# 10e Internationale Chemieolympiade, Torun 1978, Polen

## Theorie

### Opgave 1

1. een chroomerts dat geen water bevat bestaat uit Fe(CrO2)2, Mg(CrO2)2, MgCO3 en CaSiO3.
2. Bij analyse blijkt dat het erts 45,6 % Cr2O3 , 7,98 % Fe2O3, en 16,12 % MgO.
3. Bij behandeling met gec. zoutzuur reageren de chroomverbindingen in het erts niet met het zuur.
4. Na afloop van de reactie wordt het erts grondig gewassen met water (tot reactie met Cl− negatief is) en het vaste residu wordt gedroogd tot constante massa.

##### Vragen

1. Geef stoichiometrische en ionenvergelijkingen voor de reacties die plaats vinden als het erts behandeld wordt met zoutzuur als in c.
2. Bereken:
* het gehalte in massa-% van de verbindingen in het erts
* de hoeveelheden van de verbindingen in het erts in mol per kg.
1. Bereken de hoeveelheid Cr2O3 in massa-% in het gedroogde residu verkregen bij d.
2. Een glazen buis wordt gevuld met voldoende CaO-korrels. De totale massa van de gevulde buis is 412,02 g. Een gas dat bij de reactie in c. gevormd wordt, wordt gedroogd en dan door de glazen buis geleid. Bereken de massa van de gevulde glazen buis na doorleiden van het gas.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cr = 52,01 | Fe = 55,85 | Mg = 24,32 | Ca = 40,08 | Si = 28,09 | C = 12,01 | O = 16,00 |

### Opgave 2

Een onderzocht watermonster heeft een tijdelijke hardheid van 10 °D en een blijvende hardheid van 10 °D. De hardheid van water wordt alleen veroorzaakt door de kationen Fe2+ en Ca2+.

Er staat 10,00 dm3 van dit water tot je beschikking. In de volgende werkwijze neem je daarvan 100,00 cm3. Het water wordt geoxideerd met een H2O2-oplossing en met ammonia ontstaat een neerslag. Een bruin neerslag wordt gedroogd en na voldoende verhitten wordt 0,01432 g van een watervrij product verkregen.

##### Vragen

1. Bereken de molverhouding Fe2+ / Ca2+ in het onderzochte water.
2. Bij een ander experiment wordt weer 10,00 dm3 gebruikt. Eerst wordt de tijdelijke hardheid, veroorzaakt door Ca2+-ionen, verwijderd en dan de blijvende hardheid, veroorzaakt door Fe2+, door toevoeging van Na3PO4. Bereken de massa van het neerslag (in zijn watervrije vorm) onder aanname dat slechts de helft van Fe2+ is geoxideerd tot Fe3+ in 10,00 dm3 van het geanalyseerde water. De berekening moet met een nauwkeurigheid van eenhonderdste gemaakt worden. Geef de molverhouding in gehele getallen.

1°D (hardheid) = 10 mg CaO/dm3 water.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ca = 40,08 | Fe = 55,85 | C = 12,01 | H = 1,01 | P = 31,00 | ) = 16,00 |

### Opgave 3

Verchromen gebeurt meestal door elektrolyse in een chroomzuuroplossing. Het te verchromen voorwerp vormt de kathode. De anode is een legering die onder de gegeven omstandigheden inert is, d.w.z. dat ze niet chemisch of elektrochemisch reageert.

Een elektrolysecel wordt gevuld met 100,0 dm3 van een oplossing in water met 0,230 kg chroomzuuranhydride per dm3 oplossing.

Bij de elektrolyse wordt een stroom van 1500 A gebruikt, die 10,0 uur door het elektrolyt gaat. Na elektrolyse is de massa van de kathode met 0,679 kg toegenomen.

Verhouding gasvolume  = 1,603 waarin *V*C = het volume van de gassen die aan de kathode ontstaan en *V*A = het volume van de gassen aan de anode. Beide volumes werden onder dezelfde omstandigheden gemeten.

##### Vragen

1. Welk deel van de totale lading (in %) werd gebruikt voor het neerslaan van 0,679 kg chroom?
2. Bereken
3. de volumeverhouding van beide gassen (bij STP) die als nevenproducten gevormd worden aan kathode en anode.
4. het stroomrendement van de corresponderende reacties die gescheiden plaatsvinden aan kathode en anode als de gassen vrijkomen.

Als je enige wanverhouding vindt tussen berekende en in de opgave verstrekte gegevens, probeer dan uit te leggen welk proces in de elektrolysecel zou kunnen plaatsvinden dat tot nu toe niet in overweging genomen is.

