# Voorronde 1980

heeft niet plaatsgevonden.

Op voordracht van docenten over het hele land zijn leerlingen met gemiddeld 9 voor het vak scheikunde uitgenodigd deel te nemen aan de Nationale eindronde 1980.

# Voorronde 1981

## Opgaven

dinsdag 17 februari

Men moet een bufferoplossing bereiden, waarvan de pH 8,50 bij kamertemperatuur (298 K) is. Men heeft daartoe de beschikking over 0,01 M KCN en de gebruikelijke laboratoriumreagentia (zoals zoutzuur, zwavelzuur, natronloog e.d.). Zie voorts tabel 49 BINAS.

1. Hoe zou je 1 liter van de gewenste oplossing bereiden?
2. Welke verandering treedt in de pH op als aan 100 mL bufferoplossing 5,0⋅10−5 mol HClO4 wordt toegevoegd? Antwoord in 2 decimalen.
3. Welke verandering treedt er in de pH op, als aan 100 mL bufferoplossing 5,0⋅10−5 mol NaOH wordt toegevoegd? Antwoord in 2 decimalen.
4. KCN is, net als alle cyaniden, zeer giftig. Waarin bestaat die giftige werking?
5. Hoe komt het dat KCN aan de lucht naar bittere amandelen ruikt? (HCN-geur).

Aan 500 mL van een 0,0100 molair zilvernitraatoplossing wordt 500 mL van een oplossing toegevoegd, die 0,0100 molair NaCl én 0,0100 molair NaBr is. De temperatuur is 298 K. Voor verdere gegevens, zie tabel 46.

1. Bereken de evenwichtsconcentraties van Ag+ ,Cl− en Br−.

Aanwijzing: Maak bij het oplossen ook gebruik van het feit dat de totale positieve lading in de oplossing gelijk is aan de totale negatieve lading.



Een droge batterij (Leclanché element) werkt op basis van de volgende chemische omzettingen:

* oxidatie van Zn
* reductie van MnO2 tot MnO(OH) in NH4C1-elektrolyt.

1. Geef de vergelijkingen van de halfreacties voor oxidatie en reductie, alsmede de totale redoxvergelijking.

De spanning die zo’n element levert bedraagt onder standaardomstandigheden 1,26 V. Zie verder tabel 48.

1. Hoe groot is de standaardpotentiaal van de mangaanreactie?
2. Hoeveel Ah (ampère-uren) zijn er te verwachten per g MnO2?

Bij redoxreacties geldt dat *G*° = − *n* ⋅*F*⋅*V*°. Hierin is *n* het aantal elektronen dat bij de reactie betrokken is; *F* is de constante van Faraday.

1. Bereken *G*° en *K* voor deze reactie bij 25° C (298 K).

Bij het bestralen van joodethaan in een apolair oplosmiddel met neutronen, wordt de C−I-binding verbroken. Daarbij ontstaat elementair jood in de vorm van 128I2.

Dit radioactieve jood wordt geëxtraheerd met een oplossing van natriumthiosulfaat in water. De radioactiviteit van het extract wordt gemeten met een teller op verschillende tijdstippen. De volgende waarden zijn daarbij gemeten.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| tijd *t* in minuten | 17 | 29 | 50 | 60 | 76 | 105 | 123 |
| aantal tikken *Nt* per min. in de teller | 6985 | 5111 | 2753 | 2117 | 1256 | 584 | 351 |

1. Leg uit hoe het mogelijk is jood af te scheiden en te extraheren volgens bovenstaande methode.

Radioactieve reacties zijn eerste orde reacties.

1. Bepaal:
2. grafisch de vervalconstante van 128I.
3. grafisch *N*o
4. de halveringstijd van 128I.

Aanwijzing: Zet ln *Nt* uit tegen de tijd.



I.

1,000 g van een organische verbinding **A** met molmassa 72,00 levert bij de elementanalyse 2,444 g CO2 en 1,001 g H2O op.

**A** reageert met 2, 4-dinitrofenythydrazine, maar niet met een ammoniakale zilvernitraatoplossing.

Aan **A** wordt blauwzuur (waterstofcyanide) geaddeerd, waarbij een stof **B** ontstaat, die na volledige hydrolyse (met H3O+) een stof **C** oplevert. **C** wordt behandeld met fosfortrichloride\* waarbij de verbinding **D** ontstaat. **D** reageert met methylethylamine tot **E**.

\*)Wanneer deze verbinding **C** behandeld wordt met fosfortrichloride, wordt de OH van de carbonzuurgroep vervangen door Cl.

