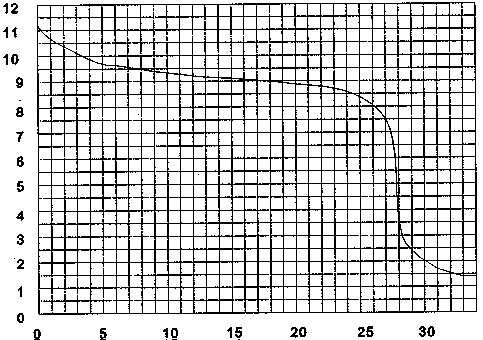
# Voorronde 1991

## Opgaven

woensdag 6 februari

1. 15 punten

Men titreert 25,0 mL ammonia met 0,100 M zoutzuur. Met behulp van een pH-meter vindt men het bijgaand diagram.



Figuur 7 pH vs. mL 0,100 M zoutzuur

1. Geef de reactievergelijking van de omzetting die bij deze titratie plaatsvindt. 1
2. Leid uit het diagram af, hoeveel mol ammoniak per liter ammonia was opgelost. 3
3. Leg aan de hand van de ligging van het equivalentiepunt uit dat ammoniak een zwakke base is? 2
4. Kies een geschikt punt in het diagram en leid daaruit de waarde van de baseconstante *K*B van ammoniak af. 3

Men stopt de titratie na toevoeging van 32,0 mL zoutzuur. De verkregen oplossing wordt voorzichtig gekookt totdat er een vaste stof overblijft.

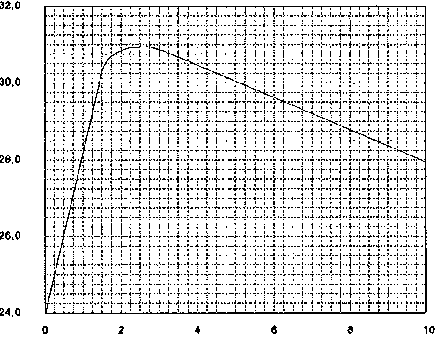
1. Geef de naam van deze vaste stof. 1

Met de ammoniakoplossing en het zoutzuur die bij de titratie zijn gebruikt kan een bufferoplossing met pH = 9,0 worden gemaakt.

1. Stel met behulp van het diagram een recept op voor het maken van 400 mL van zo'n bufferoplossing. 2
2. Controleer dit recept aan de hand van een berekening. Gebruik daarbij de waarde van *K*B in . Neem, als je die niet gevonden hebt, de *K*B waarde uit BINAS. 3
3. 8 punten

Fluorhoudende tandpasta bevat natriumfluorofosfaat Na2FPO3 en natriumfluoride NaF. In de tandpasta moet het totale fluorgehalte 0,100 massa % zijn. De helft daarvan als Na2FPO3, de andere helft als NaF.

1. Bereken het massa % van elk van de verbindingen Na2FPO3 en NaF in tandpasta. 4
2. Geef de elektronenformule van het fluorofosfaation en teken de ruimtelijke structuur van dit ion. 4
3. 9 punten



Figuur 8 *T* (°C) vs. *t* (min)

Een oplossing van salpeterzuur reageert met natronloog.

1. Geef de vergelijking van deze reactie. 1

Bij deze reactie komt warmte vrij. Men wil bepalen hoeveel warmte vrijkomt bij de reactie van een mol salpeterzuur met natronloog. Daartoe mengt men 25,0 mL 1,00 M salpeterzuuroplossing met  
25,0 mL 1,00 M natronloog.   
Van het verkregen mengsel meet men telkens de temperatuur. De gevonden waarden zijn in het diagram hiernaast uitgezet tegen de tijd.

1. Geef een verklaring voor het gevonden temperatuurverloop (toe- en afname van de temperatuur). 2
2. Bereken hoeveel warmte (in kJ) vrijkomt per mol salpeterzuur. 3

Neem aan dat de soortelijke warmte van het verkregen mengsel gelijk is aan die van water (BINAS, tabel 11).

