden verklaard.

## Opgave 4




6% van het totaal

4a	4b	4c	4d	4e	Opgave 4
6	2	6	8	6	28

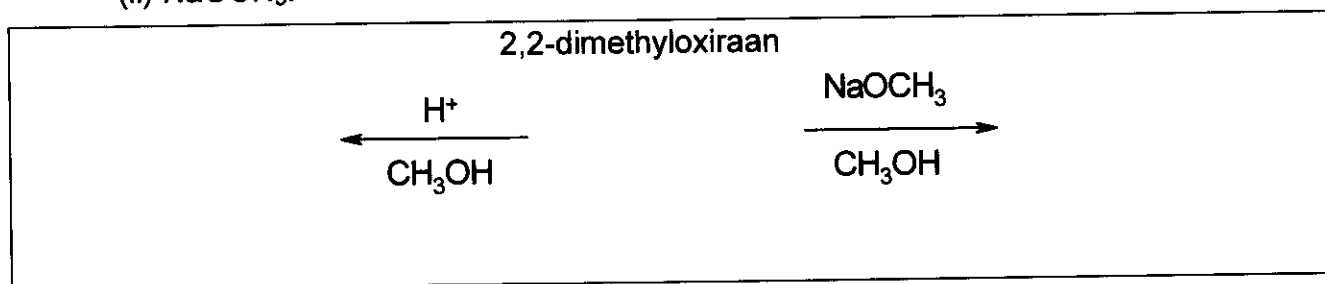
Ringopening is een belangrijke manier om oxiranen (epoxiden) om te zetten. Dit kan op verschillende manieren worden bereikt.

Bij zure katalyse verlopen de reacties via kationachtige (carbokation- of carbeniumion-achtige) deeltjes. Voor gesubstitueerde oxiranen hangt de manier van ringopening (welke C-O binding wordt verbroken) af van de stabiliteit van het tussentijds gevormde carbeniumion. Hoe stabiel het carbeniumion, hoe groter de kans dat zo'n carbeniumion wordt gevormd. Maar een open carbeniumion (met een vlakke structuur) wordt alleen gevormd wanneer het tertiair, benzylic of allylic is.

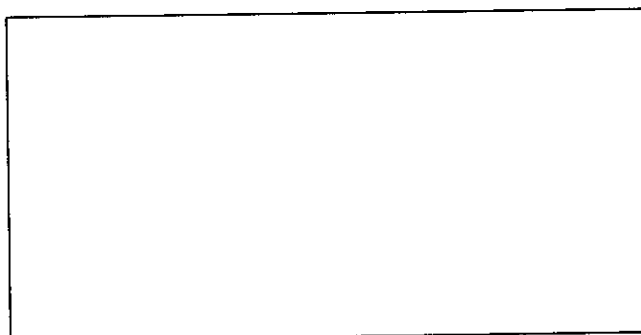
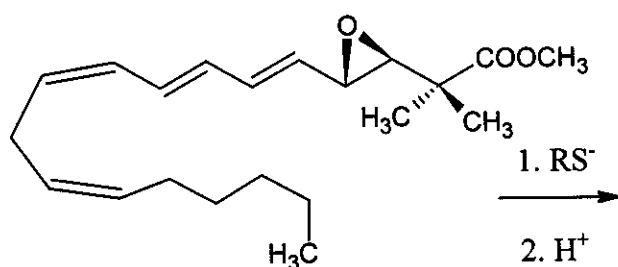
Bij basische katalyse wordt vooral de C-O binding verbroken met de minste sterische hindering.

Houd gedurende de gehele opgave rekening met stereo-isomerie. Gebruik uitsluitend de symbolen    voor bindingen in de ruimtelijke structuren die je moet tekenen.

- a) Teken de structuurformules van de reactant (beginstof) en de hoofdproducten die ontstaan wanneer 2,2-dimethyl-oxiraan (1,2-epoxy-2-methylpropaan) reageert met methanol bij lage temperaturen. Neem als katalysator:
- zwavelzuur
  - NaOCH<sub>3</sub>.



