

40^e 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:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Constante van Planck:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Vergelijking van Nernst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
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:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

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 -	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 -	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: BEL-...

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: BEL-...

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: BEL-...

- 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.

CEDTA:

Naam:

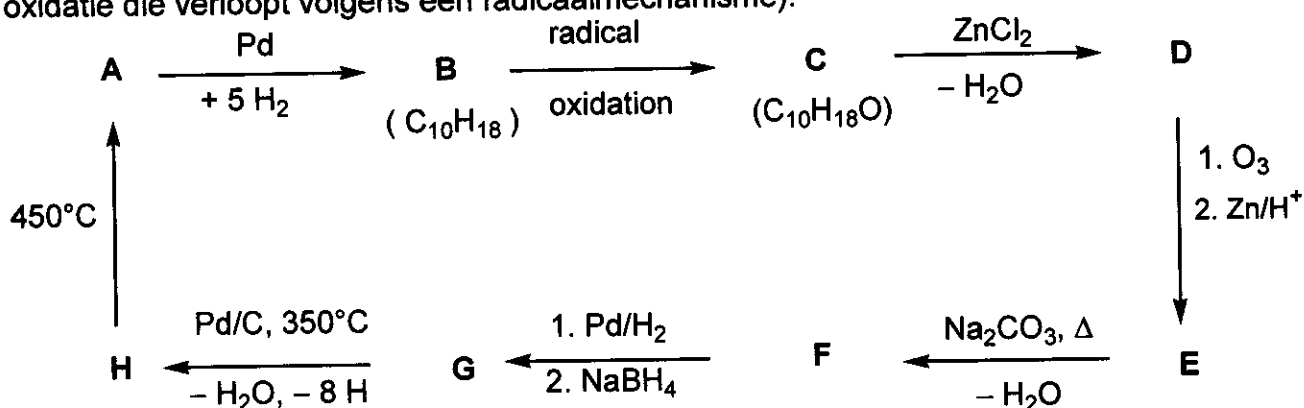
Code: BEL-...

Opgave 2

7% van het totaal

Opgave 2
18

Bepaal de structuur van de verbindingen A-H (laat stereo-isomeren buiten beschouwing), uitgaande van de informatie in het onderstaande schema ('radical oxidation' is een oxidatie die verloopt volgens een radicaalmechanisme):



Hints:

- A is een bekende aromatische koolwaterstof.
- Een oplossing in hexaan van C reageert met natrium (men kan gasontwikkeling waarnemen), maar C reageert niet met een aangezuurde kaliumdichromaatoplossing.
- Met behulp van ^{13}C NMR spectroscopie kan worden aangetoond dat moleculen D en E slechts twee soorten CH_2 groepen bevatten.
- Wanneer een oplossing van E wordt verwarmd met natriumcarbonaat ontstaat eerst een instabiel tussenproduct, dat na dehydratatie wordt omgezet tot F.

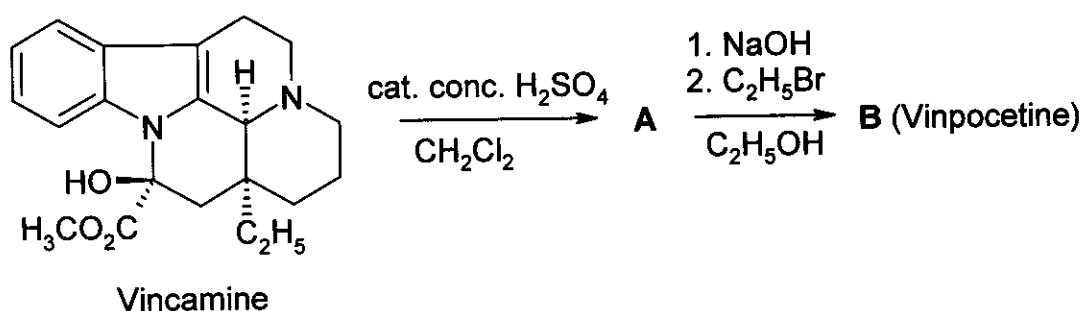
A	B	C	D
H	G	F	E

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 ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), 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: BEL-...

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!

C	D
E	F

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

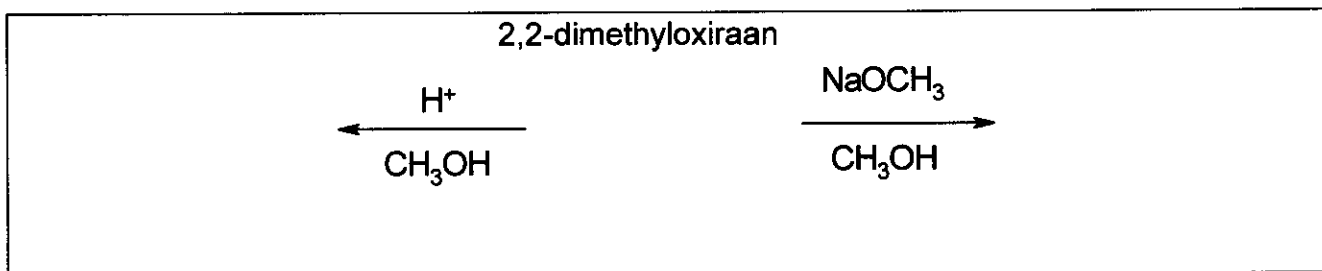
Ringopening is een belangrijke manier om oxiranen (epoxiden) om te zetten. Dit kan op verschillende manieren worden bereikt.

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.

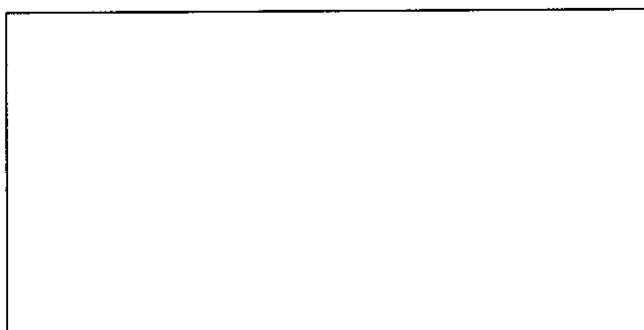
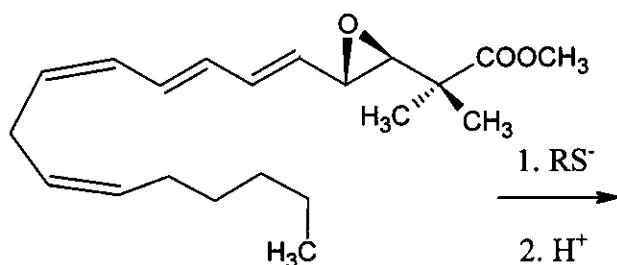
Bij basische katalyse wordt vooral de C–O binding verbroken met de minste sterische hindering.

