# Voorronde 1990

## Opgaven

woensdag 7 februari

1. 8 punten

In een luchtdroger kan men lucht drogen: de lucht wordt watervrij gemaakt door adsorptie van de waterdamp in een bed met moleculaire zeef (= een synthetisch zeoliet dat bepaalde gassen selectief adsorbeert). Om de lucht uiteindelijk niet te droog te maken (de zeef houdt namelijk alle watermoleculen vast) wordt een gedeelte van de lucht langs het bed gevoerd (= bypass).

De lucht bevat voor droging 0,030 mol H2O per mol droge lucht. De eis die aan de lucht wordt gesteld is, dit gehalte te verminderen tot 0,010 mol H2O per mol droge lucht.

1. Maak een stroomschema van deze luchtdroger. 2
2. Bereken de hoeveelheid water die verwijderd moet worden (in kmol h1), als de totale hoeveelheid te behandelen lucht 500 kmol h1 is (berekend op droge lucht). 2
3. Bereken de fractie van de lucht die door de bypass moet gaan. 2

De maximale beladingsgraad voor de moleculaire zeef is 20 massa%.

1. Hoeveel uur duurt het totdat 900 kg moleculaire zeef verzadigd is aan water? 2
2. 9 punten

Een organische verbinding heeft de volgende samenstelling in massa%:

koolstof: 66,6 waterstof: 11,2 zuurstof: 22,2

1,000 g van deze verbinding heeft in dampvorm een volume van 444 cm3 bij 101 kPa en 112 oC.

1. Bepaal de molecuulformule van deze verbinding. 4
2. Teken 10 structuurisomeren (dus geen stereo-isomeren) met deze molecuulformule. (Géén verbindingen met de groep , want die zijn niet stabiel). 5
3. 19 punten

Een meer in west‑Zweden krijgt jaarlijks ongeveer 1,0**.**107 m3 regenwater. De pH van het regenwater is 3,00 vanwege daarin opgelost ammoniumwaterstofsulfaat,

NH4HSO4.

1. Bereken hoeveel ton ammoniumwaterstofsulfaat jaarlijks via het regenwater in het meer terecht komt.

p*K*z(NH4+) = 9,24; p*K*z(HSO4) = 1,92 7

Het meer werd in 1985 met kalk behandeld. Een jaar later leverde een wateranalyse het volgende resultaat:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| deeltje | concentratie (mg dm3) | deeltje | concentratie (mg dm3) |
| Ca2+SO42 | 4077 | HCO3H2CO3 | 2514 |

1. Bereken de pH van het water in het meer op het tijdstip van de analyse. 6

Het volume van het meer is 8,0**.**107 m3. Neem aan dat dit volume constant blijft ten gevolge van verdamping. Verwaarloos afname van de concentratie opgeloste stoffen als gevolg van uitstroom en afgifte van koolstofdioxide aan de lucht. Een harde wind zorgt voor een goede menging van regenwater met het water in het meer.

1. Hoe lang duurt, het voordat de verzuring van het meer zijn kritieke waarde, pH = 4,50 bereikt heeft? 6
2. 10 punten

Door de vrije draaibaarheid van de enkele binding tussen het tweede en derde koolstofatoom (C2 en C3) in butaan, zijn er van dit molecuul vele conformatie-isomeren mogelijk. Van een van deze conformatie-isomeren is de ruimtelijke structuurformule links weergegeven. Als men van C2 naar C3 kijkt langs de bindingsas ziet men de rechts weergegeven situatie (Newmanprojectie).

 

Door rotatie rond de C2−C3‑as gaan conformatie-isomeren in elkaar over.

Hieronder vind je het bijbehorend enthalpiediagram.



Hierin is *H* = *H*w  *H*s. *H*w is de enthalpie-inhoud van een willekeurig conformatie-isomeer en *H*s is de enthalpie-inhoud van het meest stabiele conformatie-isomeer.  is de hoek waarover gedraaid is ten opzichte van de begintoestand.