1. Geef voor elk van onderstaande fouten aan of daardoor de experimenteel bepaalde hoeveelheid warmte hoger of lager uitvalt dan de hoeveelheid warmte die werkelijk per mol salpeterzuur vrijkomt, of dat die fout daarop niet van invloed is. Geef telkens een verklaring voor je antwoord. 3

1) Een van de oplossingen is minder geconcentreerd dan op het etiket was aangegeven.

2) Bij de bepaling zijn i.p.v. 25,0 mL pipetten 20,0 mL pipetten gebruikt, terwijl men in de berekening van 25,0 mL pipetten is uitgegaan.

3) Verlies van een onbepaalde hoeveelheid warmte aan de omgeving.

1. 7 punten

De snelheid *s* van een reactie geeft aan hoeveel mol van een stof per liter per seconde bij die reactie wordt omgezet of gevormd. *s* is afhankelijk van de concentraties van de betrokken deeltjes.

Zo geldt voor reactie: n A + mB  … de snelheidsvergelijking *s* = *k*[A]p[B]q waarin *k* een

constante (de reactieconstante) is. De som van de exponenten in de snelheidsvergelijking (p + q) noemt men de orde van de reactie.

Nitrylfluoride, NO2F kan gemaakt worden door reactie van NO2 met F2

2 NO2(g) + F2(g) → NO2F(g)

De volgende snelheidsgegevens heeft men verkregen bij 25 oC.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| [NO2] mol L−1 | [F2] mol L−1 | *s* mol L−1 s−1 |
| 0,0010  0,0010  0,0050  0,0050 | 0,0010  0,0030  0,0030  0,0050 | 4,0**.**105  1,2**.**104  6,0**.**104  1,0**.**103 |

1. Leid uit deze tabel af dat de orde van deze reactie 2 is. 2
2. Bereken de reactieconstante en vermeld de eenheden. 2

De activeringsenergie *E*a is het enthalpieverschil tussen het geactiveerd complex (= de meest instabiele toestand tijdens een reactie) en de begintoestand. In BINAS, tabel 36a staat het verband gegeven tussen de reactieconstante en de activeringsenergie.

1. Bereken de activeringsenergie van deze reactie als gegeven is dat de reactieconstante tweemaal zo groot wordt als de temperatuur toeneemt van 25 oC tot 50 oC. 3
2. 10 punten

De verbindingen X, Y en Z zijn alle drie alleen opgebouwd uit de atomen van het element waterstof en een element A. Hieronder staan enkele gegevens van deze drie verbindingen:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| verbinding | massa% A | theoretische dichtheid van  het gas bij 0 oC en 1 atm |
| X  Y  Z | 90,28  91,27  91,77 | 2,78  4,12  5,46 |

1. Bereken de molaire massa van elke verbinding. 3
2. Ga voor elke verbinding na hoe groot n is in de formule AmHn. 3
3. Geef de juiste molecuulformules van X, Y en Z. Ga dus ook na welk atoom A is. 4
4. 23 punten

Een molecuul 2-chloorbutaan kan door reactie met een OH− ion een molecuul HCl verliezen. Men noemt dit type reactie een eliminatiereactie.



1. Geef de structuurformules van alle moleculen die door eliminatie van HCl uit 2-chloorbutaan gevormd kunnen worden. 3

Moleculen die dezelfde molecuulformule hebben maar een verschillende structuur noemt men isomeren. Bij 2-chloorbutaan doet zich een bijzondere vorm van isomerie voor, namelijk stereo-isomerie. Men spreekt (onder meer) hiervan als een molecuul niet identiek is aan zijn spiegelbeeld.

Van 2-chloorbutaan is hiernaast de ruimtelijke structuurformule van een van de twee mogelijke stereoisomeren getekend (stereoisomeer A).

In deze weergave liggen de als  weergegeven bindingen àchter het vlak van tekening en de als  weergegeven bindingen vóór dit vlak. De andere bindingen liggen ìn het vlak.

1. Teken de ruimtelijke structuurformules van de andere stereo-isomeer van 2-chloorbutaan. Maak gebruik van dezelfde manier van weergeven als bij stereo-isomeer A. 2

Men kan 2-chloorbutaan oplossen in een mengsel van alcohol en water.

Als men aan zo'n oplossing natronloog toevoegt, treedt behalve eliminatie van HCl ook substitutie van Cl op. Deze substitutie kan volgens twee mechanismen (mechanisme I. en mechanisme II., zie hieronder) verlopen. Welk mechanisme de overhand heeft is afhankelijk van de concentratie van het natronloog.

mechanisme I. 

mechanisme II. 

In geconcentreerde natronloog ontstaat uit stereo-isomeer A, naast eliminatieproducten, slechts één alkanol.

1. Teken de ruimtelijke structuurformule van dit alkanol. 3

In verdunde natronloog ontstaan uit stereo-isomeerA twéé stereo-isomere alkanolen.

1. Leg uit welk van de mechanismen een verklaring biedt voor het ontstaan van twee stereo-isomere alkanolen. 4

Een koolstofatoom met vier verschillende substituënten noemt men asymmetrisch. Van verbindingen waarvan de moleculen een asymmetrisch koolstofatoom bevatten (zoals bijvoorbeeld 2−chloorbutaan) bestaan twee stereo-isomeren. Wanneer in een molecuul n asymmetrische koolstofatomen aanwezig zijn, bestaan van dit molecuul doorgaans 2n stereo-isomeren. Hieronder zijn twee structuurformules (A en B) getekend.



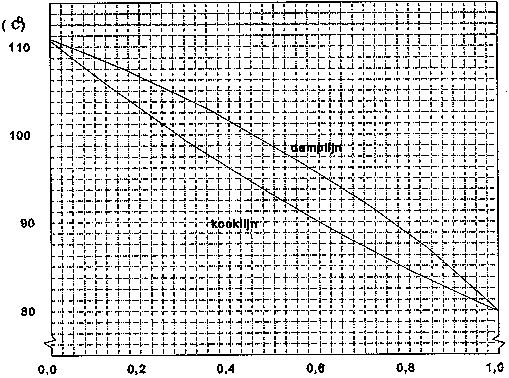
1. Neem deze structuurformules over en zet een \* bij de asymmetrische koolstofatomen die daarin voorkomen. 3

Nu blijkt dat het aantal stereo-isomeren van A kleiner is dan volgens de 2n regel.

1. Leg uit hoeveel stereo-isomeren van A zullen bestaan. 4

De stof met structuurformule B reageert nauwelijks met OH−-ionen. Zo is zelfs na twintig uur verwarmen in een ethanol/water mengsel met 30% NaOH nog geen omzetting van deze stof in eliminatie- of substitutieproducten waar te nemen.

1. Leg uit waarom deze stof zo slecht reageert met OH− ionen. 4
2. 9 punten

Hier is de "kooklus" weergegeven van een mengsel van benzeen en tolueen. Langs de horizontale as staat de molfractie benzeen

(molfractie benzeen = 

Langs de verticale as de temperatuur. De onderste lijn, de kooklijn geeft de kookpunten van de vloeistof bij verschillende samenstelling. Voor zuiver benzeen (rechts) is het kookpunt 80 oC, voor zuiver tolueen (links) 111 oC. Een mengsel van gelijke hoeveelheden (in mol) van benzeen en tolueen begint te koken bij 92,5 oC. De damp die bij deze temperatuur ontstaat bevat relatief meer benzeen (de vluchtigste stof). De molfractie benzeen in die damp kun je aflezen bij dezelfde temperatuur op de damplijn (dat is de bovenste lijn). Die fractie is 0,70. Naarmate er meer damp ontstaat verandert de samenstelling van de vloeistof, deze wordt relatief rijker aan tolueen. Hierdoor stijgt de temperatuur waarbij de vloeistof kookt. Dit geeft dus een kooktraject in plaats van een kookpunt. Andersom, als de damp met 70 mol% benzeen begint te condenseren (bij 92,5 oC) ontstaan druppeltjes vloeistof van 50 mol% benzeen. We zeggen dat een mengsel van 70 mol% benzeen een dauwpunt heeft van 92,5 oC. Naarmate er meer vloeistof ontstaat wordt de damp relatief rijker aan benzeen. Hierdoor daalt de temperatuur waarbij de damp condenseert; dit geeft een dauwtraject. In een destillatiekolom voor continue destillatie neemt de temperatuur van beneden naar boven af en de molfractie benzeen toe.

Deze toestand is stationair, dat wil zeggen dat op elke plaats in de destillatiekolom de samenstelling van de vloeistof en van de damp, de temperatuur en druk niet veranderen in de tijd. Vloeistof stroomt omlaag en gas omhoog.

In de kolom hiernaast heeft de damp van de bovenste schotel (y1) een benzeenfractie van 0,95. Deze damp wordt volledig gecondenseerd in een koeler. Het condensaat vloeit terug op de bovenste schotel.

1. Geef de molfractie benzeen (xo) in het condensaat. 2
2. En in de vloeistof die van de eerste schotel afkomt (x1). 3
3. Na hoeveel schotels is de molfractie benzeen in de aflopende vloeistof < 0,03? 4
4. 19 punten

Twee galvanische elementen worden geschakeld zoals in bovenstaande schets. RE is een referentieelektrode, Ag is een zilverelektrode, dezelfde in beide cellen.



In het begin bevatten beide cellen dezelfde oplossing, een mengsel van 50,0 cm3 0,0100 mol L−1 zilvernitraatoplossing en 50,0 cm3 0,0100 mol L−1 ammoniumnitraatoplossing. (ammoniumnitraat voorkomt storingen)

Het verband tussen de potentiaal *V* (in mV) van een zilverelektrode en de zilverionconcentratie [Ag+] (mol L−1) wordt gegeven door:

*V* = *V*o + 59,2 log [Ag+]. Hierin is *V*o een constante, dezelfde voor beide cellen.

Men neemt aan dat zilverionen als volgt een complex vormen met ammoniakmoleculen:

Ag+ + 2 NH3 →← Ag(NH3)2+

Men wil deze complexvorming bestuderen. Hiervoor voegt men aan halfcel 2 0,100 mol L−1 ammonia toe. Men meet de potentiaal *V*bron (in mV) bij elk toegevoegd volume *v* (in mL) ammonia. Men verkrijgt de volgende resultaten:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *v* (mL) | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 |
| *V*bron (mV) | 188 | 222 | 240 | 254 |

1. Toon aan dat voor dit galvanische element geldt: 3

−log [Ag+]2 =+ 2,301; [Ag+]2 = [Ag+] in halfcel 2

1. Bereken [Ag+] na elke toevoeging van ammonia. 2
2. Maak een tabel met [Ag+], [Ag(NH3)2+] en [NH3] in de oplossing van cel 2 na elke toevoeging van ammonia en bereken de evenwichtsconstante van de complexvorming voor elke oplossing. 12

Er zou ook een complex gevormd kunnen worden volgens:

Ag+ + NH3 →← Ag(NH3)+

1. Laat zien dat deze veronderstelling niet in overeenstemming is met de meetresultaten. 2

**EINDE VOORRONDE NSO 91**

## Uitwerking

Om u behulpzaam te zijn bij de correctie van het gemaakte werk, bieden wij u hierbij mogelijke uitwerkingen aan van de opgaven. Overigens betekent dit niet dat de gegeven uitwerking de enig goede is. Andere oplossingen zijn soms zeer wel mogelijk, afhankelijk van de vindingrijkheid van de kandidaten.

1. 15 punten
2. maximaal 1 punt

NH3 + H3O+ → NH4+ + H2O

1. maximaal 3 punten

Het equivalentiepunt ligt bij 26,8 (27) mL.

26,8 mL ⋅ 0,100 mol L−1 = 2,68 mmol H3O+ = 2,68 mmol NH4+

[NH3] = 2,68/25,0 = 0,107 mol L−1

1. maximaal 2 punten

Het equivalentiepunt in zuur milieu, veroorzaakt door het geconjugeerde zuur van een zwakke base.

1. maximaal 3 punten

Een zeer geschikt punt, halverwege de titratie, dus bij 13,4 mL. Daar geldt immers dat [base] = [gec. zuur] en dus *K*B = [OH−]

Bij 13,4 mL is de pH = 9,2 à 9,3 ⇒ pOH = 4,8 à 4,7, dus *K*B  = 2⋅10−5.

Je kunt natuurlijk ook een ander punt voor de berekening gebruiken.

1. maximaal 1 punten

ammoniumchloride

1. maximaal 2 punten

25,0 mL ammonia samen met 18,0 mL zoutzuur geeft 43,0 mL oplossing. Voor 400 mL buffer is dan nodig:

 = 233 mL ammonia en  = 167 mL zoutzuur.

1. maximaal 3 punten

233 mL ⋅ 0,107 M ammonia = 24,9 mmol NH3; 167 mL ⋅ 0,100 M zoutzuur = 16,7 mmol H3O+

400 mL bufferoplossing bevat 24,9 − 16,7 = 8,20 mmol NH3 en 16,7 mmol NH4+

*K*B = ; [OH−] = *K*B  =

9,82⋅10−6 mol L−1. pOH = 5,0 en pH = 9,0

1. 8 punten
2. maximaal 4 punten

100 g tandpasta komt overeen met 0,1 g fluor, dus 0,05 g F in NaF en ook 0,05 g F in Na2FPO3.

0,05⋅ = 0,111 g NaF, ofwel 0,111%



en 0,05⋅ = 0,379 g Na2FPO3, ofwel 0,379%.

1. maximaal 4 punten

FPO32− betekent P centraal en 4 liganden, een tetraëdermodel.

zonder niet-bindende elektronenparen: −2

1. 9 punten
2. maximaal 1 punten

H3O+ + OH− → 2 H2O

1. maximaal 2 punten

Bij de exotherme reactie van H3O+ met OH− komt warmte vrij. Hierdoor loopt de temperatuur op. Er wordt ook warmte aan de omgeving afgestaan. Uiteindelijk daalt de temperatuur weer naar omgevingstemperatuur.

1. maximaal 3 punten

*T* = 30,95 (31) − 24,00 = 6,95 K

*H* = −*Q* = −*T*⋅*cp* = −6,95⋅4,18⋅50 = −1,45⋅103 J/25 mmol.

*H* = −58,1 kJ/mol

1. maximaal 3 punten

1), 2) en 3). In alle gevallen zal de experimenteel bepaalde reactiewarmte *lager* zijn dan de werkelijke. In geval 1) en 2) krijg je minder reactieproduct dan je verwacht. In geval 3) verlies je warmte aan de omgeving.

1. 7 punten
2. maximaal 2 punten

Bij constante [NO2] neemt *s* evenredig toe met [F2], zie exp. 1 + 2 of 3 + 4.

Bij constante [F2] neemt *s* evenredig toe met [F2] [NO2], zie exp. 2 + 3.

Dus *s* is evenredig met [NO2] ⋅ [F2]; som van de exponenten is 2.

1. maximaal 2 punten

4,0⋅10−5 = *k* ⋅ (1,0⋅10−3)2. ⇒ 

1. maximaal 3 punten

 = 2,22⋅104 J = 22,2 kJ

1. 10 punten
2. maximaal 3 punten

*pV = nRT*.  = 22,4 L (berekening hoeft niet)

(Dit geldt dus voor 1 mol bij *p = p*o en *T* = 273,15)

Dus 22,4 L X betekent een molaire massa van 22,4⋅2,78 = 62,3 g mol−1.

Y 92,3 g mol−1.

Z 122,3 g mol−1.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| stof | massa-% | g H/mol | *n* | g **A**/mol |
| X | 9,72 | 6,06 | 6 | 56,3 |
| Y | 8,73 | 8,06 | 8 | 84,2 |
| Z | 8,23 | 10,07 | 10 | 112,2 |

1. maximaal 3 punten

Zie de laatste kolom in de tabel. De atoommassa van **A** is een veelvoud van 14 of 28. **A** moet dus N of Si zijn.

|  |  |
| --- | --- |
| N4H6 | Si2H6 |
| N6H8 | Si3H8 |
| N8H10 | Si4H10 |

1. maximaal 4 punten

De formules met N vervallen vanwege het aantal bindingsmogelijkheden voor N. ( De formules voor deze stikstofverbindingen hoeven dus ook niet in het antwoord opgenomen te zijn)

X = Si2H6; Y = Si3H8; Z = Si4H10

1. 23 punten
2. maximaal 3 punten



1. maximaal 2 punten



1. maximaal 3 punten



1. maximaal 4 punten

Twee substitutieproducten vooronderstellen een symmetrisch intermediair, derhalve mechanisme I. Met het vlakke carboniumion: dit vlakke carbokation kan van twee kanten worden aangevallen.

1. maximaal 3 punten



Of **A** of **B** goed: 2 punten. **B** heeft een inwendig spiegelvlak, daar zijn dus geen asymmetrische C-atomen.

1. maximaal 4 punten

Door de starre ringstructuur zijn er van **a** maar twee stereo-isomeren mogelijk, n.l. **A** en zijn spiegelbeeld.

1. maximaal 4 punten

Door de starre ringstructuur is 1) omklappen van configuratie, mechanisme II, niet mogelijk en 2) een vlak intermediair, volgens mechanisme I, is evenmin mogelijk. Kortom substitutie is niet mogelijk. Eliminatie is ook uitgesloten, omdat een koolstofatoom met dubbele binding een vlakke omringing heeft. Dat is in deze structuur niet mogelijk.

1. 9 punten
2. maximaal 2 punten

molfractie *x*o = molfractie *y*1 = 0,95

1. maximaal 3 punten

Bij zelfde *T* van damplijn naar kooklijn, betekent een molfractie *x*1 = 0,87.

1. maximaal 4 punten

Zie grafiek; na 7 schotels of 8 (afhankelijk van liniaalgebruik). Minder dan 7 is fout.

1. 19 punten
2. maximaal 3 punten

*V*bron = *V*ox − *V*red = *V*halfcel I − *V*halfcel 2

*V*° + 59,2⋅log[Ag+]1 − (*V*° + 59,2⋅log[Ag+]2) = 59,2⋅log 5,00⋅10−3 − 59,2⋅log [Ag+]2

−log[Ag+]2 = 

1. maximaal 2 punten

Invullen in de formule levert de volgende tabel.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *v* | *V*bron | [Ag+] |
| 20,0 | 188 | 3,34⋅10−6 |
| 30,0 | 222 | 8,89⋅10−7 |
| 40,0 | 240 | 4,42⋅10−7 |
| 50,0 | 254 | 2,56⋅10−7 |

1. maximaal 12 punten

Ag+ + 2 NH3  Ag(NH3)2+. 

Door toevoegen van NH3 neemt [Ag+] aanzienlijk af (zie tabel) door complexvorming, een aflopend evenwicht. Dus 50 mL 0,010 M = 0,50 mmol Ag(NH3)2+.

1 mol Ag+ neemt 2 mol NH3 op. Bij de eerste portie NH3 die overblijft, is de toegevoegde hoeveelheid verminderd met 2⋅0,50 mmol = 1 mmol.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *v*tot | [Ag+] zie vorige tabel | [Ag(NH3)2+] | [NH3] |
| 120 | 3,34⋅10−6 | 0,50/120 = 4,17⋅10−3 | (0,10⋅20 − 1,0)/120 = 8,33⋅10−3 |
| 130 | 8,89⋅10−7 | 0,50/130 = 3,85⋅10−3 | (0,10⋅30 − 1,0)/130 = 1,54⋅10−2 |
| 140 | 4,42⋅10−7 | 0,50/140 = 3,57⋅10−3 | (0,10⋅40 − 1,0)/140 = 2,14⋅10−3 |
| 150 | 2,56⋅10−7 | 0,50/150 = 3,33⋅10−3 | (0,10⋅50 − 1,0)/150 = 2,67⋅10−2 |

Uit enkele berekeningen achteraf (ter controle tenminste 2 berekeningen) blijkt dat *Kc* = 1,80⋅10−7.

1. maximaal 2 punten

*Kc* –berekeningen met Ag(NH3)2+ in de eerste macht levert voor het eerste experiment een waarde van 1,50⋅105 en bij het tweede experiment 2,81⋅106. Dus geen constante waarden.

*Hier ook tenminste twee Kc-berekeningen geven.*