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-methylpropan) reageert met methanol bij lage temperaturen. Neem als katalysator:
- zwavelzuur
 - NaOCH_3 .



- b) Teken de structuurformule van het hoofdproduct dat ontstaat wanneer de epoxide-ring van het onderstaande derivaat van leukotrien wordt geopend met thioaat (RS^-).



Naam:

Code: BEL-...

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.

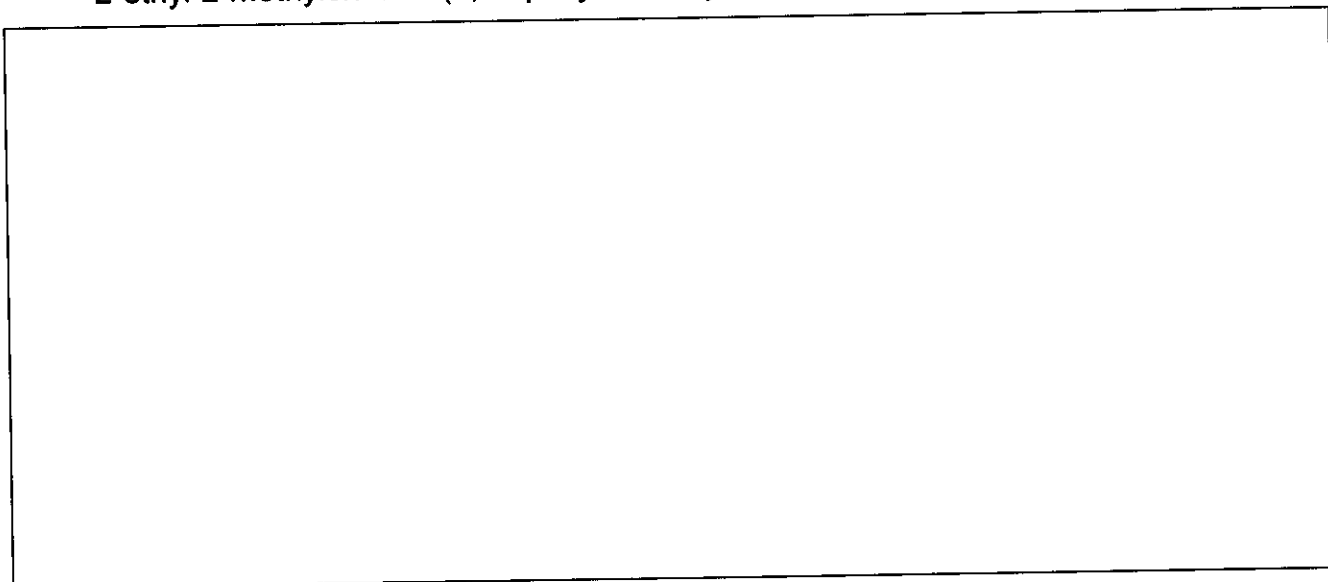
(R)-2-ethyl-2-methyloxiraan:

Product(en)

Naam:

Code: BEL-...

- 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**

A	B	C
D	E	F

Naam:

Code: BEL-....

- 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: BEL-...

- d) Methaanhydraat 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 g/cm³.
Wat is de verhouding van het aantal watermoleculen tot het aantal 'gas'moleculen in het kristal?

Verhouding:

Naam:

Code: BEL-...

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 beredeneerd hebt.

< r(A) <
< 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 ($300\text{ }^\circ\text{C}$):

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 ³)	$[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
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 Br_2 , 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. Br_2 :

m.b.t. H^+ :

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

Experimentele reactiesnelheidsvergelijking:

k :

Naam:

Code: BEL-...

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 reactiesnelheidsconstantes zijn ook gelijk. De waardes zijn respectievelijk: $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_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 (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 :

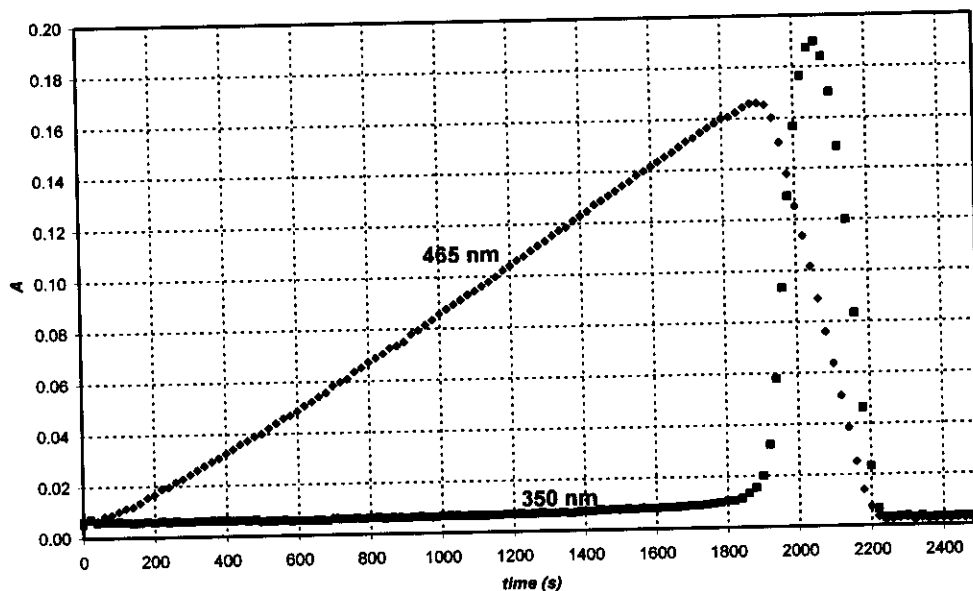
Geef een mogelijke kloppende vergelijking voor de snelheidsbepalende stap van de reacties waarbij een oxidator werd gebruikt.

Snelheidsbepalende stap:

Als perjodaat (dat als H_4IO_6^- in waterige oplossingen aanwezig is) gebruikt wordt als oxidator voor dithionaat-ionen, worden bij 75 °C, bij twee verschillende golflengtes, de twee curves die afgebeeld staan in de onderstaande grafiek gevonden. De beginconcentratie (molariteit) van H_4IO_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 HClO_4 $0,728 \text{ mol/dm}^3$. Bij 465 nm, absorbeert alleen I_2 en de molaire extinctiecoëfficiënt ϵ is $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Bij 350 nm, absorbeert alleen 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.

Naam:

Code: BEL-...



- 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 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_{NaCl} (mol/dm ³)	E (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 (E).

[Cl⁻] =

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

- b) Geef de formule voor de berekening van de Ce^{3+} concentratie in een 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).

[Ce³⁺] =

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: BEL-...

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

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

$E =$

Alvorens kwantitatieve bepalingen uit te voeren leidde juffrouw Z het gevormde gas in een neutrale oplossing van methylooranje (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 gasbelletjes 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 (E) $\pm 0,3$ mV.

tijd (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
E (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 Ce^{3+} , Cl^- en H^+ .