1. Geef het reactieschema, waarbij de verbindingen **A** t/m **E** in structuurformules moeten worden geschreven. Geef ook de namen van de verbindingen **A** t/m **E**.

II.

Uit ethanol moet melkzuur (2-hydroxypropaanzuur) gemaakt worden.

1. Doe een voorstel voor een reactieschema en benoem het reactietype van iedere stap in dat reactieschema.
2. Is het ontstane melkzuur als een zuivere stof te beschouwen?

Eén mol van een witte, kristallijnen stof **A**, die goed in water oplost en rechtsdraaiend is ,wordt door een anaërobe redoxreactie omgezet in 2 mol **B** (een vloeistof) en 2 mol **C** (een gas).

Na gefractioneerde destillatie wordt de zuivere stof **B** in twee porties verdeeld. Eén portie wordt behandeld met KMnO4 in zuur milieu, waarbij een stof **D** ontstaat. **D** kan watervrij worden verkregen door kristallisatie bij een temperatuur beneden 17°C.

De tweede portie van **B** wordt door een nucleofiele substitutiereactie (SN2 ) met HBr omgezet in **E**.

E wordt door destillatie gezuiverd, opgelost in ether en in reactie gebracht met Mg (Grignardreactie) 1); daarbij ontstaat **F**.

In de aldus verkregen oplossing van F wordt het gas **C** geleid. Na de reactie met **C** wordt het product gehydrolyseerd. Daarbij ontstaat stof **G**. **G** is de eerstvolgende homoloog van **D**.

Zowel **D** als **G** worden in reactie gebracht met fosfortrichloride2) ,waarbij uit **D** nu **H** ontstaat en uit **G** ontstaat **I**.

**H** en **I** worden in reactie gebracht met een vloeibare koolwaterstof (molmassa 78) in een watervrij milieu en met FeCl3 of AlCl3 als katalysator. Daarbij ontstaan weer twee homologen **K** en **L**.

Gegeven is dat **K** en **L** wel reageren met 2,4-dinitrofenylhydrazine , maar niet met een ammoniakale zilvernitraatoplossing.

De twee homologen **K** en **L** kunnen worden gereduceerd net zinkamalgaam en HCl, waarbij twee homologe koolwaterstoffen **M** en **N** ontstaan.

Noten:

1) toelichting op de Grignardreactie.

De reactie van een halogeenalkaan, RCl in ether met Mg levert het product RMgCl (Grignardverbinding) . Deze verbindingen zijn zeer geschikt voor diverse synthesen . Een Grignardverbinding addeert gemakkelijk aan een dubbele binding .

Voorbeeld: R1R2C=O + R3MgC1 → 

De daarop volgende hydrolyse splitst altijd de groep MgCl af en er ontstaat op die plaats een OH-groep. In dit geval dus:  (een alcohol)

2) fosfortrichloride reageert met OH-groepen. OH wordt vervangen door Cl.

1. Geef een reactieschema met structuurformules én namen van de verbindingen **A** t/m **N**.
2. Wat is de gebruikelijke naam voor de anaerobe redoxreactie?
3. Geef de volledige vergelijking van de reactie van **B** met KMnO4.

## 

## Uitwerking

2. Een bufferoplossing moet gemaakt worden van 0,01 M KCN

CN−(aq) + H2O(l) →← HCN(aq) + OH−(aq)



pH = 8,50; p*K*w = 14,00 ⇒ pOH = 5,50; [OH−] = 3,16⋅10−6

2,1⋅10−5 = 

Aan CN− moet zuur (Stel *x* mol) toegevoegd worden om HCN in oplossing te vormen.

CN−(aq) + H3O+(aq) → HCN(aq) + H2O(l)

(0,010 − *x*) mol, *x*  mol → *x* mol

2,1⋅10−5 =  ⇒ *x* = 8,7⋅10−3 mol HCN

Dus: aan 0,01 mol KCN wordt 8,7⋅10−3 mol HCl toegevoegd en verder tot 1 liter oplossing aangevuld.

1. 5⋅10−5 mol HClO4 in 100 mL bufferoplossing

per liter: 5⋅10−5 mol H3O+ verhoogt de concentratie HCN en verlaagt de concentratie CN−

2,1⋅10−5 = 

[OH−] = 1,83⋅10−6; pOH = 5,74; pH = 8,26; dus pH-daling met 0,24 eenheden.

1. 5⋅10−5 mol NaOH in 100 mL bufferoplossing

per liter: 5⋅10−4 mol OH− verlaagt de concentratie HCN en verhoogt de concentratie CN−

2,1⋅10−5 = 

[OH−] = 4,61⋅10−6; pOH = 5,34; pH = 8,66; dus pH-stijging met 0,16 eenheden.