- b) Teken de structuurformule van het hoofdproduct dat ontstaat wanneer de epoxide-ring van het onderstaande derivaat van leukotrieen wordt geopend met thioaat (RS<sup>-</sup>).



Naam:

Code: NED-...

Om de omzetting van alkyloxiranen te katalyseren, kunnen ook verschillende poreuze **zure** aluminiumsilicaten worden gebruikt. Het is gebleken dat, behalve ringopening, cyclische dimerisatie het belangrijkste reactiepad is. Bij deze dimerisatie worden hoofdzakelijk derivaten van 1,4-dioxaan (verzadigde zesringen met een zuurstofatoom op positie 1 en een zuurstofatoom op positie 4) gevormd.

- c) Teken de structuurformule(s) van het (de) meest waarschijnlijke derivaat (derivaten) van 1,4-dioxaan die ontstaat(n) wanneer de beginstof (S)-2-methyloxiraan ((S)-1,2-epoxypropan) is. Geef ook de structuurformule van de beginstof.

(S)-2-methyloxiraan                      product(en)

- d) Teken de structuurformule(s) van het (de) gesubstitueerde 1,4-dioxa(a)ne(n) die ontstaat(n) wanneer het reagerende epoxide (R)-2-ethyl-2-methyloxiraan ((R)-1,2-epoxy-2-methylbutaan) is. Geef ook de structuurformule van de beginstof.

(R)-2-ethyl-2-methyloxiraan:

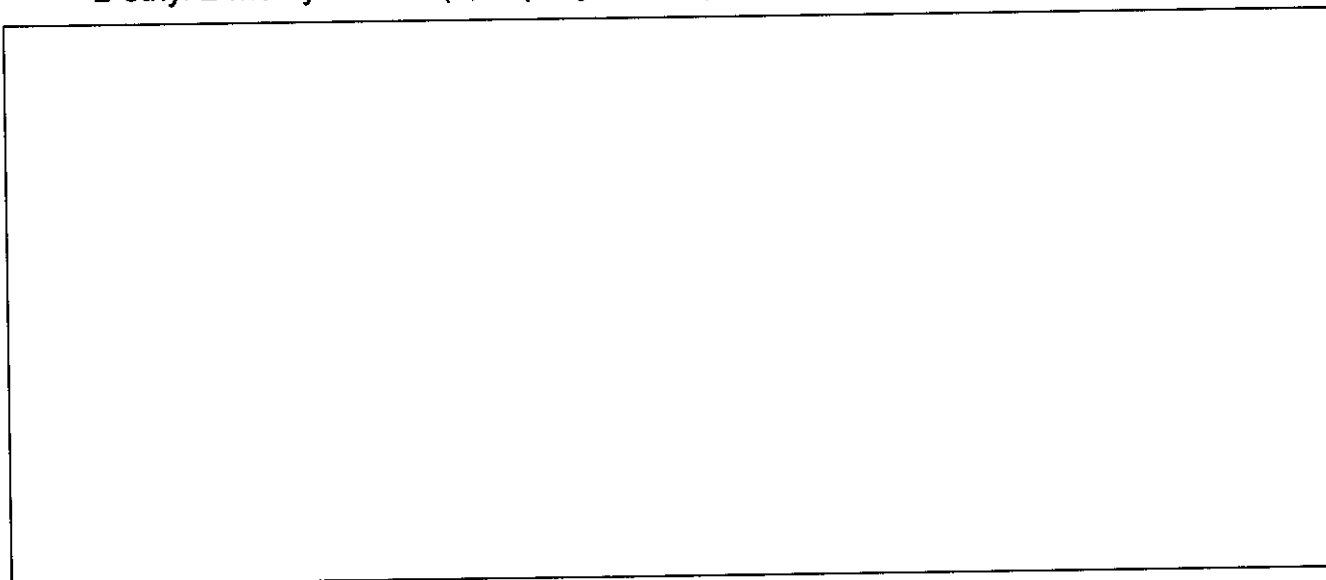
product(en)

Naam:

Code: NED-...