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

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

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

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 CeCl_3 -oplossing die zij voordien had gebruikt. Zij bepaalde de molaire extinctiecoëfficiënt voor 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 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_{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: BEL-...

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

Kwantumopbrengst:

Opgave 9

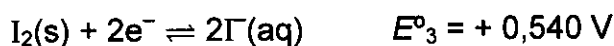
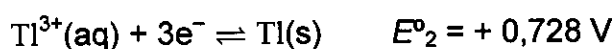
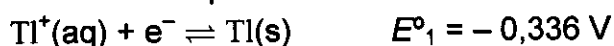
6% van het totaal

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

Van het element thallium bestaan twee verschillende ionsoorten: Tl^+ en Tl^{3+} .

Jodide-ionen kunnen in waterige oplossing met joodmoleculen combineren onder vorming van tri-jodide ionen (I_3^-).

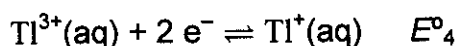
De standaard redox-potentialen voor enkele relevante reacties zijn:



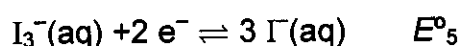
De evenwichtsconstante voor de reactie $\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$ bedraagt: $K_1 = 0,459$.

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

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



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

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

Naam:

Code: BEL-...

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 $Tl^{3+} + 4I^- \rightleftharpoons TlI_4^-$ 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:

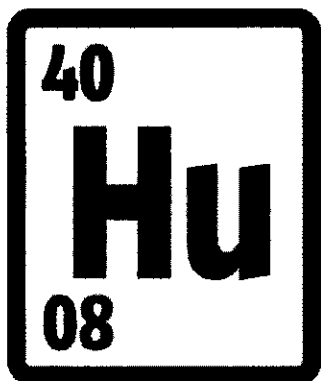
Code: BEL-...

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:



40^{ème} Olympiade
Internationale de
Chimie

Problèmes théoriques

17 juillet 2008

Budapest, Hongrie

Instructions

- Ecrivez votre nom et votre code sur chaque page.
- Vous avez 5 heures pour traiter tous les problèmes. Commencez uniquement après le signal START.
- N'utilisez que le stylo et la calculatrice fournis.
- Tout résultat devra être écrit dans la zone adéquate des feuilles-réponses. Tout résultat hors de ces zones ne sera pas noté. Utilisez le verso des feuilles si vous avez besoin de brouillon.
- Ecrivez les calculs appropriés dans les zones adéquates quand nécessaire. Si vous fournissez seulement les résultats finaux corrects aux problèmes compliqués, vous ne recevrez aucun point.
- Quand vous avez fini l'examen, vous devez mettre vos feuilles dans l'enveloppe prévue. Ne fermez pas l'enveloppe.
- Vous devez arrêter votre travail immédiatement après le signal STOP. Un retard de 3 minutes conduira à l'annulation de votre épreuve expérimentale.
- Ne quittez pas votre place sans permission des assistants.
- Cet examen comporte 27 pages.
- La version officielle (en anglais) de cette épreuve est disponible sur demande uniquement pour clarification.

Constantes et Formules

Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Equation des gaz parfaits :	$pV = nRT$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Enthalpie libre de Gibbs :	$G = H - TS$
Constante de Faraday :	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$	
Constante de Planck :	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Equation de Nernst :	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Vitesse de la lumière :	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energie d'un photon :	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Zéro de l'échelle Celsius :	273,15 K	Loi de Beer-Lambert:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$

Dans les calculs de constantes d'équilibre, la concentration standard de référence est partout $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Considérez tous les gaz comme parfaits pour cet examen.

Tableau périodique des éléments avec les masses atomiques relatives

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	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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 -	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 -	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 -

Problème 1**6% du total**

1a	1b	1c	1d	Problème 1
4	2	8	8	22

L'étiquette d'une bouteille contenant une solution aqueuse diluée d'un acide a été endommagée.

Seule sa concentration est restée lisible. Un pH-mètre est disponible, et une mesure rapide montre que la concentration en ion hydronium est égale à la valeur indiquée sur l'étiquette.

- a) Donnez la formule de quatre acides qui auraient pu être en solution si le pH changeait d'une unité lors d'une dilution par un facteur dix.

--	--	--	--

- b) Serait-il possible que la solution contienne l'acide sulfurique ?

Acide sulfurique : $pK_{a2} = 1,99$

Oui Non

Si oui, calculez le pH (ou essayez au moins de l'évaluer) et détaillez votre calcul.

<p>pH :</p>

Nom:

Code: BEL-

c) Serait-il possible que la solution contienne l'acide acétique ?

Acide acétique : $pK_a = 4,76$

Oui Non

Si oui, calculez le pH (ou essayez au moins de l'évaluer) et détaillez votre calcul.

pH :

Nom:

Code: BEL-

- d) Serait-il possible que la solution contienne l'EDTA (éthylène diamine tétraacétique) ?
Vous pouvez utiliser des approximations raisonnables.

EDTA: $pK_{a1} = 1,70$, $pK_{a2} = 2,60$, $pK_{a3} = 6,30$, $pK_{a4} = 10,60$

Oui Non

Si oui, calculez la concentration.

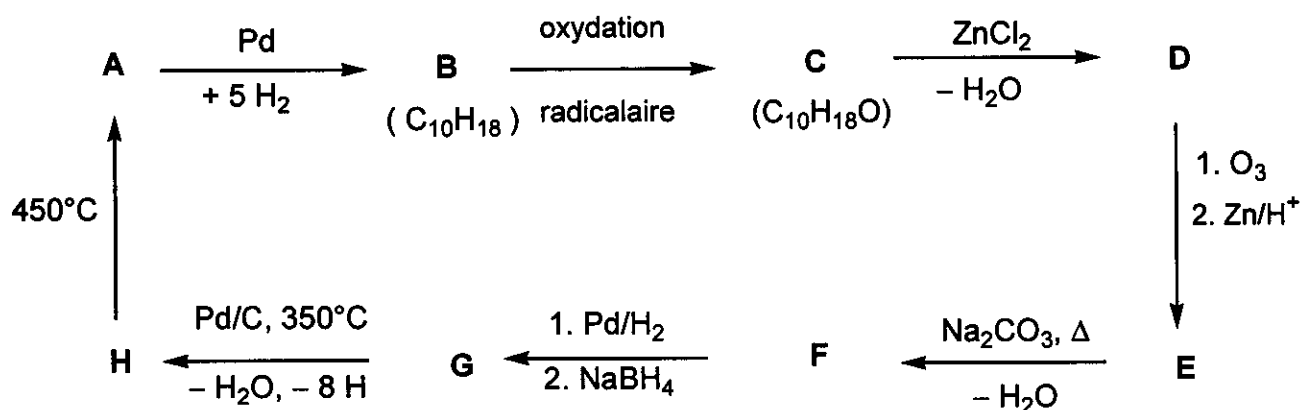
EDTA :

Problème 2

7% du total

Problème 2
18

Déterminez la structure des composés A à H (sans tenir compte de la stéréochimie) en vous basant sur les informations données dans le schéma réactionnel ci-dessous :



Informations :

- La molécule A est un composé aromatique bien connu.
- En solution dans l'hexane, le composé C réagit avec le sodium métallique (un dégagement gazeux est observé à cette occasion). C ne réagit pas avec l'acide chromique.
- La spectroscopie RMN ^{13}C montre que D et E contiennent seulement deux types de groupes CH_2 différents.
- Lorsqu'une solution de E est chauffée en présence de carbonate de sodium, un intermédiaire réactionnel instable est formé dans un premier temps, puis est converti en F par déshydratation.