Geef de corresponderende totaalvergelijking voor de reacties aan de elektroden en corrigeer je eerdere berekeningen indien mogelijk.

### Opgave 4

Een vat met een volume van 5,0 dm3 wordt bij 300 K en normale druk gevuld met ethaan en afgesloten. Het vat met het gas wordt dan verhit en de druk erin wordt gemeten bij verschillende temperaturen. De volgende gegevens zijn gevonden.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *T* (K) | gemeten druk *p* (kPa) | berekende druk *p’* (kPa) |
| 300 | 101,325 |  |
| 500 | 169,820 |  |
| 800 | 276,111 |  |
| 1000 | 500,748 |  |

Vragen

1. Bereken de ethaandruk *p*’, in het vat volgens de ideale gasvergelijking en vul de waarden in de derde kolom in. (*R* = 8,314 J mol−1 K−1)
2. Verklaar het verschil tussen de theoretische waarden *p*’ en de waarden *p* uit het experiment.
3. Geef de reactievergelijking van de reactie die waarschijnlijk bij hogere temperatuur plaatsvindt.
4. Bereken de waarde van de omzettingsgraad  van ethaan en die voor de evenwichtsconstante *Kp* van de reactie die bij een temperatuur van 800 tot 100 K plaatsvindt.
5. De verhouding van de evenwichtsconstanten *Kp* bij twee verschillende temperaturen is volgens de vergelijking van van ’t Hoff gelijk aan

 (ln = 2,303 log)

Bereken de gemiddelde waarde  voor de reactiewarmte in het temperatuurgebied 800 − 100 K.

1. Welke invloed heeft een verhoging van temperatuur en druk op de omzettingsgraad van ethaan?

### Opgave 5

Een zekere vloeibare organische verbinding **X** (aanwezig in koolteer) met een massa van 1,06 g geeft bij verbranding 0,90 g water en 3,52 g koolstofdioxide. De damp ervan heeft een 3,79 × zo grote dichtheid als stikstof.

Verbinding **X** wordt geoxideerd door een heet CrO3/H2SO4-mengsel. Uit het reactiemengsel wordt een kleurloze kristallijnen stof **A** geïsoleerd. Deze is oplosbaar in een oplossing van NaOH of NaHCO3 in water.

Bij verhitting verliest verbinding **A** water en wordt omgezet in verbinding **B**. Condensatie van verbinding **B** met fenol in aanwezigheid van H2SO4 of ZnCl2 geeft stof **Y** die zeer vaak als zuur-base indicator wordt gebruikt.

Zowel verbinding **A** als verbinding **B** geeft bij verhitten met overmaat 1-butanol (enkele druppels gec. H2SO4-oplossing worden toegevoegd) dezelfde vloeibare verbinding **C**.

Als je aanneemt dat een koolstofatoom de neiging toont om vier bindingen te vormen in organische verbindingen, dan is het formeel mogelijk om twee verschillende formules voor verbinding **X** te geven. De zo gegeven formules komen echter niet overeen met de chemische structuur van molecuul **X** omdat tot op de dag van vandaag niemand erin is geslaagd de twee hypothetische isomeren te bereiden.

Haayman en Witbaut voerden in 1941 een ozonisatie uit van verbinding **X** in een CHCl3-oplossing. Na hydrolyse van de ozonides trof men in de waterlaag drie verschillende organische verbindingen in de molverhouding **D** : **E** : **F** = 3 : 2 : 1. Slechts twee ervan vormden bij een milde oxidatie nieuwe verbindingen **G** en **H**, de derde bleef onveranderd onder deze omstandigheden, maar bij gebruik van sterkere oxidatoren zoals H2O2 verkrijgt men een heel bekende vloeibare verbinding **I** met een karakteristieke scherpe geur.

Een monster van een zuivere watervrije verbinding **G** wordt opgelost in een 1 M oplossing van H2SO4 in water en deze oplossing wordt getitreerd met een volumetrische 0,05 M KMnO4-oplossing. Voor 0,288 g stof **G** is 25,6 cm3 KMnO4-oplossing nodig.