1. Neem de x-as (diagram) over en geef daarin op de juiste plaats, in Newmanprojectie, de conformatie-isomeren die corresponderen met de toppen en dalen en de bijbehorende draaiingshoek  in o. 3
2. Geef een verklaring voor de symmetrie van het diagram. 3
3. Schets het overeenkomstige enthalpiediagram voor ethaan. 4
4. 12 punten

Een oplossing bevat chloride en bromide. Men laat deze oplossing reageren met een overmaat zilvernitraatoplossing. De massa van het verkregen neerslag bedraagt na drogen 1,52 g.

Vervolgens verhit men dit neerslag in een stroom van chloorgas tot constante massa. Het massaverlies bedraagt dan 0,087 g.

1. Bereken de massaverhouding van bromide en chloride in de oorspronkelijke oplossing. 12
2. 32 punten

Als gevolg van overbemesting stijgt de concentratie nitraat in het grondwater in de gebieden met veel bio-industrie onrustbarend snel. De grondwaterwinning voor drinkwater komt daardoor in moeilijkheden. Op verschillende locaties is de maximaal toelaatbare concentratie
(50 mg NO3L1) nagenoeg bereikt. Gelukkig is het niet overal zo ernstig.

Het nitraatgehalte van drinkwater kan onder meer colorimetrisch bepaald worden. Daarvoor is het nodig nitraat kwantitatief om te zetten in een gekleurde verbinding. Hier volgen twee methodes.

1. Nitraationen vormen in geconcentreerd zwavelzuur nitroniumionen, NO2+. Een nitroniumion kan als elektrofiel deeltje een substitutiereactie geven met 2‑hydroxybenzeencarbonzuur (salicylzuur). Hierbij wordt een nitroverbinding gevormd met de molecuulformule C7H5NO5, die in sterk basisch milieu (pH > 10) intensief geel gekleurd is.
2. Nitraat kan gereduceerd worden tot ammoniak d.m.v. aluminium (meestal als Devarda's legering) in sterk alkalisch milieu. Ammoniak vormt met Nessler's reagens (een zwak alkalische oplossing van tetrajodomercuraat(II), HgI42) een bruin gekleurde verbinding Hg2I3NH2, die, fijn verdeeld, in de vloeistof blijft zweven

ad methode I: 5,00 ml monster drinkwater mengt men met kleine overmaat salicylzuur. Daarna voegt men 2,0 ml 18 M zwavelzuuroplossing toe. Na 10 minuten wordt 15 ml 10 M natronloog toegevoegd.

Het mengsel wordt gekoeld en tot 100,00 ml aangevuld met gedemineraliseerd water (demiwater). Deze oplossing geeft in een colorimeter een extinctie 0,18. Met dezelfde colorimeter en op dezelfde wijze is onderstaande ijklijn bepaald.

1. Bereken het nitraatgehalte in het monster drinkwater in mgL1. 2

Om na te gaan aan welk C‑atoom van bovengenoemde nitroverbinding de nitrogroep gesubstitueerd is, is het verhelderend enkele grensstructuren te tekenen van benzeencarbonzuur en van fenol; verbindingen, waarin mesomerie een belangrijke rol speelt.

1. Teken drie grensstructuren van fenol waarin ladingen voorkomen. Geef daarin ook duidelijk de formele ladingen aan. 3
2. Teken drie grensstructuren van benzeencarbonzuur met eveneens lading op de benzeenkern. Geef daarin ook duidelijk de ladingen aan. 3
3. Geef nu aan op welke plaats(en) in de benzeenkern van salicylzuur, substitutie van het elektrofiele nitronium plaats zal vinden.
4. Geef nu de structuurformule(s) van het geel gekleurde deeltje in het sterk alkalische milieu (pH > 10). 2
5. Toon aan dat in de gegeven omstandigheden aan de voorwaarde pH > 10 voldaan is. 4

ad methode II: Nitraat reageert in sterk basisch milieu met aluminium. Hierbij ontstaat ammoniak en tetrahydroxoaluminaat, Al(OH)4.

1. Stel van deze reactie de halfreacties op en geef de reactievergelijking. 4

Voor het maken van een ijklijn gaat men als volgt te werk.