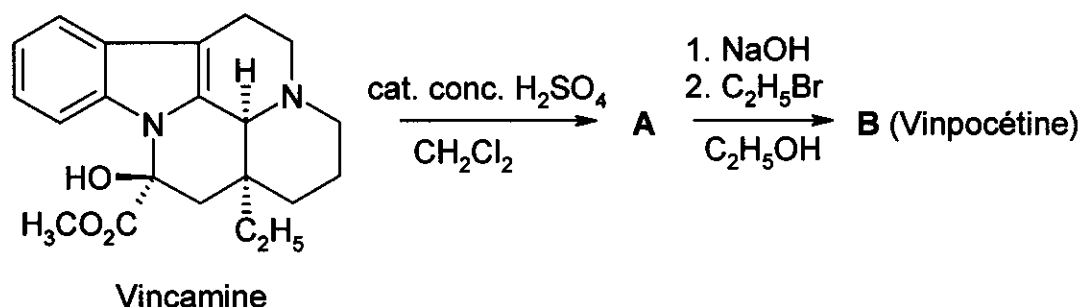
A	B	C	D
H	G	F	E

Problème 3

6% du total

3a	3b	3c	Problème 3
4	8	2	14

La vinpocétine (Cavinton®, Calan®), un des médicaments les plus vendus, a été développé en Hongrie. Elle est synthétisée à partir d'un précurseur naturel, la (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), qui est isolée des plants de vigne, *vinca minor*. La transformation de la (+)-vincamine en vinpocétine se déroule selon deux étapes reprises ci-dessous.



Tous les composés (de A à F) sont énantiomériquement purs.

- La composition élémentaire de A est : C 74,97%, H 7,19%, N 8,33% et O 9,55%.
- B a 3 autres stéréoisomères.

a) Proposez une structure pour l'intermédiaire A et la vinpocétine (B).

A	B
---	---

L'étude du métabolisme d'un médicament constitue une partie substantielle de sa documentation. Il y a quatre métabolites majeurs, formés chacun à partir de la vinpocétine (B) : C et D sont formés par réaction d'hydrolyse ou d'hydratation tandis que E et F sont des produits d'oxydation.

Nom:

Code: BEL-

Informations:

- L'acidité des métabolites décroît dans l'ordre $C \gg E \gg D$. F ne contient pas d'hydrogène acide.
- C et E ont chacun 3 stéréoisomères alors que D et F ont chacun 7 autres stéréoisomères.
- F est un zwitterion pentacyclique et possède la même analyse élémentaire que E : C 72,11%, H 7,15%, N 7,64% et O 13,10%.
- La formation de E à partir de B suit un processus électrophile.
- La formation de D à partir de B est régio- et stéréosélective à la fois.

b) Proposez une structure possible pour chacun des métabolites C, D, E et F.

C	D
E	F

c) Représentez une structure de résonance pour B qui explique la formation régiosélective de D et en particulier l'absence de l'autre régioisomère.

--

Problème 4

6% du total

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

L'une des principales voies de transformation des oxyranes (ou époxydes) se réalise par ouverture de cycle. Celle-ci peut s'accomplir de diverses manières.

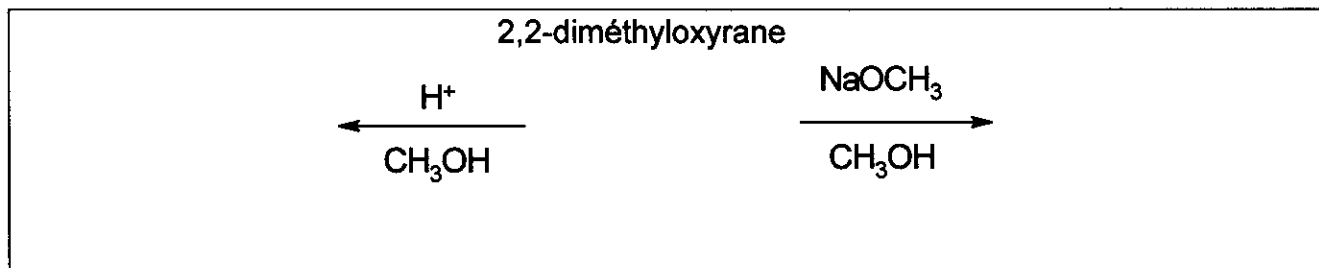
L'ouverture de cycle par catalyse acide passe par la formation d'une espèce cationique (ion carbénium). L'orientation de l'ouverture de cycle (ou une liaison C–O est rompue) des oxyranes substitués dépend de la stabilité de l'intermédiaire cationique formé. Sa formation sera d'autant plus probable que l'ion formé est stable. Cependant, un ion carbénium (de structure plane) se formera seulement si il est tertiaire, benzylique ou allylique.

En présence d'un catalyseur basique, la liaison C–O la moins stériquement encombrée sera rompue de manière préférentielle.

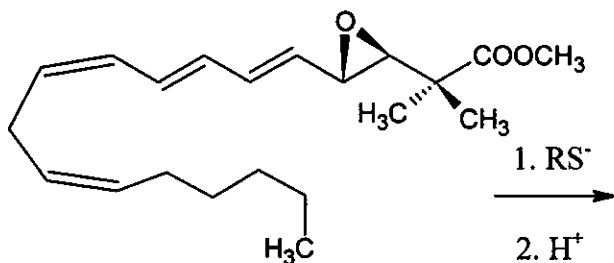
Prenez garde à la stéréochimie au cours de ce problème. Pour décrire la stéréochimie des molécules, utilisez les symboles \blacktriangleleft \cdots et rien d'autre.

- a) Dessinez la structure du réactif et des produits majoritaires formés lorsque le 2,2-diméthoxyrane (1,2-époxy-2-méthylpropane) réagit avec le méthanol à basse température en présence des catalyseurs suivants :

- (i) acide sulfurique
- (ii) NaOCH₃.



- b) Dessinez la structure du produit majoritaire formé lorsque la fonction époxyde du dérivé du leukotriène représenté ci-dessous est ouverte par un thiolate (RS⁻).