---

- e) Teken de structuurformule(s) van het (de) gesubstitueerde 1,4-dioxa(a)ne(n) die ontstaan wanneer deze reactie wordt uitgevoerd met racemisch 2-ethyl-2-methyloxiraan (1,2-epoxy-2-methylbutaan).



## Opgave 5

7% van het totaal

5a	5b	Opgave 5
67	33	100

**A** en **B** zijn witte kristallijne stoffen. Beide stoffen zijn zeer goed oplosbaar in water. Bij voorzichtige verwarming tot 200 °C veranderen ze niet van samenstelling. Bij hogere temperaturen ontleden (thermolysen) ze.

Wanneer een waterige oplossing waarin 20,00 g **A** is opgelost (deze oplossing is licht basisch,  $\text{pH} \approx 8,5-9$ ) wordt toegevoegd aan een oplossing waarin 11,52 g **B** is opgelost (deze oplossing is licht zuur,  $\text{pH} \approx 4,5-5$ ), ontstaat een wit neerslag **C**. Dit neerslag weegt na filtreren, wassen en drogen 20,35 g. Het filtraat is nagenoeg neutraal.

Het filtraat wordt in twee delen gespilt. Wanneer men het ene deel van het filtraat aan de kook brengt, verdampt alles en blijft er geen residu achter. Wanneer men aan het andere deel van het filtraat een aangezuurde KI-oplossing toevoegt, ontstaat een bruin gekleurde oplossing.

Wanneer men stof **A** in afwezigheid van lucht verhit, ontstaat de witte vaste stof **D**. Stof **D** reageert in een exotherme reactie met water onder vorming van een kleurloze oplossing. Wanneer men deze oplossing enige tijd in een open vat bewaart, slaat geleidelijk een witte vaste stof **E** neer. Wanneer uiteindelijk alle **E** is neergeslagen, bestaat de bovenstaande vloeistof uitsluitend uit water.

Ook wanneer men de vaste stof **D** bij kamertemperatuur langdurig aan de lucht blootstelt, ontstaat stof **E**.

Wanneer men echter stof **D** aan de lucht verwarmt bij 500 °C, ontstaat een andere witte stof, **F**, die nauwelijks oplosbaar is in water.

Het aantal g **F** dat ontstaat bij blootstelling aan de lucht van stof **D** bij 500 °C is 85,8% van het aantal g **E** dat ontstaat bij blootstelling aan de lucht van dezelfde hoeveelheid van stof **D** bij kamertemperatuur.

Wanneer men stof **F** laat reageren met een aangezuurde KI-oplossing ontstaat een bruin gekleurde oplossing.

Stof **E** kan door verhitting weer worden omgezet tot stof **D**. Hierbij is een temperatuur boven de 1400 °C noodzakelijk.

Wanneer men de stoffen **B** en **D** in water met elkaar laat reageren, ontstaat een neerslag van een stof **C**. Hierbij wordt een karakteristieke geur waargenomen.

- a) Geef de formules van de stoffen **A - F**

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

Naam:

Code: NED-...

- b) Geef de kloppende reactievergelijkingen voor **alle vermelde reacties**. (De reactievergelijking voor de thermolyse van stof **B** is niet vereist.)

Reactievergelijkingen:

## Opgave 6

7% van het totaal

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Opgave 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Wanneer men chloorgas laat borrelen door water bij temperaturen vlak boven het vriespunt, slaat een groenachtige vaste stof neer. Wanneer men andere gassen, zoals methaan en edelgassen, door water bij temperaturen vlak boven het vriespunt leidt, ontstaan vergelijkbare neerslagen. Deze materialen zijn interessant omdat men veronderstelt dat in de natuur grote hoeveelheden zogenoemde methaan-hydraten voorkomen (qua hoeveelheid vergelijkbaar met in de natuur op andere manieren opgeslagen aardgas).

Al deze neerslagen hebben onderling vergelijkbare structuren. De watermoleculen vormen vlak boven het vriespunt een structuur met onderlinge waterstofbindingen (waterstofbruggen). De gasmoleculen stabiliseren dit bouwwerk door de nogal grote holtes in de waterstructuur op te vullen. Dit soort structuren noemt men clatraten.