Van een standaardoplossing van kaliumnitraat (1,634 g L1) pipetteert men 10 ml in een erlenmeyer. Na reductie van het nitraat met Devarda's legering, brengt men de oplossing kwantitatief over in een maatkolf van 1 L en vult met demiwater aan tot de ijkstreep. Deze nieuwe oplossing noemen we oplossing A. Men maakt een verdunningsreeks met behulp van een maatpipet in 5 cuvetten en meet de extinctie:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| cuvetnummer | oplossing A (mL) | demiwater (mL) | Nessler's reagens (mL) | extinctie |
| 12345 | 12345 | 87654 | 11111 | 0,220,420,580,760,97 |

Van weer een ander monster drinkwater pipetteert men 10 ml in een erlenmeyer. Na reductie van het nitraat met Devarda's legering, brengt men de oplossing kwantitatief over in een maatkolf van 100 ml en vult aan met demiwater tot de ijkstreep. Men brengt met een maatpipet 9 ml van deze oplossing in een cuvet en 1 ml Nessler's reagens. Men meet een extinctie van 0,50.

1. Construeer de ijklijn op bijgaand millimeterpapier en bereken dan het nitraatgehalte in het monster drinkwater in mg L1. 7
2. 10 punten

2-chloorcyclohexanon (A) ondergaat bij behandeling met natriummethanolaat in methanol een reactie waarbij methylcyclopentylmethanoaat (B) wordt gevormd.

Een mogelijk reactiemechanisme is:



Wanneer in A koolstofatoom nr 2 wordt gemerkt met 14C, wordt, na reactie, het C‑atoom in B teruggevonden op de 1-positie (50 %) en op de 2- (of 5-)positie (50%).

1. Geef aan waarom het gegeven mechanisme niet in overeenstemming is met de resultaten van het 14C‑experiment. 4
2. Geef de structuurformule van een intermediair dat wèl een verklaring biedt voor het 14C‑experiment. 6

**Einde Voorronde NCO90**

## Uitwerking

Om u behulpzaam te zijn bij de correctie van het gemaakte werk bieden wij u hierbij mogelijke uitwerkingen (in grote lijnen) aan van de opgaven. Overigens betekent dit niet dat de gegeven uitwerking de enig goede is. Andere opossingen zijn soms zeer wel mogelijk. Dat hangt af van de vindingrijkheid van de kandidaten.

1. 8 punten
2. maximaal 2 punten



1. maximaal 2 punten

500⋅(0,030 − 0,010) = 10 kmol H2O/h

1. maximaal 2 punten

Stel *x =* fractie lucht door bypass

Waterbalans: alle water in F2 = alle water in F3

500⋅ 0,01 = *x* ⋅ 500 ⋅ 0,03 ⇒ *x* = 0,33

1. maximaal 2 punten

20/100 ⋅ 900 = 180 kg H2O kan opgenomen worden ⇒ 180/(10 ⋅ 18) = 1,0 h.

1. 9 punten
2. maximaal 4 punten

 = 1,40⋅10−2 mol.



71,3 g verbinding bevat 0,666⋅71,3 = 47,5 g C, 0,112⋅71,3 = 7,99 g H en 15,8 g H2O

1 mol verbinding bevat 47,5/12,0 = 4 mol C, 7,99/1,00 = 8 mol H en 15,8/16,0 = 1 mol O ⇒ C4H8O

1. maximaal 5 punten



voor elk juist isomeer 0,5 punt, maximaal 5



1. 19 punten
2. maximaal 7 punten
* p*K*z(HSO4−) >> p*K*z(NH4+) ⇒ bijdrage NH4+ verwaarloosbaar. 2
* *K*z(HSO4−) = 1,20⋅10−2 =  3