##### Vragen

1. Geef de molecuulformule van verbinding **X**.
2. Geef, gebruik makend van de informatie en gegevens in deze opgave, de reactievergelijkingen van de vorming van de producten **A**, **B** en **C**.
3. Geef de naam van verbinding **Y** en geef de reactievergelijking van zijn synthese. Geef de structuurformule en kleur ervan in zowel zuur als basisch milieu.
4. Geef twee formele structuurformules van verbinding **X** alsmede een juistere formule volgens de laatste bevindingen.
5. Geef de reactievergelijking van de ozonolyse van verbinding **X** waarmee het feit kan worden verklaard dat verbindingen **D**, **E** en **F** na hydrolyse van de ozonides in de waterlaag aanwezig zijn in de molverhouding 3 : 2 : 1.
6. Geef de reactievergelijkingen van de vorming van verbindingen **G**, **H** en **I**.
7. Geef zowel de eerder gebruikte formele structuurformule en de juistere moderne structuurformule van een andere vloeibare organische verbinding, wetende dat de verbinding ook aanwezig is in koolteer en dat het een derivaat is van verbinding **X**. Welke naam van een bekend chemicus is in de geschiedenis verbonden met de formule van deze basisverbinding? Welke producten worden er bij zijn ozonolyse gevormd?
8. Schrijf de namen van de stoffen **X**, **Y** en **A** − **I** onder de overeenkomstige verbindingen in de vergelijkingen.

##### Opmerking:

Gebruik bij je berekening:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| C = 12 g mol−1 | O = 16 | H = 1 | KMnO4 = 158 |

## Uitwerkingen theorie

### Opgave 1

1. MgCO3 + 2 H+ → Mg2+ + CO2 + H2O

CaSiO3 + 2 H+ → Ca2+ + SiO2 + H2O

1. De totale hoeveelheid ijzer is aanwezig in de vorm Fe(CrO2)2.

Dus : Fe2O3  2 Fe(CrO2)2

*M*r(Fe2O3) = 159,70 % Fe2O3 = 7,98

*M*r(Fe(CrO2)2) = 223,87 % Fe(CrO2)2 = × 7,98 = 22,37

Het verschil tussen de totale hoeveelheid Cr2O3 en die, aanwezig in Fe(CrO2)2, komt overeen met de hoeveelheid Cr2O3 dat in de vorm Mg(CrO2)2 aanwezig is.

% Cr2O3 in Mg(CrO2)2:

Fe(CrO2)2 Cr2O3

*M*r: 223,87 152,02

% Cr2O3 =  × 22,37 = 15,19

% Cr2O3 in 45,5 − 15,19 = 30,41

Gehalte Mg(CrO2)2: Cr2O3  Mg(CrO2)2

*M*r: 152,02 192,34

% Mg(CrO2)2 =  × 30,41 = 38,47

Het verschil tussen de totale hoeveelheid MgO in het erts en die, aanwezig in Mg(CrO2)2, komt overeen met de hoeveelheid die in de vorm MgCO3 aanwezig is. Het percentage MgO en MgCO3 kan analoog aan boven gegeven methode berekend worden:

Mg(CrO2)2  MgO

*M*r: 192,34 40,32

% MgO =  × 38,47 = 8,06

MgO  MgCO3

*M*r: 40,32 84,32

% MgCO3 =  × 8,06 = 16,86

Het gehalte aan CaSiO3 is het complement van 100 %.

% CaSiO3 = 100 − (22,37 + 38,47 + 16,86) = 22,30

Een kilogram van het erts bevat:

223,7 g Fe(CrO2)2  1 mol

384,7 g Mg(CrO2)2  2 mol

168,6 g MgCO3  2 mol

223,0 g CaSiO3  2 mol

1. Ter vereenvoudiging van het probleem nemen we aan dat zoutzuur reageert met 1 kg erts, dus met 168,6 g MgCO3 en met CaO dat zit in 223,0 g CaSiO3, dus met 107,65 g CaO.

276,25 g erts (168,6 g + 107,65 g) reageert er dus, terwijl er 723,75 g overblijft.

Een kilogram erts bevat 456 g Cr2O3 (45,6 %) en dezelfde hoeveelheid blijft achter in het niet-gereageerde deel:

% Cr2O3 =  × 100 = 63,0 %

1. De massa van de vulling in de buis neemt toe met de massa CO2 die bij de ontleding van MgCO3 met zoutzuur ontstaat. Uit 168,6 g MgCO3 wordt 87,98 g CO2 gevormd en dus is de massa van de buis na reactie 500 g.

### Opgave 2

1. Watervrij product: Fe2O3

*m*(Fe2O3) = 0,01432 g uit 100 cm3 water, dus 1,432 g uit 10 dm3

1 mol Fe2O3  2 mol FeO

*n*(Fe2O3) =  ≈ 0,009 mol

*m*(FeO) = *n⋅M* = 2 × 0,009 mol × 71,85 g mol−1 ≈ 1,293 g

1° hardheid  10 mg CaO/dm3 water

1° hardheid   × 10 mg = 12,81 mg FeO/dm3 water

 ≈ 10° hardheid.