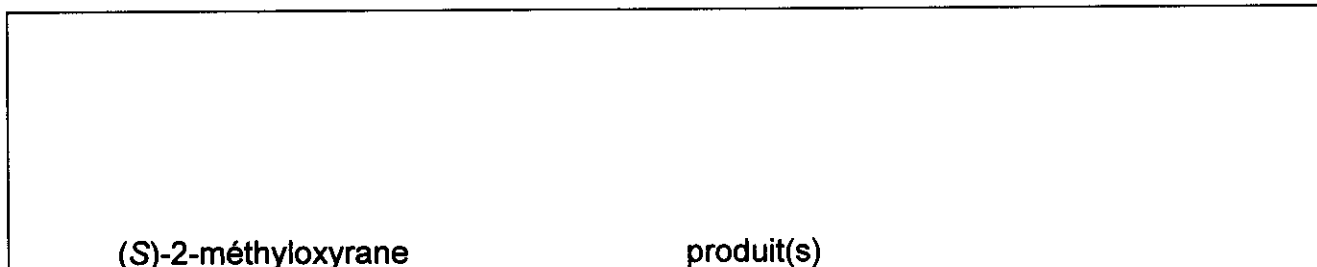
Différents aluminosilicates poreux et **acides** peuvent eux aussi catalyser la réaction d'ouverture des oxyranes d'alkyle. En plus de l'ouverture de cycle, une réaction de

Nom:

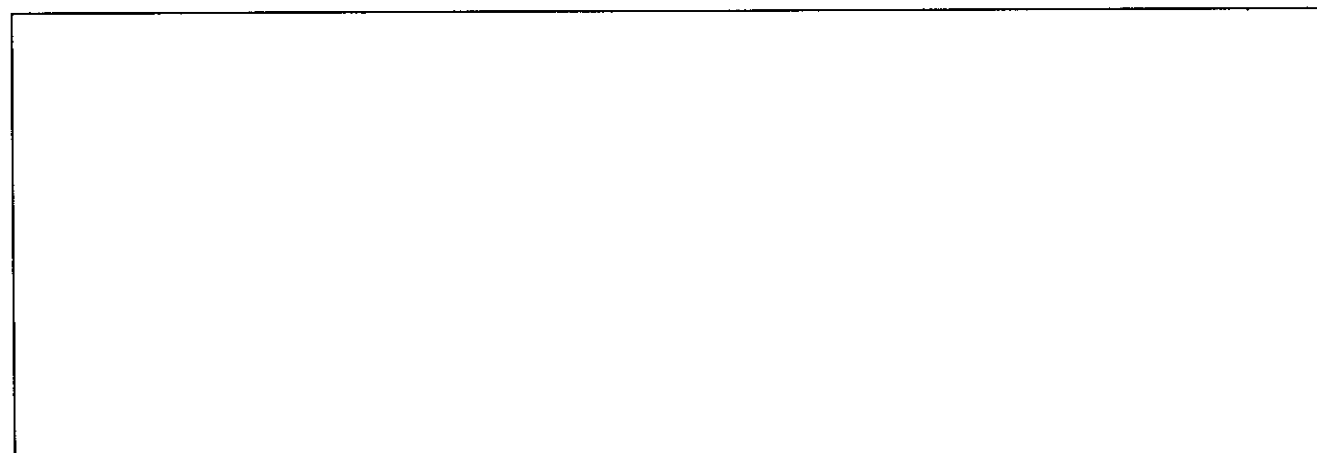
Code: BEL-

dimérisation cyclique conduisant à la formation de dérivés du 1,4-dioxane (molécule cyclique à 6 centres comportant deux atomes d'oxygène en position 1 et 4) représente la voie de synthèse principale.

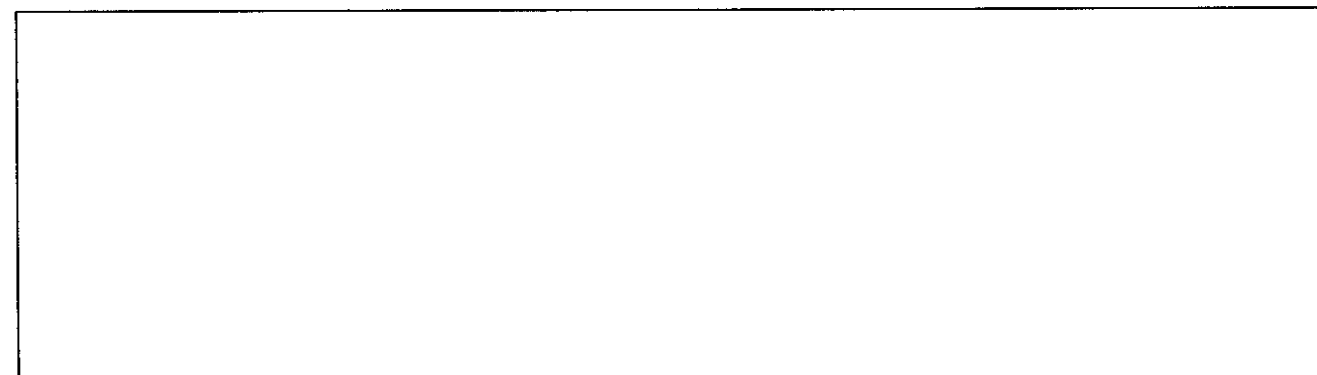
- c) Dessinez la structure du (des) dérivé(s) du 1,4-dioxane obtenus la plus probable lorsque le réactif de départ est le (S)-2-méthoxyrane ((S)-1,2-époxypropane). Représentez également le réactif de cette réaction.



- d) Dessinez la structure du (des) dérivé(s) du 1,4-dioxane obtenus lorsque l'époxyde de départ est le (R)-1,2-époxy-2-méthylbutane ((R)-2-éthyl-2-méthoxyrane). Représentez également le réactif de cette réaction.



- e) Dessinez la structure du (des) dérivé(s) du 1,4-dioxane obtenus lorsque cette réaction est réalisée au départ de 1,2-époxy-2-méthylbutane (2-éthyl-2-éthoxyrane) racémique.



Nom:

Code: BEL-

Problème 5

7% du total

5a	5b	Problème 5
67	33	100

A et **B** sont des substances cristallines blanches. Les deux sont très solubles dans l'eau et peuvent être modérément chauffées (jusqu'à 200 °C) sans changement, mais elles se décomposent à des températures plus élevées. Si une solution aqueuse contenant 20,00 g de **A** (qui est légèrement basique, $\text{pH} \approx 8,5 - 9$) est ajoutée à une solution de 11,52 g de **B** (qui est légèrement acide, $\text{pH} \approx 4,5 - 5$), un précipité blanc **C** apparaît avec une masse de 20,35 g après l'avoir filtré, lavé et séché. Le filtrat est pratiquement neutre et donne une couleur brune en réagissant avec une solution acide de KI. Quand le filtrat est évaporé à sec, il ne laisse aucun résidu.