De kristallen van de chloor- en methaanclatraten hebben dezelfde structuur. Hun voornaamste karakteristiek houdt in dat er dodecaëders worden gevormd uit 20 watermoleculen. Deze dodecaëders zijn nagenoeg bolvormig. De eenheidscel van het kristal is opgebouwd uit deze dodecaëders en heeft een kubisch lichaamsgecentreerde (bcc) structuur. De dodecaëders zijn onderling verbonden via extra watermoleculen op de vlakken van de eenheidscel. Op elk vlak van de eenheidscel bevinden zich steeds twee watermoleculen. De eenheidscel heeft een ribbe met een lengte van 1,182 nm.

Er zijn twee soorten holtes in deze structuur. De ene is de binnenruimte in de dodecaëder (**A**). Deze is wat kleiner dan de andere soort lege ruimte (**B**). Van deze soort lege ruimte **B** zijn er 6 in elke eenheidscel.

- a) Hoeveel holtes van het type **A** kunnen worden gevonden in een eenheidscel?

- b) Hoeveel watermoleculen zijn er per eenheidscel aanwezig?

- c) Wanneer alle holtes zijn opgevuld met een 'gast'molecuul, wat is dan de verhouding van het aantal watermoleculen tot het aantal 'gast'moleculen?

Naam:

Code: NED-...

- d) Methaanhyaat heeft bij temperaturen tussen 0-10 °C een structuur bedoeld onder c).

Wat is de dichtheid van deze clatraat?

Dichtheid:

- e) De dichtheid van chloorhydraat is  $1,26 \text{ g/cm}^3$ .  
Wat is de verhouding van het aantal watermoleculen tot het aantal 'gas'moleculen in het kristal?

Verhouding:



Naam:

Code: NED-...

Welke holtes worden waarschijnlijk gevuld in een perfect chloorhydraatkristal? Kruis een of meer hieronder aan.

- Sommige van A     Sommige van B     Alle A     Alle B

Atoomstralen (covalente stralen) staan in verband met de atoomafstanden als de atomen covalent gebonden zijn.

Vanderwaalsstralen ('nonbonded' stralen) zijn een maat voor de atoomgrootte als de atomen (in de vorm van harde bollen) niet covalent gebonden zijn.

Atoom	Atoomstraal (pm)	Vanderwaalsstraal (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

- f) Maak, uitgaande van de gegevens uit bovenstaande tabel, een schatting (benaderende waarde) van de ondergrens en, waar van toepassing, van de bovengrens van de gemiddelde grootte van de stralen van de holtes. Laat zien hoe je het berekend hebt.

$< r(A) < \qquad \qquad \qquad < r(B)$

Neem de volgende processen in beschouwing:



- g) Wat zijn de tekens van de hierna aangegeven veranderingen in molaire (toestands)grootheden die refereren aan deze reacties in de aangegeven richting bij 4 °C? Geef dit aan in de onderstaande tabel met: -, 0 of +.

	teken
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

**Opgave 7****8% van het totaal**

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Opgave 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

Het dithionaation ( $S_2O_6^{2-}$ ) is een vrijwel inert anorganisch ion. Het kan gemaakt worden door zwaveldioxidegas continu door met ijs gekoeld water te laten borrelen. Aan dit met ijs gekoeld water worden regelmatig kleine hoeveelheden mangaandioxide (mangaan(IV)oxide) toegevoegd. Bij deze omstandigheden worden dithionaationen en sulfaationen gevormd.

- a) Geef de kloppende vergelijkingen voor deze twee reacties.

Als de reactie afgelopen is, wordt zolang  $Ba(OH)_2$  aan het mengsel toegevoegd totdat alle sulfaationen neergeslagen zijn. Daarna wordt  $Na_2CO_3$  toegevoegd.

- b) Geef de kloppende vergelijking van de reactie die optreedt na toevoeging van  $Na_2CO_3$ .