Omdat het water een totale hardheid van 20° heeft en 10° afkomstig is van FeO wordt de rest veroorzaakt door CaO. Dit komt overeen met 1 g CaO in 10 dm3 water.

molverhouding: *n*(FeO) : *n*(CaO) =  :  =  :  = 1 : 1

1. 10,00 dm3 water bevat een hoeveelheid ijzer die overeenkomt met 1,293 g FeO. 50% ijzer (0,6445 g FeO) wordt geoxideerd tot Fe(III), er wordt dus tegelijkertijd Fe3(PO4)2 en FePO4 gevormd.

3 mol FeO  1 mol Fe3(PO4)2

215,55 g  357,55 g

0,6445 g  1,0699 g Fe3(PO4)2

1 mol FeO  1 mol FePO4

71,85 g  150,85 g

0,6445 g  1,3542 g FePO4

Massa van het neerslag: 1,0699 g + 1,3542 g = 2,4241 g

### Opgave 3

1. In totaal is er door het elektrolyt een elektrische lading gegaan:

 = 559,6 F

reactie aan de kathode: CrO42− + 8 H+ + 6 e− → Cr + 4 H2O

neergeslagen:  = 13,06 mol chroom

Hiervoor is een lading nodig van 78,36 F.

Stroomrendement:  × 100 = 14,0 %

1. De eenvoudigste veronderstelling: tegelijkertijd wordt aan de kathode alleen waterstof gevormd en aan de anode alleen zuurstof. Onder deze aanname zijn de gevormde hoeveelheden zuurstof en waterstof:

*n*(O2) =  = 139,9 mol

*n*(H2) =  = 240,63 mol

De molverhouding is:

 = 1,720

Deze waarde is verschillend van die in de opdracht. Dus, naast de vermelde reacties, vinden er ook andere elektrodeprocessen plaats. Het stroomrendement kan berekend worden uit de volumeverhouding van de gevormde gassen, zonder rekening te houden met de aard van deze processen.

balans van de processen;

het hoofdproces: CrO3 → Cr + 3/2 O2 (6F)

 kathode anode  = 14,0 %

nevenproces (elektrolyse van water): 2 H2O → 2 H2 + O2

 kathode anode  = ?

De hoeveelheid waterstof aan de kathode gevormd is: *n*(H2) = 

De hoeveelheid zuurstof aan de anode gevormd is: *n*(O2) = 

Volgens de gegevens:

 = 1,603

Dit levert  = 0,565 (56,5%)

De ontstane volumes waterstof en zuurstof:

*n*(H2) =  = 158,1 mol

*V*(H2) = 22,41 dm3 mol−1 × 158,1 mol = 3543 dm3

*n*(O2) =  = 98,6 mol

*V*(O2) = 22,41 dm3 mol−1 × 98,6 mol = 2210 dm3

Het stroomrendement voor vorming waterstof is 56,5%, het rendement voor zuurstof 70,5%.

29,5 % van de elektrische lading geeft geen duidelijk resultaat. Er vindt dus blijkbaar een cyclisch proces plaats in de elektrolysecel dat het gevolg heeft dat het anion CrO42− onvolledig gereduceerd wordt. Een van de reacties die het stroomrendement vermindert is:

CrO42− + 8 H+ + 3 e−  Cr3+ + 4 H2O

### Opgave 4

1. De volledige tabel bevat de volgende gegevens;

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *T* (K) | *p* (kPa) | *p’* (kPa) |
| 300 | 101,325 | 101,325 |
| 500 | 169,820 | 168,706 |
| 800 | 276,111 | 269,930 |
| 1000 | 500,748 | 337,412 |

1. Bij hogere temperaturen zijn de gemeten *p-*waarden groter dan deberekende (*p*’). Het aantal moleculen in het systeem neemt dus toe. Er treedt dus blijkbaar thermische ontleding van ethaan op.
2. Alkanen leveren bij thermische ontleding alkenen en waterstof:

C2H6 →← C2H4 + H2

1. De vergelijking van Clapeyron voor stoffen die thermisch ontleden in twee andere gasvormige stoffen, heeft de vorm;



hierin is  de ontledingsgraad.

Uit 1 mol C2H6 ontstaat  mol C2H4 en  mol H2 en 1 −  mol C2H6 reageert niet.