Le solide blanc **D** peut être préparé par chauffage de **A** en absence d'air. La réaction exothermique de **D** avec de l'eau donne une solution incolore. Si cette solution est laissée dans un récipient ouvert, un solide blanc **E** précipite et il ne reste que de l'eau. Lors de l'exposition prolongée à l'air à température ambiante, le solide **D** est également transformé en **E**. Cependant, en chauffant **D** dans l'air à 500 °C, une substance différente, **F**, se forme. Elle est très peu soluble dans l'eau, et on obtient une masse égale à 85,8 % de la masse obtenue pour **E** lorsqu'il se forme à partir de la même quantité de **D**. **F** donne une couleur brune en réagissant avec une solution acide de KI.

E peut être retransformé en **D**, mais un chauffage au-delà de 1400 °C est requis pour cette étape. La réaction entre **B** et **D** dans l'eau donne le précipité **C** et est accompagnée d'une odeur caractéristique.

a) Donnez les formules des substances **A – F**

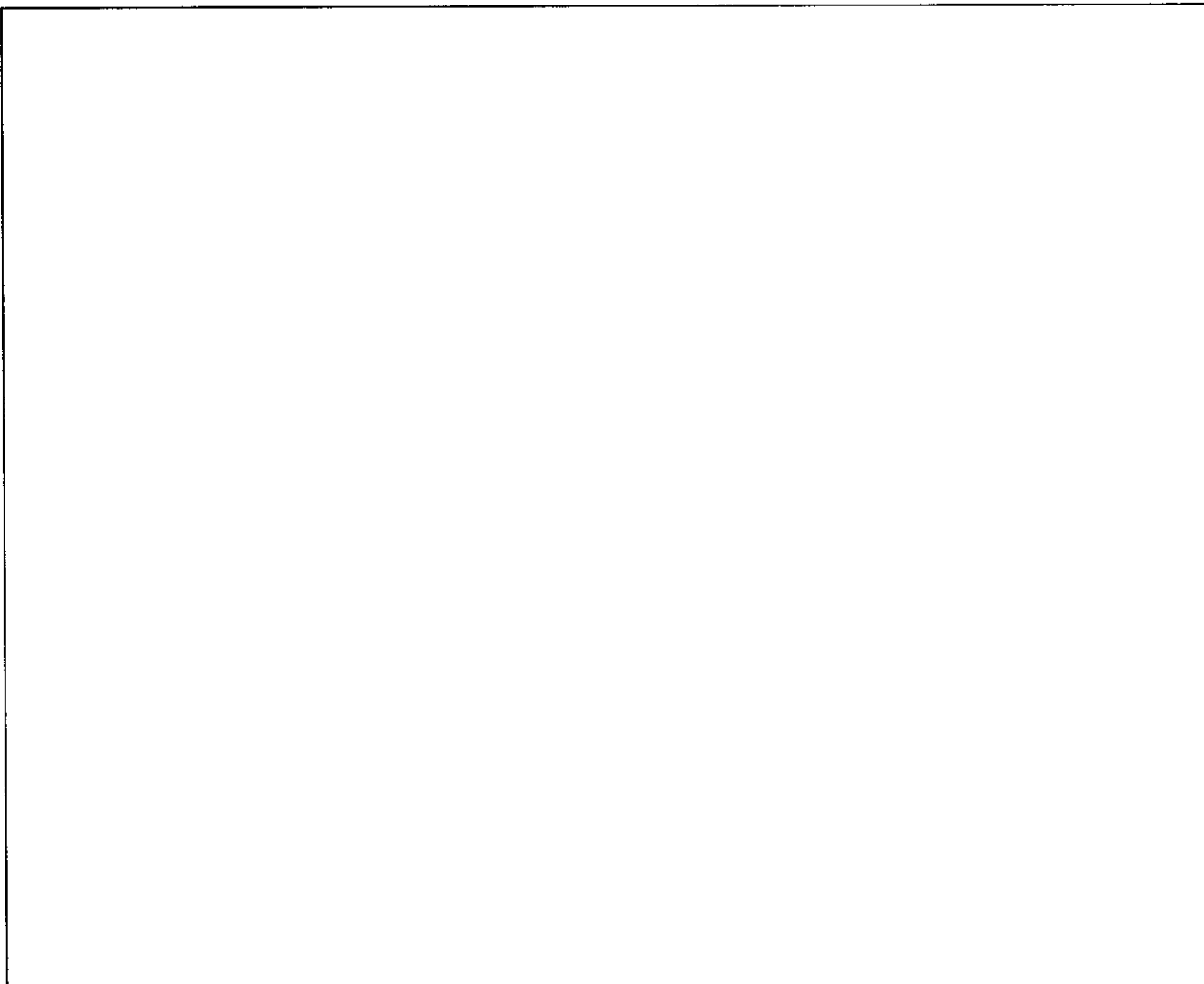
A	B	C
D	E	F

b) Ecrivez les équations équilibrées pour toutes les réactions mentionnées.
(L'équation pour la décomposition thermique de **B** n'est pas requise.)

Equations :

Nom:

Code: BEL-



Problème 6**7% du total**

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

Un précipité verdâtre et filamenteux peut être observé lorsque du chlore gazeux est mis à buller dans de l'eau proche de son point de solidification. Des précipités similaires se forment avec d'autres gaz tels que le méthane et les gaz nobles. Ces composés sont intéressants car d'importantes quantités de tels hydrates de méthane sont supposés exister dans la nature (en quantité comparable avec les autres dépôts naturels de gaz).

Ces précipités ont tous une structure commune. Les molécules d'eau, qui se trouvent à une température juste au-dessus de leur température de solidification, établissent des liaisons hydrogène et forment ainsi une structure bien définie. Les molécules de gaz stabilisent cette structure en remplissant de préférence les cavités les plus grandes de la structure de l'eau, ce qui permet de former des clathrates.

Les cristaux de clathrates de chlore et de méthane présentent la même structure. Ils sont constitués de dodécaèdres formés à partir de 20 molécules d'eau. La maille élémentaire du cristal peut être considérée comme un arrangement cubique centré formé à partir de ces dodécaèdres qui sont presque des objets sphériques. Les dodécaèdres sont connectés grâce à des molécules d'eau additionnelles situées sur les faces de la maille élémentaire. Sur chaque face de la maille élémentaire se trouvent deux molécules d'eau. Le paramètre de la maille élémentaire vaut 1,182 nm.

Cette structure présente deux types de cavités. Le premier type de cavité est l'espace intérieur des dodécaèdres (**A**). Il est bien plus petit que le second type de cavités (**B**), qui sont au nombre de 6 par maille élémentaire.

a) Combien de cavités de type **A** y a-t-il dans une maille élémentaire ?

b) Combien de molécules y a-t-il dans une maille élémentaire ?

c) Si toutes les cavités contiennent une molécule intersticielle, que vaut le rapport du nombre de molécules d'eau par le nombre de molécules intersticielles ?

d) L'hydrate de méthane se forme suivant la structure décrite au point c) à une température comprise entre 0 et 10 °C. Que vaut la densité du clathrate ?

Nom:

Code: BEL-

Densité :

e) La densité de l'hydrate de chlore est $1,26 \text{ g.cm}^{-3}$. Que vaut le rapport du nombre de molécules d'eau par le nombre de molécules intersticielles dans le cristal ?

Rapport :

Quel type de cavité est le plus vraisemblablement rempli dans un cristal parfait d'hydrate de chlore. Cochez une ou plusieurs cases.

Une partie des A Une partie des B Toutes les A Toutes les B

Les rayons covalents représentent les distances entre atomes lorsque ceux-ci sont impliqués dans des liaisons covalentes. Les rayons de Van der Waals représentent la taille des atomes lorsque ceux-ci ne sont pas impliqués dans des liaisons covalentes (modélisés par des sphères dures).

Atome	Rayon covalent (pm)	Rayon de Van der Waals (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Nom:

Code: BEL-

- f) A partir des rayons covalents et de Van der Waals, estimez les valeurs limites inférieure et supérieure des rayons moyens des cavités lorsque cela est possible. Détaillez votre raisonnement.

$< r(A) <$	$< r(B)$
------------	----------

Considérons les processus suivants :



- g) Quels sont les signes des grandeurs molaires suivantes relatives aux réactions ci-dessus, dans le sens indiqué et à 4 °C ? Répondez en écrivant -, 0 ou +.

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

Problème 7**8% du total**

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

L'ion dithionate ($S_2O_6^{2-}$) est un ion inorganique relativement inerte. Il peut être préparé en faisant barboter en continu du dioxyde de soufre dans de l'eau glaciale à laquelle on ajoute du dioxyde de manganèse par petites portions. Dans ces conditions, il se forme des ions sulfate et dithionate.

a) Écrivez les équations pondérées des deux réactions.

Une fois la réaction terminée, du $Ba(OH)_2$ est ajouté au mélange réactionnel jusqu'à précipitation complète des ions sulfate. Cette étape est suivie d'une addition de Na_2CO_3 .

b) Écrivez l'équation pondérée de la réaction qui se produit lors de l'addition de Na_2CO_3 .

Le dithionate est ensuite cristallisé en évaporant une partie du solvant. Les cristaux ainsi préparés se dissolvent facilement dans l'eau et ne donnent pas de précipité dans une solution de $BaCl_2$. Lorsque le solide est chauffé et maintenu à $130\text{ }^\circ\text{C}$, une perte de masse de 14,88 % est observée. La poudre blanche résultante est soluble dans l'eau et ne donne pas de précipité dans une solution de $BaCl_2$. Lorsqu'un autre échantillon des cristaux de départ est maintenu à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant quelques heures, on observe une perte de masse de 41,34 %. La poudre blanche obtenue est soluble dans l'eau et donne un précipité dans une solution de $BaCl_2$.

c) Donnez la composition des cristaux préparés et écrivez les équations pondérées des deux processus qui se produisent lors du chauffage

Formule:

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

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

Nom:

Code: BEL-

Dans des expériences similaires, le chlore, l'ion bromate, le peroxyde d'hydrogène et l'ion chromate ont été utilisés comme oxydants à 75 °C. Les lois de vitesse pour ces processus sont analogues à celle qui est observée pour le brome. Les valeurs obtenues sont $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), et $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), les unités des constantes de vitesse étant les mêmes.

Des expériences ont également été effectuées avec des solutions acides d'ions dithionate sans aucun oxydant. Le suivi par spectrophotométrie UV montre l'apparition lente d'une nouvelle bande d'absorption autour de 275 nm. Bien que l'ion hydrogénosulfate soit un produit détectable de la réaction, il n'absorbe pas la lumière au-delà de 200 nm.

- f) Donnez la formule de la principale espèce responsable de la nouvelle bande d'absorption et écrivez l'équation ajustée de la réaction qui a lieu en l'absence d'oxydant.

Espèce:

Réaction:

Un suivi cinétique de l'absorbance a été effectué à 275 nm avec les concentrations initiales suivantes : $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ à la température de 75 °C. Une cinétique de pseudo ordre 1 avec un temps de demi-réaction de 10 heures 45 minutes est observé.

- g) Calculez la constante de vitesse de la réaction.

k :

Proposez une équation pondérée de l'étape déterminante de vitesse des réactions en présence d'un oxydant

Étape déterminante de vitesse :

Lors d'une même expérience, réalisée à 75°C, dans laquelle l'ion periodate (présent en solution aqueuse sous la forme H_4IO_6^-) est utilisé comme oxydant de l'ion dithionate, deux courbes cinétiques (reprise dans le graphique de la page suivante) sont obtenues à deux longueurs d'onde différentes.

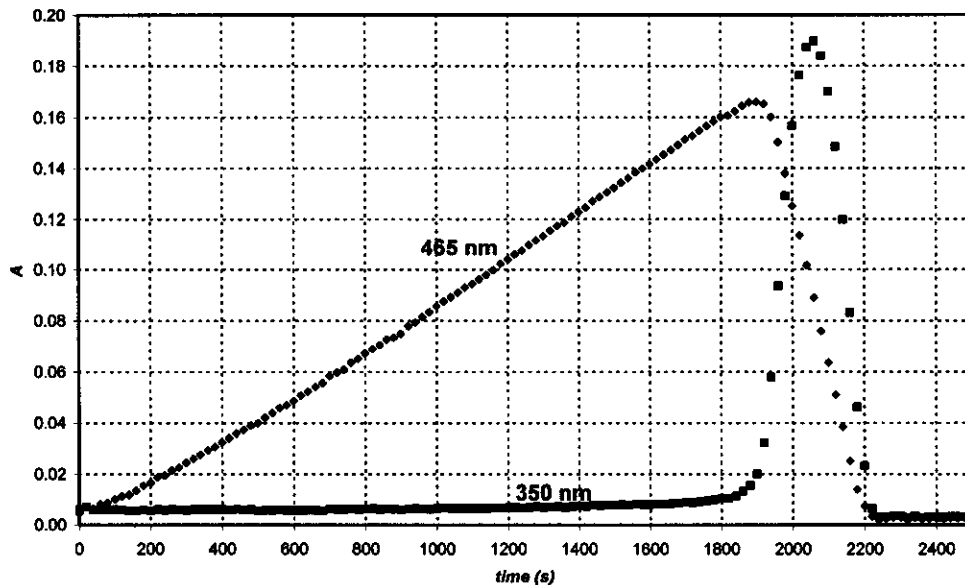
Les concentrations initiales étaient :

$[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Nom:

Code: BEL-

À 465 nm, seul I_2 absorbe et son coefficient d'absorption molaire est $715 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. À 350 nm, seul I_3^- absorbe et son coefficient d'absorption molaire est $11000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La longueur du chemin optique était $0,874 \text{ cm}$.



- h) Écrivez les équations pondérées des réactions qui ont lieu respectivement lors de l'augmentation de l'absorbance à 465 nm et de la diminution de l'absorbance à 465 nm.

Augmentation:

Diminution:

Calculez l'instant pour lequel la courbe d'absorbance à 465 nm atteint un maximum.

t_{\max} :

Estimez le rapport attendu entre les pentes des régions d'augmentation et de diminution de l'absorbance à 465 nm.

Rapport des pentes:

Problème 8

7 % du total

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

M^{lle} Z était une brillante étudiante dont le projet de recherche consistait à évaluer la complexation de tous les ions lanthanide(III) avec de nouveaux ligands complexant. Un jour, elle suivit, avec un spectromètre, l'absorption UV-visible du Ce(III) et d'un ligand particulièrement peu efficace pour le complexer. Elle remarqua à l'issue des 12 heures d'expérience que de petites bulles s'étaient formées dans la cellule fermée. Peu après, elle se rendit compte que la présence du ligand n'était pas nécessaire pour observer la formation de bulles et poursuivit ses expériences sur une solution acidifiée de CeCl₃. Aucune bulle ne se forma lorsqu'elle plaça simplement la solution dans le spectromètre sans le mettre en marche. Mlle Z utilisa ensuite un flacon en quartz dans lequel elle plongea une électrode sélective pour les ions chlorure et duquel elle pouvait également prélever régulièrement des échantillons destinés à des mesures spectrophotométriques. Elle calibra l'électrode sélective pour les ions chlorure en employant deux solutions de NaCl distinctes, et obtint les résultats suivants :

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Donnez une formule permettant de calculer la concentration en ions chlorure d'un échantillon inconnu, à partir d'une mesure du potentiel d'électrode (E).

$[\text{Cl}^-] =$

Mlle Z détermina également le coefficient d'extinction molaire du Ce³⁺ ($\epsilon = 35,2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) à 295 nm et, par précaution, celui du Ce⁴⁺ ($\epsilon = 3967 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

- b) Donnez une formule pour calculer la concentration en Ce³⁺ à partir de la valeur de l'absorbance à 295 nm (A) mesurée dans une solution contenant CeCl₃ (longueur du trajet optique de la cellule : 1,000 cm).

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

Mlle Z prépara une solution qui contenait CeCl₃ à 0,0100 mol.L⁻¹ et HCl à 0,1050 mol.L⁻¹, et commença son expérience en allumant une lampe à paroi en quartz. HCl n'absorbe pas à 295 nm.

Nom:

Code: BEL-

c) Quelles sont les valeurs initiales attendues de l'absorbance et du potentiel mesuré ?

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

$E =$

Avant l'expérience quantitative, Mlle Z transféra le gaz formé dans une solution de méthylorange (indicateur acido-basique et redox) précautionneusement neutralisée. Bien qu'elle ait repéré un bullage dans la solution, la coloration ne fut pas modifiée et ne s'altéra pas même après un jour.

d) Donnez la formule de deux gaz, contenant les éléments présents dans l'échantillon irradié, dont la formation est exclue par les résultats de cette expérience.

Au cours de son expérience quantitative, elle enregistra les valeurs de l'absorbance et du potentiel d'électrode de façon régulière. L'incertitude sur les mesures spectrophotométriques est ± 0.002 et la précision des mesures de potentiel est de ± 0.3 mV.

time (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
E (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

e) Évaluez la vitesse d'évolution des concentrations en Ce^{3+} , Cl^- et H^+ .

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

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

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

Le jour suivant, Mlle Z mit en œuvre un rayon intense de lumière monochromatique (254 nm) d'une intensité de 0,0500 W. Elle permit à la lumière de traverser un photoréacteur en quartz de 5 cm de long, rempli par la même solution acide de CeCl_3 qu'elle avait déjà utilisée auparavant. Elle mesura le coefficient d'absorption molaire du Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) à 254 nm.

Nom:

Code: BEL-

f) Quel est le pourcentage de lumière absorbé dans ce montage expérimental ?

Le matériel dont elle disposait lui permit d'abord de faire passer le gaz à travers un tube asséchant, qui permit d'éliminer toute trace de vapeur d'eau, puis de le transférer dans une cavité close dont le volume était de 68 mL. La cavité était munie d'un manomètre de haute précision et d'un système d'allumage. Dans un premier temps, elle remplit la cavité avec de l'argon sec pour atteindre une pression de 102165 Pa, puis elle alluma la lampe. En 18h00, la pression atteint 114075 Pa. La température du montage était de 22,0 °C.

g) Évaluez la quantité de gaz recueillie dans la cavité.

n_{gaz} :

A ce moment, Mlle Z éteignit la lampe et appuya sur le bouton d'allumage. Une fois que la température de la cavité fut revenue à la température initiale, la pression finale était de 104740 Pa.

Proposez une (des) formule(s) pour le (les) gaz formé(s) et recueilli(s), et donnez l'équation équilibrée de la réaction chimique qui se déroule sous irradiation.

Gaz :

Réaction:

h) Quelle serait la pression finale après allumage si la cavité avait été remplie durant les 24 h précédant l'allumage ?

$p =$

Nom:

Code: BEL-

- i) Évaluez le rendement quantique pour la formation du produit dans la solution contenant le Ce(III).

Rendement quantique :

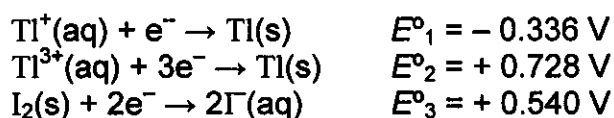
Problème 9

6 % du total

9a	9b	9c	9d	Problème 9
12	21	15	9	57

Le thallium peut se trouver sous deux formes d'oxydation différentes : Tl^+ et Tl^{3+} . Les ions iodure peuvent participer à la formation d'ions triiodure (I_3^-) en solution aqueuse.

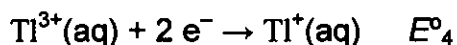
On donne les potentiels redox standards relatifs à quelques réactions importantes :



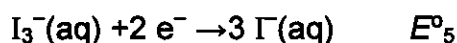
Pour la réaction $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$, la constante d'équilibre est $K_1 = 0,459$.

Tout au long du problème, on prendra $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Calculez le potentiel redox pour les réactions suivantes :



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Donnez les formules empiriques de tous les composés neutres théoriquement possibles qui contiennent un ion thallium et un certain nombre d'ion(s) iodure et/ou d'ions triiodure comme anion(s).

Nom:

Code: BEL-

- d) Quelle est la formule empirique de ce composé ? Détaillez vos calculs. Ecrivez l'équation équilibrée de sa formation.

Formule :

Équation :