1. CN− hecht zich bij voorkeur aan het Fe2+-ion in hemoglobine en blokkeert dan het zuurstofopnemend vermogen.
2. Door de luchtvochtigheid reageert KCN(s) voor een klein deel tot HCN(g)

KCN(s) + H2O(g) → KOH(s) + HCN(g)

2. In 1 liter zit 0,0050 mol AgNO3, NaCl en NaBr.

Slaan beide zouten AgBr en AgCl wel neer?

AgBr, het slechtst oplosbare, slaat neer: dan

[Ag+] = [Br−] = = 8,8⋅10−7 mol L−1

[Cl−] = 5,0⋅10−3 mol L−1

[Ag+]⋅[Cl−] = 8,8⋅10−7 × 5,0⋅10−3 = 4,4⋅10−9 > 1,6⋅10−10; dus ook neerslag AgCl.

In de oplossing geldt

*K*s(AgCl) = [Ag+]⋅[Cl−]

*K*s(AgBr) = [Ag+]⋅[Br−]

 = 209

Verder: ionenbalans

[Ag+] + [Na+] = [Br−] + [Cl−] + [NO3−]

[Ag+] + 0,010 = [Br−] + 209 [Br−] + 0,0050

[Ag+] « 0,010

0,0050 = 210 [Br−]

[Br−] = 2,39⋅10−5 mol L−1

[Cl−] = 209 [Br−]

[Cl−] = 4,99⋅10−3 mol L−1

[Ag+] =  = 3,20⋅10−8 mol L−1

of [Ag+] =  = 3,22⋅10−8 mol L−1

2. Zn →← Zn2+ + 2 e− |1 |

e− + MnO2 + 2 NH4+ →← MnO(OH) + NH3 |2|

Zn + 2 MnO2 + 2 NH4+ → Zn2+ + 2 MnO(OH) + 2 NH3

1. *V*° = 1,26 V;  = −0,76 V ⇒  = 0,50 V

1.  =^ 0,01150 mol e−

1 mol e− =^ 1,6⋅10−19 ⋅ 6,2⋅1023 C = 96487 A s

0,01150 mol e− =^ 0,0115 ⋅ 96487 As =^  = 0,308 A h

1. *G*° = − *n⋅F**V*° ⇒ *G*° = −2⋅96487⋅1,26 = −243,1 kJ / mol

 = e98,1 = 4,02⋅1042.

2. 2 H3C−CH2I H3C−CH2−CH2−CH3 + 128I2\*

I2\* + 2 S2O32− → S4O62− + 2 I−\*

radioactief jood wordt gereduceerd tot jodide dat wateroplosbaar is.



extrapoleren naar *t* = 0 levert ln *N*o = 9,32 ⇒ *N*o = 11159

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *t* (min) | 17 | 29 | 50 | 60 | 76 | 105 | 123 |
| *Nt* | 6985 | 5111 | 2753 | 2117 | 1256 | 584 | 351 |
| ln *Nt* | 8,85 | 8,54 | 7,92 | 7,66 | 7,14 | 6,37 | 5,86 |

*Nt* = *N*o e−*t ⇒ ln Nt* =ln *N*o −*t*;  = 0,0281 min−1; = ln2 /  = 24,66 min



2. I. 72,00 g (1 mol) levert  mol C-at = 4 mol C-at =^ 48 g

× 2 mol H-at = 8 H-at =^ 8 g

Totaal 56 g; Er is dus nog ruimte voor 1 mol O-at = 16 g

Formule C4H8O

Reageert wel met 2,4-dinitrofenylhydrazine, niet met Ag(NH3)2+; het is dus een keton: butanon.



1. II H3C−CH2−OH  H3C−CHO  H3C−CHOH−CN 

H3C−CHOH−COOH; na de additie is er een asymmetrisch centrum en is er dus sprake van optische isomerie (*R,S*); ethanol → ethanal → (*R,S*) 2-hydroxypropaannitril → (*R,S*) 2-hydroxypropaanzuur

1. Het is een racemisch mengsel, dus geen zuivere stof.
3. C6H12O6(s)  C2H5OH(l) + 2 CO2(g)

D-glucose, **A** ethanol, **B** **C**





1. (alcoholische) vergisting
2. MnO4− + 8 H3O+ + 5 e− →← Mn2+ + 12 H2O |4|

C2H5OH + 5 H2O →← CH3COOH + 4 H3O+ + 4 e− |5|

4 MnO4− + 12 H3O+ + 5 C2H5OH → 4 Mn2+ + 23 H2O + 5 CH3COOH