De totale hoeveelheid stof in het gasmengsel is:



Vergelijken van theoretische en experimentele drukwaarden geeft:







800 =  = 0,023

1000 =  = 0,484

De reactie vindt plaats in de gasfase en dus wordt de evenwichtsconstante berekend volgens:



*p*(C2H4) = *p*(H2) = *p’*⋅  *p*(C2H6) = *p’*⋅ (1 −



*T* = 800 K:  = 0,146 kPa

*T* = 1000 K:  = 153,18 kPa

1. Volgens de vergelijking van Van ’t Hoff:

. Substitutie van de bekende waarden geeft:

**= 231,36 kJ mol−1

1. Omdat de reactie endotherm is en in de loop van de reactie het aantal deeltjes toegenomen is zal in overeenstemming met het principe van Le Chatelier-Brown het evenwicht naar rechts verschuiven bij temperatuurverhoging, daarentegen verschuift het evenwicht naar links bij drukverhoging.
2. Als de juiste waarde *H*1 is en de berekende is *H*2 dan kan de relatieve fout worden berekend volgens:

× 100 (%)

### Opgave 5

1. De empirische formule van verbinding X kan berekend worden uit de samenstelling van de verbrandingsproducten van deze verbinding:

*n*(H2O) =  = 0,05 mol ⇒ *n*(H) = 0,1 mol ⇒ % H =  ⋅ 100 = 9,4

*n*(CO2) =  = 0,08 mol ⇒ *n*(C) = 0,08 mol ⇒ % C =  ⋅ 100 = 90,6

**X**: CxHy x : y =  = 4 : 5

empirische formule: C4H5

molecuulformule: (C4H5)n

De molaire massa van X wordt als volgt berekend:

*M*(X) = *M*(N2) ⋅  = 28 g mol−1 ⋅ 3,79 = 106 g mol−1

De molecuulformule van de verbinding X is: C8H10

1. De gegeven informatie en de berekende molecuulformule van verbinding X steunt de aanname dat het *o*-xyleen is.



Ftaalzuur (**A**) of zijn anhydride (**B**) geven bij verhitting met overmaat 1-butanol en toevoegen van een bepaalde hoeveelheid mineraal zuur als katalysator de dibutylester van ftaalzuur (**C**):



1. Condensatie van het anhydride van ftaalzuur met fenol in aanwezigheid van H2SO4 of watervrij ZnCl2:



Fenolftaleïen wordt gebruikt als zuur-base-indicator. Deze is kleurloos in zuur milieu en paarsrood in alkalisch milieu.



1. Kékulé’s formules voor *o*-xyleen:



doet veronderstellen dat de verbinding in twee isomere vormen bestaat. Niemand heeft deze twee vormen kunnen isoleren. Nu is bekend dat alle C−C-bindingen in benzeen en zijn derivaten gelijkwaardig zijn. Daarom geeft men de formule van *o*-xyleen als volgt aan:



Deze notatie geeft aan dat de -bindingen gelijkelijk over de hele benzeenring verdeeld zijn. Er zijn dus geen twee isomeren van xyleen.

1. In 1941 leverden Haayman en Witbaut nog meer chemisch bewijs voor de gelijkwaardigheid van de zes C−C-bindingen in de benzeenring. Ze lieten *o*-xyleen reageren met ozon en verkregen daarbij twee verschillende triozonides in de molverhouding 1 : 1. De ozonolyseproducten werden in water ontleed tot drie verschillende stoffen:



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | D | ethaandial, glyoxal |
|  | E | propaandial, methylglyoxal |
|  | F | butaandion, diacetyl |

De producten in het verkregen mengsel (na hydrolyse van de ozoniden) zijn in de molverhouding 3 : 2 : 1. Hieruit blijkt de gelijkwaardigheid van de C−C-bindingen.

1. Van de drie boven verkregen producten **D**, **E** en **F** worden alleen de eerste twee gemakkelijk geoxideerd tot de corresponderende zuren:



Verbinding F vereist sterkere oxidatoren, zoals oplossingen in water van H2O2 en HIO4 etc.



Oxaalzuur wordt als oertiterstof gebruikt bij de bereiding van volumetrische KMnO4-oplossingen:

2 MnO4− + 5 (COOH)2 + 6 H+ → 2 Mn2+ + 10 CO2 + 8 H2O

Experimentele gegevens over de bepaling van verbinding **G** door een titratie met 0,05 M KMnO4-oplossing tonen aan dat **G** oxaalzuur is. Hieruit blijkt de juistheid van je conclusie.

*n*(KMnO4) = *c⋅V* = 0,05 mol L−1 ⋅ 0,0256 L = 0,00128 mol

*n*((COOH)2) = 5/2 × 0,00128 = 0,0032 mol

Dit komt overeen met 0,288 g **G** in overeenstemming met het resultaat in de opdracht.

1. In 1865 poneerde Kékulé een cyclische formule voor benzeen:



Experimenteel bleek echter dat alle koolstof- en waterstofatomen in het benzeenmolecuul equivalent waren. Daarom wordt tegenwoordig om dezelfde redenen als onder 4. gegeven de formule van benzeen geschreven in de vorm:



Ozonolyse van benzeen geeft een triozonide dat na hydrolyse glyoxaal levert:



## Practicum

### Opgave 6

Vier oplossingen in water staan op de labtafel tot je beschikking. Het zijn oplossingen van HCl, NaOH, NH3 en CH3COOH. De concentratie ervan is ongeveer 1 mol L. De concentratie van de HCl-oplossing is de enige die exact bepaald is en bekend is.