Natriumdithionaat kristalliseert uit wanneer men het oplosmiddel gedeeltelijk laat verdampen. De ontstane kristallen lossen goed op in water. Bij toevoeging van een  $BaCl_2$  oplossing aan de verkregen oplossing ontstaat geen neerslag. Als de natriumdithionaatkristallen verwarmd worden tot  $130\text{ }^\circ\text{C}$  en op deze temperatuur gehouden worden, neemt de massa af met 14,88%. Het witte poeder dat dan is ontstaan, lost op in water. De dan verkregen oplossing geeft geen neerslag als een  $BaCl_2$  oplossing wordt toegevoegd. Als een nieuw monster natriumdithionaatkristallen een paar uur op  $300\text{ }^\circ\text{C}$  gehouden wordt, neemt de massa af met 41,34%. Het dan overblijvende witte poeder lost op in water. De dan verkregen oplossing geeft een wit neerslag als een  $BaCl_2$  oplossing wordt toegevoegd.

- c) Geef de verhoudingsformule van de gemaakte (natriumdithionaat)kristallen en geef de kloppende reactievergelijkingen voor de twee verwarmingsprocessen.

Formule:

Reactievergelijking ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Reactievergelijking ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Naam:

Code: NED-...

Ondanks dat dithionaat een thermodynamisch redelijk sterke reductor is, reageert het niet met opgeloste oxidatoren bij kamertemperatuur. Bij 75 °C daarentegen, kan het wel geoxideerd worden in zuur milieu. Een serie kinetische experimenten wordt uitgevoerd met broom als oxidator.

d) Geef de kloppende vergelijking voor de reactie van dithionaat met broom.

De beginsnelheid ( $v_0$ ) van de reactie wordt in een serie experimenten bepaald bij 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$v_0$ (nmol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

e) Bepaal de orde van de reactie met betrekking tot  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}^+$  en  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , de experimentele reactiesnelheidsvergelijking, en de grootte en de eenheid van de reactiesnelheidsconstante  $k$ .

Orde van de reactie m.b.t.  $\text{Br}_2$ :

m.b.t.  $\text{H}^+$ :

m.b.t.  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ :

Experimentele reactiesnelheidsvergelijking:

$k$ :

Naam:

Code: NED-...

Bij vergelijkbare experimenten worden chloor, bromaat, waterstofperoxide en dichromaat gebruikt als oxidator bij 75 °C. De reactiesnelheidsvergelijkingen voor deze processen zijn analoog aan die van het proces met broom, en de eenheden van de reactiesnelheidsconstanten zijn ook gelijk. De waarden zijn respectievelijk:  $2,53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2,60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2,56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), and  $2,54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

De experimenten worden ook uitgevoerd met een natriumdithionaat-oplossing in zuur milieu zonder dat verder een andere oxidator aanwezig is. Het proces wordt gevolgd met een UV-spectrofotometer en daarbij blijkt dat een nieuwe absorptieband verschijnt rond 275 nm. Ondanks dat het waterstofsulfaat een detecteerbaar reactieproduct is, absorbeert het geen licht met een golflengte groter dan 200 nm.

- f) Geef de molecuulformule van het deeltje dat hoofdzakelijk verantwoordelijk is voor de nieuwe absorptieband en geef de kloppende vergelijking voor de chemische reactie die plaatsvindt in de afwezigheid van andere oxidatoren.

Molecuulformule:

Reactievergelijking:

Een experiment wordt uitgevoerd door de extinctie bij 275 nm te meten. De beginconcentraties (molariteit) van natriumdithionaat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ) en perchloorzuur ( $\text{HClO}_4$ ) zijn respectievelijk  $0,0022 \text{ mol/dm}^3$  en  $0,70 \text{ mol/dm}^3$ , en de temperatuur was 75 °C. Een pseudo eerste-orde kinetiek curve was het resultaat met een halfwaardetijd van 10 uur en 45 minuten.