#### Als −term in bovenstaande uitdrukking niet aanwezig is: 0 punten

* [HSO4−]o = 1,08⋅10−3 mol L−1 1
* 1 L regenwater bevat 1,08⋅10−3 mol ⋅ 115,1 g mol−1 = 0,12 g; 1 m3 regenwater bevat 0,12⋅10−3 ton; 1,0⋅107 m3 regenwater bevat 1,2⋅103 ton 1
1. maximaal 6 punten
* HCO3− en H2CO3 bepalen de pH: buffer 2
* [H+] = *K*z(H2CO3) ⋅ ; pH = p*K*z(H2CO3) − log  2
* 6,36 −  = 6,36 − log 0,551 = 6,62 2
1. maximaal 6 punten
* Bij pH = 4,5 is er geen sprake meer van een buffermengsel. Met goede verwaarlozing is alle HCO3− omgezet volgens: HSO4− + HCO3− → H2CO3 + SO42− 2
* 25 mg dm−3 = 25 g m−3 ⇒ er is omgezet: 8,0⋅107 ⋅ 25/61 = 3,28⋅107 mol HCO3− (HSO4−) 2
* 1 m3 regenwater bevat 1,08 mol HSO4− (zie ) 1
* nodig 3,08⋅107/1,08 = 3,04⋅107 m3. Dit komt overeen met 3,0 jaar. 1
1. 10 punten
2. maximaal 3 punten



1. maximaal 3 punten

De conformatie-isomeren die horen bij (180 − *x*)° zijn gespiegeld t.o.v. die bij (180 + *x*)°; de grafiek heeft dus ook een spiegelas bij 180°.

1. maximaal 4 punten



1. 12 punten
2. maximaal 2 punten
* AgCl; *M*AgBr − *M*AgCl = 79,9 − 35,5 = 44,4 2
* 0,087 g komt overeen met 1,96⋅10−3 mol omgezet AgBr 2
* na omzetting in totaal (1,52 − 0,087)/143,3 = 1,00⋅10−2 AgCl 2
* oorspronkelijk: 1,00⋅10−2 − 1,96⋅10−3 = 8,04⋅10−3 mol Cl−en 1,96⋅10−3 mol Br− 2
*  = 0,55 4
1. 32 punten
2. maximaal 2 punten

100/5⋅0,22 = 4,4 mg NO3−/L

1. maximaal 3 punten



1. maximaal 3 punten

 

1. maximaal 2 punten

elektrofiel NO2+ valt op meest negatieve plaats in de ring aan, hier aangegeven met \*.

1. maximaal 4 punten

Bij pH > 10 is zowel de fenolische groep (p*K*z = 9,89) als de carboxylgroep (p*K*z = 4,20) geïoniseerd:



2 correcte formules met O−, COO− en NO2 ; Eén formule: 2 punten

1. maximaal 4 punten
* 2,0 mL 18 M zwavelzuur ∴36⋅2 = 72 mmol H+ 2

15 mL 10 M natronloog ∴ 150 mmol OH−

* over: 78 mmol OH− 1

De hoeveelheid OH− die nodig is voor reactie met nitrosalicylzuur is verwaarloosbaar klein.

* 78 mmol OH−/100 mL ⇒ [OH−] = 0,78 mol L−1 ⇒ pOH = 0,11 ⇒ pH = 13,89 1
1. maximaal 7 punten

NO3− + 9 H+ + 8 e− → NH3 + 3 H2O |3|

4 H2O + Al → Al(OH)4− + 4 H+ + 3 e− |8|

3 NO3− + 8 Al + 23 H2O → 3 NH3 + 8 Al(OH)4− + 5 H+ (en + 5 OH−)

3 NO3− + 8 Al + 18 H2O + 5 OH− → 3 NH3 + 8 Al(OH)4−

* 2
* 2
* 1
* 2
1. maximaal 7 punten

Standaardoplossing: 1,634⋅62/101,1 = 1,002 g L−1 NO3−

Oplossing A: 1 mL bevat 1,002⋅10−2 mg NO3−

*E* = 0,50 ∴ 2,50⋅10−2 mg NO3−/9 mL

monster drinkwater: 10/9 ⋅ 10⋅102⋅2,50⋅10−2 = 27,8 mg NO3−/L

1. 10 punten
2. maximaal 4 punten

Alle 14C zou gevonden worden op C-atoom nr 1 in B.

1. maximaal 6 punten
* 25% in 2- of 5-positie en 50% in 1-positie ⇒ intermediair moet symmetrisch zijn. 3
*  3

totaal aantal punten toets is 90 (score) + 10 = 100 punten