Bepaal de concentraties van de andere oplossingen met de volumetrische oplossing van HCl. Je beschikt over een buret, pipet, titratie-erlenmeyers en de indicatoren methyloranje en fenolftaleïen. Voer elke titratie in duplo uit en bereken de gemiddelde waarde voor de concentratie. Een derde titratie is alleen nodig als de resultaten van beide voorgaande titraties meer dan 2 % verschillen.

Nu moet je de volgende thermochemische metingen verrichten van de neutralisatiewarmte die vrijkomt bij reacties tussen de hierboven gegeven zure en basische oplossingen:

1. Pas exact (kwantitatief) 50,0 cm3 zoutzuur af in een bekerglas. Pas in een tweede gelijke bekerglas een zodanig volume NaOH af dat het aantal mol NaOH gelijk is aan dat van HCl in het eerste bekerglas. Meet vervolgens de temperatuur van beide oplossingen tot op 0,2 K nauwkeurig. Gooi de inhoud van de eerste beker snel in de tweede. Gebruik daarbij de thermometer als glasstaaf en roerder. Bepaal de hoogste eindtemperatuur van het mengsel.
2. Verricht analoge metingen met de volgende zuur-baseparen:

HCl − NH3, CH3COOH − NaOH, CH3COOH − NH3.

##### Vragen

1. Welke indicatoren heb je bij de afzonderlijke bepalingen gebruikt? Geef ongeveer de pH-gebieden waarbinnen de vermelde indicatoren van kleur veranderen. Leg je indicatorkeuze uit onder meer aan de hand van ionenvergelijkingen van de reacties karakteristiek voor de zouten die bij neutralisatie gevormd worden. Bereken de concentratie van elke onderzochte oplossing.
2. Geef de algemene calorimetrische vergelijking waarmee de neutralisatiewarmte berekend kan worden. Bereken het warmte-effect van elke onderzochte neutralisatiereactie en geef de waarde ervan per mol gevormd water.

De dichtheden van de oplossingen zijn;

(HCl) = 1,02 g cm−3; (NaOH) = 1,04 g cm−3;(NH3) = 0,99 g cm−3;(CH3COOH) = 1,01 g cm−3.

De soortelijke warmtecapaciteit van alle oplossingen is gelijk aan 4,19 J g−1 K−1, en die van glas en de thermometer mag verwaarloosd worden.

1. Heb je in alle vier gevallen dezelfde resultaten verkregen? Rangschik, als dat niet zo is, de afzonderlijke reactiesystemen naar afnemende reactiewarmte. Welke reacties verklaren boven vermelde verschillen? Geef steeds reactievergelijkingen.
2. Exacte methodes laten zien dat de neutralisatiewarmte bij reactie van een sterk zuur en een sterke base (d.w.z. de reactiewarmte die vrijkomt als 1 mol water gevormd wordt uit H+ en OH−) gelijk is aan 57,57 kJ mol−1. Bereken de relatieve fout in je bepaling.

### uitwerking

1. Bij de titratie van een sterk zuur met een sterke base kan zowel fenolftaleïen als methyloranje gebruikt worden als indicator. Het steile gedeelte van de titratiecurve omvat het hele omslagtraject van beide indicators (pH = 4 − 10).

Bij de titratie van een zwak zuur met een sterke base kan alleen fenolftaleïen gebruikt worden: de neutralisatie begint bij hogere pH-waarden (het omslagtraject van fenolftaleïen ligt in het gebied pH = 8 − 10). Het anion van het zout dat gevormd wordt geeft een basische reactie:

CH3COO− + H2O →← CH3COOH + OH−

Bij titratie van een sterk zuur met een zwakke base of omgekeerd, wordt methyloranje gebruikt (omslagtraject pH = 3 − 4,5). Het gevormde zout vertoont een zure reactie:

NH4+ + H2O →← NH3 + H3O+.

De exacte concentraties van natronloog en ammonia worden bepaald door een titratie met zoutzuur. De exacte concentratie van azijnzuur met natronloog.

1. Bij verwaarlozing van de soortelijke warmtecapaciteiten van glas en thermometer kan de neutralisatiewarmte berekend worden met *H*neutr = (*m*1 + *m*2) ⋅ *c* ⋅ (*T*2 − *T*1)

*m*1 = massa van de 1e oplossing

*m*2 = massa van de 1e oplossing

*c* = soortelijke warmtecapaciteit van de oplossingen

*T*1 = temperatuur van de oplossingen voor mengen

*T*2 = temperatuur van de oplossingen na mengen

Als de temperatuur van de oplossingen voor mengen niet hetzelfde is dan moet de gemiddelde temperatuur genomen worden.