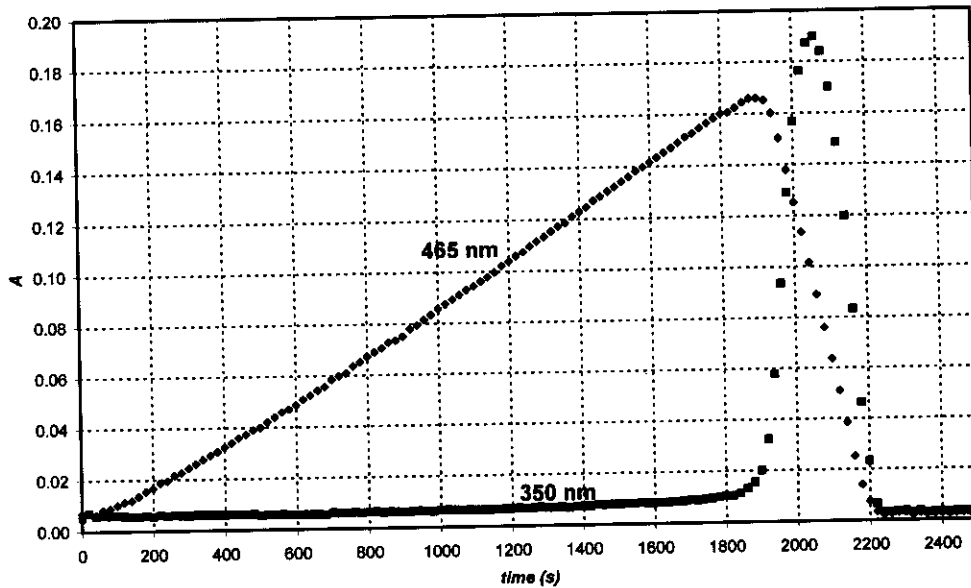
- g) Bereken de reactiesnelheidsconstante  $k$  van deze reactie.

$k$ :

Geef een mogelijke kloppende vergelijking voor de snelheidsbepalende stap van de reacties waarbij een oxidator werd gebruikt.

Snelheidsbepalende stap:

Als perijodaat (dat als  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  in waterige oplossingen aanwezig is) gebruikt wordt als oxidator voor dithionationen, worden bij 75 °C, bij twee verschillende golflengtes, de twee curves die afgebeeld staan in de onderstaande grafiek gevonden. De beginconcentratie (molariteit) van  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  was  $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , van  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$   $0,0519 \text{ mol/dm}^3$  en van  $\text{HClO}_4$   $0,728 \text{ mol/dm}^3$ . Bij 465 nm, absorbeert alleen  $\text{I}_2$  en de molaire extinctiecoëfficiënt  $\epsilon$  is  $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Bij 350 nm, absorbeert alleen  $\text{I}_3^-$  en de molaire extinctiecoëfficiënt daarvan is  $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . De optische weglengte  $l$  was 0,874 cm.



- h) Geef de kloppende vergelijking voor de reactie die optreedt in het gebied van de curve bij 465 nm waarbij de extinctie toeneemt, én in het gebied van de curve bij 465 nm waarbij de extinctie afneemt.

Toename:

Afname:

Bereken de tijd waarbij je maximale extinctie verwacht in de curve gemeten bij 465 nm.

$t_{max}$ :

Schat de verwachte verhouding van de hellingen van de gebieden in de curve, gemeten bij 465 nm, waarbij deze toeneemt en waarbij deze afneemt.

Verhouding van de hellingen:

## Opgave 8

7% van het totaal

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Opgave 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Juffrouw Z was een pientere studente, die als onderzoeksopdracht had de complexvorming van de driewaardige ionen van alle lanthaniden met nieuw ontwikkelde complexvormers (liganden) te bestuderen. Zij bestudeerde op een dag met een spectrofotometer de UV-vis absorptie van Ce(III) en een zwakke complexvormer (ligand). Zij merkte dat kleine gasbelletjes waren gevormd in de afgesloten cel op het einde van het 12 uur durende experiment. Zij bedacht zeer snel dat de aanwezigheid van de ligand niet noodzakelijk was voor de vorming van de gasbelletjes. Zij zette haar experimenten voort met een aangezuurde  $\text{CeCl}_3$  oplossing. De vorming van gasbelletjes vond nooit plaats wanneer ze de oplossing in de spectrofotometer plaatste zonder het toestel aan te zetten. Juffrouw Z gebruikte vervolgens een kleine kwartsfles waarin zij een chloride ionselectieve elektrode plaatste. Zij nam op geregelde tijdstippen monsters uit deze kwartsfles voor spectrofotometrische metingen. Zij ijkte de chloride ionselectieve elektrode door gebruik te maken van twee verschillende NaCl oplossingen. Zij verkreeg de volgende resultaten:

$c_{\text{NaCl}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	V (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Geef de formule voor de berekening van de chloride concentratie van een onbekend monster die gebaseerd is op de afgelezen spanning (V).

[Cl<sup>-</sup>] =

Juffrouw Z bepaalde ook de molaire extinctiecoëfficiënt voor  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bij 295 nm, en uit voorzorg ook voor  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

- b) Geef de formule voor de berekening van de  $\text{Ce}^{3+}$  concentratie in een  $\text{CeCl}_3$ -oplossing die gebaseerd is op een afgelezen extinctie bij 295 nm (A). (de optische weglengte  $l$  van de cuvet is: 1,000 cm).

[Ce<sup>3+</sup>] =

Juffrouw Z bereidde een oplossing die  $0,0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$  en  $0,1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$  bevatte en startte haar experiment door de kwartslamp aan te zetten. HCl geeft geen absorptie bij 295 nm.

Naam:

Code: NED-...

- c) Wat zijn de verwachte afgelezen waarden voor de extinctie  $A$  en de spanning  $V$  bij de start van het experiment?

$A_{295\text{nm}} =$

$V =$

Alvorens kwantitatieve bepalingen uit te voeren leidde juffrouw Z het gevormde gas in een neutrale oplossing van methyloranje (zuur-base indicator en redox indicator). Zelfs na een dag was de kleur van de oplossing niet veranderd of lichter geworden, ook al zag zij al die tijd gasballetjes door de oplossing gaan.

- d) Geef de molecuulformule van twee gassen, bestaande uit elementen aanwezig in het aan licht blootgestelde monster, die niet aanwezig kunnen zijn, rekening houdend met de resultaten van dit experiment.

Tijdens het kwantitatieve experiment registreerde zij op geregelde tijdstippen de extinctie en de spanning. De onzekerheid in de gemeten extincties ( $A$ ) bedraagt  $\pm 0,002$  en in de gemeten spanning ( $V$ )  $\pm 0,3$  mV.

tijd (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
$V$ (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

- e) Maak een schatting (geef een benaderende waarde) van de gemiddelde snelheid waarmee de concentratie verandert van  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  en  $\text{H}^+$ .

$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$

$d[\text{Cl}^-]/dt =$

$d[\text{H}^+]/dt =$

Naam:

Code: NED-...

Juffrouw Z gebruikte de volgende dag een intense monochromatische lichtbundel (254 nm) met een intensiteit van 0,0500 W. Zij liet dit licht gaan door een 5 cm lange kwarts fotoreactor die gevuld was met dezelfde aangezuurde  $\text{CeCl}_3$ -oplossing die zij voordien had gebruikt. Zij bepaalde de molaire extinctiecoëfficiënt voor  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bij 254 nm.

f) Welk percentage van het licht wordt geabsorbeerd bij deze experimentele opstelling?

In de gebruikte opstelling is een buisje ingebouwd waarmee kleine hoeveelheden waterdamp uit gasmengsels kunnen worden verwijderd. Nadat de waterdamp is verwijderd komt het gas in een gesloten kamer met een volume van  $68 \text{ cm}^3$ . In de kamer bevindt zich een zeer precieze manometer en een ontsteker.

Zij vulde eerst de kamer met droog argon tot een druk van 102165 Pa en stak de lamp aan om de fotoreactor te belichten. Na 18,00 uur belichting bereikte de druk een waarde van 114075 Pa. De temperatuur van de apparatuur bedroeg gedurende het gehele experiment  $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

g) Maak een schatting (geef een benaderende waarde) van de hoeveelheid gas, in mol, die er in de kamer tijdens de belichting is bijgekomen.