Tenslotte moet je de neutralisatiewarmte berekenen per mol gevormd water.

1. De verkregen resultaten bij de neutralisatie van een sterke base met een zwak zuur of omgekeerd of die van een zwak zuur met een sterke base of omgekeerd zijn lager dan die voor de neutralisatie van een ster zuur met een sterke base. Een deel van de warmte is gebruikt voor de ionisatie van het zwakke elektrolyt: CH3COOH + H2O →← CH3COO− + H3O+ (of die van NH3)

### Opgave 7

Voor de volgende redoxsystemen zijn de standaardelektrodepotentialen gegeven.

|  |  |
| --- | --- |
| 2 S2O32−/S4O62− | *V*°1 = 0,17 V |
| 2 I−/I2 | *V*°2 = 0,535 V |
| 2 SO42−/S2O82− | *V*°3 = 2,05 V |

##### Vragen

1. Rangschik de oxidatoren van de redoxkoppels hierboven naar toenemende oxidatorsterkte (noteer in tabel 1). Rangschik op dezelfde wijze de reductoren van de koppeltjes naar toenemende reductorsterkte.
2. Geef in onderstaande reactievergelijkingen met pijlen de verwachte richting aan waarin de reactie verloopt (tabel 1).

2 I− + S4O62− →← I2 + 2 S2O32−

2 I− + S2O82− →← I2 + 2 SO42−

2 S2O32− + S2O82− →← S4O62− + 2 SO42−

1. Is het mogelijk onder aanname dat oplossingen van dezelfde concentratie worden gebruikt om zonder experiment aan te geven welke van de gegeven reacties sneller en welke langzamer verlopen?
2. Verricht de volgende drie kwalitatieve experimenten om je hypothese onder 3. te toetsen:

experiment 1

Breng 20,0 cm3 0,10 M Na2S2O3-oplossing in een erlenmeyer en voeg onder flink roeren 1,0 cm3 0,10 M joodoplossing toe.

experiment 2

Breng 20,0 cm3 0,10 M (NH4)2S2O8-oplossing in een erlenmeyer en voeg onder flink roeren 4,0 cm3 0,10 M kaliumjodide-oplossing toe.

experiment 3

Breng 20,0 cm3 0,10 M (NH4)2S2O8-oplossing in een erlenmeyer en voeg onder flink roeren 2,0 cm3 0,10 M natriumthiosulfaatoplossing toe.

Omdat zowel reactanten als producten kleurloos zijn, kan het verloop van de reactie indirect gevolgd worden. Voeg daartoe aan de oplossing na 1−2 minuten twee of drie druppels 0,10 M joodoplossing toe. Als het resultaat van je experiment verrassend is, voer dan experiment 3 opnieuw uit maar laat de oplossingen van Na2S2O3 en (NH4)2S2O8 gedurende 10 minuten reageren.

Rangschik de reacties van experiment 1 − 3 (in tabel 3) naar toenemende reactiesnelheid en beantwoord dan de vraag of het mogelijk is op basis van bekende waarden van de standaardelektrodepotentialen tenminste kwalitatief een schatting te maken van de reactiesnelheid van een reactiemengsel met twee paar redoxkoppels.

Conclusies uit bovenstaande experimenten maken het mogelijk de invloed van de concentratie van elk van de uitgangsstoffen op de reactiesnelheid tussen I− en S2O82− te onderzoeken. Voer experiment 4 uit volgens onderstaande instructies;

Experiment 4

1. Meet achtereenvolgens in een 250 mL erlenmeyer 25,0 mL 0,20 M kaliumjodide-oplossing, 10,0 mL 0,01 M natriumthiosulfaatoplossing en 5,0 mL stijfsel af en roer de inhoud van de erlenmeyer.
2. Meet 25,0 mL 0,20 M (NH4)2S2O8-oplossing af in een 100 mL bekerglas. Gooi de inhoud van het bekerglas snel bij de erlenmeyer, start de stopwatch en roer de inhoud van de erlenmeyer. Meet de tijd tot blauwkleuring van de oplossing.

Voer op analoge wijze experiment 4 drie keer uit met de hieronder gegeven volumes 0,20 M kaliumjodideoplossing, terwijl de volumes van de Na2S2O3-oplossing en de (NH4)2S2O8-oplossing evenals het volume van stijfsel ongewijzigd blijven. Voeg bovendien aan de oplossing de hieronder aangegeven volumes 0,20 M kaliumnitraatoplossing toe zodat het volume van de eindoplossing steeds hetzelfde is. Leg het gebruik van kaliumnitraat uit bij dit experiment.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 4(ii) | 15,0 cm3 0,20 M KI + | 10,0 cm3 0,20 M KNO3 |
| 4(iii) | 10,0 | 15,0 |
| 4(iv) |  5,0 | 20,0 |

1. Noteer de resultaten van de experimenten 1 − 4 kort en duidelijk in de aangehechte tabel. Geef de formules van de corresponderende stoffen boven de pijlen in tabel 1 (zoals gevraagd onder 1) en geef de richting van de reacties aan door pijlen. Gebruik voor een kwalitatieve evaluatie van de reactiesnelheid (tabel 2) termen als: zeer snel, snel, langzaam, zeer langzaam. Vul tabel 3 exact in volgens de kolomtitels. Bereken de reactiesnelheid met de formule:

; [S2O82−] is de concentratieverandering van S2O82−in het tijdinterval *t*.

Zet op bijgeleverd mm-papier de reactiesnelheid uit tegen [I−] bij een constante [S2O82−] in de oplossing.

1. Doe, gebruikmakend van de uit voorgaand experiment vergaarde kennis en de oplossingen die tot je beschikking staan, een voorstel voor een ander experiment waaruit de afhankelijkheid van de reactiesnelheid van de S2O82−-concentratie blijkt bij constante I−-concentratie. Vul tabel 4 in met behulp van tabel 3: geef de kolommen in de tabel aan, maak een planningsvoorstel en noteer experimentele en berekende resultaten. Maak ook een grafiek op mm-papier van deze afhankelijkheid.
2. Geef een algemene relatie voor de afhankelijkheid van de reactiesnelheid van de concentratie der reactanten en bereken dan met gebruikmaking van de bijgaande diagrammen de waarde voor de reactiesnelheidsconstante in beide gevallen en bepaal hun gemiddelde waarde.

#### uitwerking

1. S4O62− I2 S2O82− In deze richting nemen de oxiderende eigenschappen toe

SO42− I− S2O32− In deze richting nemen de reducerende eigenschappen toe

1. Het verwachte verloop van de reacties: 1e naar links; 2e en 3e naar rechts
2. Elke redenering die het voorspellen van de snelheid ondersteunt of juist niet, dient als juist beschouwd te worden.
3. resultaten van experimenten 1 − 3
4. reactie (a) is zeer snel
5. reactie (b) is langzaam
6. reactie © is zeer langzaam, het verlopen ervan is nauwelijks waarneembaar

conclusie: de bekende verschillen tussen de waarden van de standaardelektrodepotentialen van de redoxkoppels maken zelfs een kwalitatieve schatting van de reactiesnelheden mogelijk.

1. Je moet de volgende gegevens in tabel 3 invullen
* volume van de afzonderlijke oplossingen
* het totaalvolume van de oplossingen (65 cm3)
* de berekende waarden voor [I−] en [S2O82−]
* reactietijd
* berekende waarden van de reactiesnelheid.

Toevoegen van 0,20 M KNO3-oplossing is noodzakelijk om te zorgen voor een constante ionensterkte in de verkregen oplossingen.

Bij het uitzetten van de reactiesnelheid tegen [I−]2 (bij constante persulfaatconcentratie) ontstaat een rechte lijn door de oorsprong.

1. Tabel 4 moet op dezelfde manier ingevuld worden als tabel 3. Hier moet bovendien duidelijk gemaakt worden waar de afzonderlijke kolommen voor staan.

De oplossingen voor het experiment worden op analoge wijze gemaakt, maar de KI-oplossing (25 cm3) is de constante toevoeging, die van persulfaat en sulfaat variëren. Alle andere omstandigheden blijven hetzelfde. Ammoniumsulfaat heeft dezelfde functie als kaliumnitraat in het vorige experiment.

Hier ontstaat een rechte lijn door de oorsprong als je de snelheid uitzet tegen de persulfaatconcentratie (bij constante jodideconcentratie).

1. De reactiesnelheid: *s* = *k* ⋅ [S2O82−][I−]2
2. [I−] = constant ⇒ *s* = *k’* ⋅ [S2O82−]; ; *k*’is de helling van de rechte
3. [S2O82−] = constant ⇒ *s* = *k”*  ⋅ [I−]2; ; *k*“ is de helling van de rechte

In theorie moeten de volgens werkwijze a) en b) verkregen waarden voor de snelheidsconstanten gelijk zijn. Als ze onderling een beetje verschillen moet je het gemiddelde berekenen.