$n_{\text{gas}}$ :

Juffrouw Z schakelde vervolgens de belichting van de fotoreactor uit en drukte op de bedieningsknop van de ontsteker in de kamer. Toen de kamer was afgekoeld tot de begintemperatuur, bedroeg de einddruk 104740 Pa.

Geef de formule(s) van het gas (de gassen) dat (die) werd (werden) gevormd en er in de kamer bijkwam(en). Geef ook de kloppende reactievergelijking die hoort bij de oorspronkelijke chemische reactie die optreedt tijdens het belichten.

Gas(gassen):

Reactievergelijking:

h) Wat zou de einddruk zijn wanneer er in de kamer gedurende 24 uur belichting gas bij zou zijn gekomen, waarna de ontstekingsknop zou worden ingedrukt?

$p =$



Naam:

Code: NED-...

- i) Maak een schatting (geef een benaderende waarde) van de kwantumopbrengst (quantum yield) voor de productvorming in de Ce(III) oplossing.

Kwantumopbrengst:

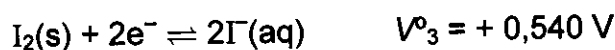
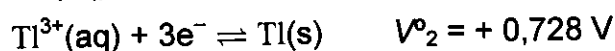
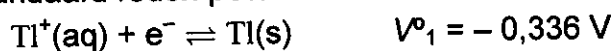
## Opgave 9

6% van het totaal

9a	9b	9c	9d	Opgave 9
12	21	15	9	57

Van het element thallium bestaan twee verschillende ionsoorten:  $\text{Tl}^+$  en  $\text{Tl}^{3+}$ . Jodide-ionen kunnen in waterige oplossing met joodmoleculen combineren onder vorming van tri-jodide ionen ( $\text{I}_3^-$ ).

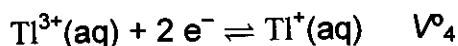
De standaard redox-potentialen voor enkele relevante reacties zijn:



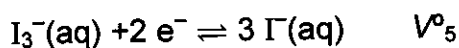
De evenwichtsconstante voor de reactie  $\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$  bedraagt:  $K_1 = 0,459$ .

Voor deze gehele opgave geldt  $T=25^\circ\text{C}$ .

a) Bereken de standaard redox-potentiaal voor de volgende reacties:



$V^\circ_4 =$



$V^\circ_5 =$

b) Geef voor alle theoretisch mogelijke neutrale verbindingen de empirische formule met één thalliumion, en met als anion(en) één of meer jodide-ionen en/of tri-jodide-ionen.

Naam:

Code: NED-...

Er is een empirische formule die zou kunnen behoren bij twee verschillende stoffen die men als isomeren kan opvatten.

Welke formule is dat?

Wanneer je uitgaat van de standaard redox-potentialen, kun je voorspellen welke van de twee bovengenoemde isomeren het meest stabiel is onder standaardomstandigheden.

Welke is dat? Geef de reactievergelijking in ionen voor de isomerisatie van de andere isomeer.

Meest stabiel:

Isomerisatie:

Door complexvorming kan dit isomerisatie-evenwicht worden beïnvloed. De cumulatieve complexvormingsconstante voor het evenwicht  $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{TlI}_4^-$  is  $\beta_4 = 10^{35,7}$ .

- c) Geef de vergelijking van de evenwichtsreactie die optreedt wanneer een oplossing van de meest stabiele isomeer van thalliumjodide wordt behandeld met overmaat KI. Bereken de evenwichtsconstante  $K$  voor dit evenwicht.

Reactievergelijking:

$K$ :

Naam:

Code: NED-...

Wanneer een oplossing van de meest stabiele isomeer wordt behandeld met een sterk basisch reagens, ontstaat een neerslag van een zwarte stof. Nadat alle water uit het neerslag is verwijderd, bevat het overgebleven materiaal 89,5 massa-% TI.

- d) Wat is de empirische formule van deze stof? Laat je berekeningen zien. Geef een kloppende reactievergelijking voor de vorming van het neerslag.

Formule:

Reactievergelijking: