# Voorronde 1994

## Opgaven

9 februari 1994

 Deze voorronde bestaat uit 27 vragen

 De tijdsduur van de voorronde is maximaal 3 klokuren

 Benodigde hulpmiddelen:  BINAS tabellenboek

 elektronisch rekenapparaat

 liniaal

 millimeterpapier

 In de kantlijn is vóór elke vraag het aantal punten vermeld dat een juist antwoord op die vraag oplevert

OPGAVE 1

Als zilverionen worden toegevoegd aan een oplossing met cyanide ontstaan complexe ionen Ag(CN)2. Als alle cyanide in het complex gebonden is, vormt zich bij verdere toevoeging van zilverionen een neerslag van AgCN(s) .

Thiocyanaat kan gebruikt worden om de concentratie zilverionen in een oplossing te bepalen. Daarbij verloopt de volgende reactie:

Ag+(aq) + SCN(aq)  AgSCN(s)

Een oplossing met kaliumcyanide en kaliumchloride wordt getitreerd met 5,000**.**102 mol dm3 oplossing van zilvernitraat totdat een blijvende, zwakke troebeling ontstaat van AgCN. Deze troebeling ontstaat na toevoeging van 20,00 cm3 oplossing van zilvernitraat.

3p  Bereken de massa van kaliumcyanide in de oplossing.

Hierna voegt men nog 37,50 cm3 van dezelfde oplossing van zilvernitraat toe en het gevormde neerslag wordt afgefiltreerd. Het filtraat wordt getitreerd met een 1,200**.**102 mol dm3 oplossing van kaliumthiocyanaat. Hiervoor gebruikt men 12,10 cm3 titreeroplossing.

4p  Bereken de massa kaliumchloride in de oplossing

OPGAVE 2

Kalksteen (calciumcarbonaat) wordt in grote hoeveelheden gebruikt voor de productie van ongebluste kalk. Ongebluste kalk is een belangrijk bestanddeel van bouwmaterialen, zoals mortel en cement. Het branden van kalk is een chemisch proces dat al in de oude tijd bekend was.

2p  Geef de reactievergelijking van het branden van kalk en geef de evenwichtsvoorwaarde van het hierbij horende heterogene evenwicht.

De partiaaldruk,bij evenwicht varieert met de temperatuur volgens onderstaande tabel.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *T* (K) | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
| (atm) | 5,0**.**104 | 1,0**.**102 | 0,11 | 0,79 | 4,0 | 15,9 |

4p  Bereken *G*o van de ontleding van calciumcarbonaat bij elke temperatuur. Teken een grafiek van *G*o als functie van de temperatuur *T*.

2p  Bereken met behulp van de grafiek de entropieverandering *S*o van deze ontleding.

2p  Wat is de betekenis van het teken (+ of ) van *S*o? Maak in het kort duidelijk hoe dit teken voorspeld zou kunnen worden met behulp van de reactievergelijking.

3p  Bereken met behulp van de grafiek de reactieenthalpie *H*o van deze ontleding. Is de reactie endotherm of exotherm?

3p  In welk temperatuurgebied verloopt de ontleding van calciumcarbonaat spontaan bij 1 atm?

OPGAVE 3



Men titreert 25,0 ml van een zwakke eenwaardige base B met 0,100 M zoutzuur. Met behulp van een pHmeter vindt men bijgaande titratiecurve (grafiek 1).

3p  Bereken met behulp van de titratiecurve de beginconcentratie van base B.

2p  Hoe kun je aan de grafiek zien dat B een zwakke base is?

Om een titratiecurve te beschrijven maakt men wel gebruik van de titratiegraad *f* die gedefiniëerd wordt als:

*f* = 

2p  Bereken *f* bij pH = 9,0.



Theoretisch voldoet een titratie van een zwakke base met een sterk zuur voor 0,01 < f < 0,99 aan de formule:

pH = constante 

In grafiek 2 is de pH uitgezet tegen .

4p  Leid af dat deze formule geldt voor een titratie van een zwakke base met een sterk zuur.

2p  Leg uit wat de betekenis is van de 'constante' in de gegeven formule en bepaal de waarde ervan met behulp grafiek 2.

OPGAVE 4

oXyleen (1,2dimethylbenzeen) kan met behulp van een aangezuurde permanganaatoplossing omgezet worden in ftaalzuur (1,2benzeendicarbonzuur).

4p  Geef de vergelijking van deze reactie in molecuulformules.

In de literatuur vindt men de volgende waarden voor de zuurconstanten van ftaalzuur en tereftaalzuur (1,4benzeendicarbonzuur).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | *K*z1 | *K*z2 |
| ftaalzuurtereftaalzuur | 1,3**⋅**1033,1**⋅**104 | 3,9**⋅**1061,5**⋅**105 |

De eerste zuurconstante van ftaalzuur is dus groter dan die van tereftaalzuur, terwijl de tweede zuurconstante juist kleiner is. Men verklaart dit door aan te nemen dat er in ftaalzuur een inwendige (intramoleculaire) waterstofbrug kan optreden en bij tereftaalzuur niet.

4p  Laat met behulp van ruimtelijke structuurformules van beide zuren zien dat bij ftaalzuur zo'n inwendige waterstofbrug mogelijk is en bij tereftaalzuur niet. Geef de waterstofbrug met een stippellijn aan.

4p  Verklaar nu kwalitatief de gemeten verschillen in de zuurconstanten.

Als men een sterk wateronttrekkende stof aan ethanol toevoegt ontstaat bij niet te hoge temperatuur ethoxyethaan.

3p  Geef de vergelijking van deze reactie in structuurformules.

Een dergelijke reactie treedt ook op bij toevoegen van een sterk wateronttrekkende stof aan een organisch zuur; hierbij wordt een zuuranhydride gevormd. Zo ontstaat uit azijnzuur azijnzuuranhydride, C4H6O3 en uit ftaalzuur ftaalzuuuranhydride, C8H4O3.

4p  Geef de vergelijkingen van beide reacties in structuurformules.

OPGAVE 5

Twee mogelijkheden om een molecuul etheen af te beelden vind je in figuur 1.



Figuur

Als je langs de centrale CC as van het linkermodel kijkt, krijg je het rechter model (de cirkel stelt het voorste Catoom voor).

In deze modellen valt de projectie van de waterstofatomen aan het voorste koolstofatoom samen met de waterstofatomen aan het achterste koolstofatoom. Men noemt deze modellen *bedekkend*. In figuur 2 staan de bijbehorende *alternerende* modellen.



Figuur

Er zijn twee stoffen bekend, waaraan men de naam 1,2dichlooretheen kan toekennen. Men kan het bestaan van twee stoffen 1,2dichlooretheen niet alleen verklaren met behulp van het bedekkende model (figuur 3), maar ook met behulp van het alternerende model (figuur 4)



Figuur

3p  Leg uit dat de modellen in figuur 4 van elkaar verschillen.



Figuur

Enkele eigenschappen van de twee stoffen 1,2dichlooretheen (A en B) zijn:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| stof | smeltpunt | kookpunt | dichtheid |
| AB | 50,0 oC80,5 oC | 47,5 oC60,3 oC | 1,26 g cm31,28 g cm3 |

3p  Leg uit dat het alternerende model geen verklaring geeft voor het bestaan van stoffen A en B.

Een belangrijke eigenschap van moleculen is het dipoolmoment. Dit is het product van de hoeveelheid positieve lading en de afstand tussen de zwaartepunten van de positieve lading enerzijds en de negatieve lading anderzijds. In onderstaande tabel staan gegevens over dipoolmomenten van dichlooretheenmoleculen:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| stof | formule | dipoolmomentin 1030 C m |
| 1,1dichlooretheen1,2dichlooretheen (A)1,2dichlooretheen (B) | C2H2Cl2C2H2Cl2C2H2Cl2 | 4,50,06,3 |

3p  Leg uit dat ook op grond van de dipoolmomenten van A en B het alternerend model moet worden verworpen.

Van een molecuul *ethaan* kan men met modellen oneindig veel verschillende afbeeldingen maken. We zullen ons hierbij beperken tot het bedekkend en een alternerend model. Dit alternerend model kan men afleiden uit het bedekkend model door een methylgroep 60o te draaien om de CCas.



Figuur

Er is maar één stof bekend waaraan men de naam 1,2dichlooreth*aa*n mag toekennen. Het is een kleurloze stof met smeltpunt 35 oC en kookpunt 83 oC. Toch levert zowel het bedekkend als het alternerend model verschillende structuren op; men noemt deze structuren *conformaties* van 1,2dichloorethaan. Zie als voorbeelden figuur 6.



Figuur

4p  Hoeveel conformaties van 1,2dichloorethaan levert het bedekkend model op en hoeveel conformaties het alternerend model? Licht je antwoord toe.

Men neemt aan dat beide chlooratomen in een molecuul 1,2dichloorethaan enigszins negatief geladen zijn. Als gevolg hiervan bestaan er energieverschillen tussen de conformaties.

4p  Welke conformatie van 1,2dichloorethaan zal, als gevolg van de negatieve ladingen van de chlooratomen, de laagste energie en welke de hoogste bezitten? Licht je antwoord toe.

OPGAVE 6

Het koolstofatoom naast een karakteristieke groep wordt aangeduid als het C atoom. Aldehyden met waterstofatomen aan het C atoom reageren onder invloed van zuur of base. Als ethanal wordt verwarmd onder invloed van verdunde base ontstaat 3hydroxybutanal.

3p  Geef van deze reactie de reactievergelijking in structuurformules.

Men neemt voor deze reactie een driestapsmechanisme aan.

Een hydroxideion onttrekt een waterstofion van het aC atoom van ethanal. Er ontstaat dan een carbanion **I**.

Dit carbanion **I** valt het carbonylkoolstofatoom van een ethanalmolecuul aan. Hierbij ontstaat ion **II**.

Ion **II** onttrekt een waterstofion aan een watermolecuul.

4p  Geef dit driestapsmechanisme weer met structuurformules.

Als ethanal wordt verwarmd onder invloed van verdund zuur ontstaat niet 3hydroxybutanal, maar 2butenal. Bij deze reactie heeft het zuur twee functies. Het katalyseert de omzetting van de carbonylverbinding in een enolvorm en het protoneert een carbonylverbinding die dan op zijn beurt met het enol kan reageren. De reactie die dan plaatsvindt kan afhankelijk van je gezichtspunt beschouwd worden ofwel als een zuurgekatalyseerde nucleofiele additie aan de carbonylgroep, ofwel als een elektrofiele additie aan een alkeen.

Het gevormde reactieproduct wordt in het zure milieu zeer snel gedehydrateerd. Hierbij ontstaat 2butenal.

5p  Geef bovenbeschreven mechanisme in structuurformules weer. Dus de omzetting van de carbonylverbinding in het enol, de protonering van de carbonylgroep, de daaropvolgende additie en de dehydratering van het additieproduct.

Aldehyden zonder Hatomen aan aC reageren ook wanneer zij met sterke base worden verhit. In dit geval treedt een redoxreactie op, waarbij uit het aldehyde het overeenkomstige alcohol en zuur(rest) ontstaan. Deze reactie heet de Cannizzaroreactie.

Bij de Cannizzaroreactie met OH als base is de eerste stap aanhechting van een OH groep aan een carbonylC atoom van het aldehyde. In de tweede stap wordt gelijktijdig de alcohol en het zuurrest gevormd.

6p  Geef voor het aldehyde methanal dit tweestapsmechanisme weer met elektronenformules. Geef het verschuiven van elektronenparen aan met kromme pijlen.

##

## Antwoordmodel

De maximumscore voor dit werk bedraagt **90** punten

Bij de correctie van het werk moet van bijgaand antwoordmodel worden gebruik gemaakt.

Daarnaast dienen de algemene regels, zoals die bij correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt, te worden aangehouden.

OPGAVE

  **Maximumscore 3**

Een juiste berekening leidt tot de uitkomst 130,2 mg

* berekening aantal mmol toegevoegd zilvernitraat: 20,00 cm3 × 5,000⋅102= 1,000 mmol 1
* berekening aantal mmol aanwezig CN: aantal mmol toegevoegd zilvernitraat maal 2 = 2,000 mmol CN 1
* berekening massa KCN: aantal mmol CN maal de massa van een mol KCN:
2,000 mmol CN ⋅ 65,12= 130,2 mg 1

  **Maximumscore 4**

Een juiste berekening leidt tot de uitkomst 54,41 mg

* berekening nog aanwezig aantal mmol Ag+ 0,01200× 12,10 cm3 = 0,1452 mmol 1
* berekening aantal mmol toegevoegd zilvernitraat: 37,50 cm3 × 5,000⋅102= 1,875 mmol toegevoegd AgNO3 1
* aantal mmol toegevoegd zilvernitraat  aantal mmol Ag(CN)2  aantal mmol nog aanwezig Ag+ = aantal mmol Cl; 1,875 1,000 0,1452 = 0,7298 mmol Cl 1
* berekening aantal mmol KCl: aantal mmol Cl maal massa van een mol KCl 0,7298 mmol:
× 74,56= 54,41 mg 1

OPGAVE 2

 3 **Maximumscore 2**

*Kp* =  of *K*c = [CO2]

* Indien *p* voor CO2 in *Kp* is weggelaten, of de concentratiehaken bij *Kc* 1

  **Maximumscore 4**

*G*o (*T*) = *RT*ln*Kp*

* juiste formule voor de berekening van *G*o (*T*) 1
* juiste waarden voor *G*o (*T*) 2

|  |  |
| --- | --- |
| *T* (K) | *G*o (104 J) |
| 8009001000110012001300 | 5,063,451,840,2161,382,99 |

* correcte verwerking in een grafiek 1

  **Maximumscore 2**

Een juiste berekening leidt tot de uitkomst 1,61⋅102 J K1

* juiste formule: *G*o(*T*) = *H*o  *T**S*o = *H*o  *S*o ⋅ *T* 1
* berekening *S*o, bijv. uit twee meetwaarden of met behulp van de richtingscoëfficiënt *S*o van de grafiek  1

  **Maximumscore 2**

* betekenis teken 1
* relatie met reactievergelijking; toename aantal mol gas 1

  **Maximumscore 3**

Een juiste berekening leidt tot de uitkomst 1,79⋅105 J

* juiste formule: *G*o(*T*) = *H*o  *T**S*o 1
* berekening *H*o, bijv. uit twee meetwaarden of bij evenwicht *H* = *T**S*
*H*o = 1112 K × 1,61⋅102 J/K = 1,79⋅105 J 1
* reactie is dus endotherm 1

  **Maximumscore 3**

* reactie verloopt spontaan als *G* < 0 1
* *G*o = 1,79⋅105 1,61⋅102*T*x < 0 1
* *T*x > 1112 K 1

OPGAVE

  **Maximumscore 3**

* B + H+ → HB+ 1
* aflezen equivalentiepunt met berekening: 20,3 ml 0,100 M zoutzuur – 2,03 mmol B 1
* [B]o =  = 8,12**.**102 mol L1 1

  **Maximumscore 2**

* na de pijl 1
* juiste coëfficiënten 1

of

Een sterke base met [B]o = 8,12**.**102 zou een pH van 12,91 hebben. Hier is de pHo = 10,30

  **Maximumscore 2**

* Bij pH = 9,0 is er 14 mL zoutzuur toegevoegd 1
*  == 0,69 1

  **Maximumscore 4**

* HB+ + H2O →← H3O+ + B 1
* *K*z(HB+) =  ⇒ pH = p*K*z  log 1
*  =  2

  **Maximumscore 2**

* constante is p*K*z van het geconjugeerde zuur HB+ van de zwakke base B 1
* pH = p*K*z = 9,3 bij log = 0. 1

OPGAVE

  **Maximumscore 4**

5 C6H4(CH3)2 +12 MnO4 + 36 H+ → 5C6H4(COOH)2 + 12 Mn2+ + 28 H2O

* juiste formules voor de pijl 1
* juiste formules na de pijl 1
* juiste coëfficiënten 2

  **Maximumscore 4**



* juiste structuurformules 2
* juiste bindingshoeken 1
* vermelding Hbrug 1

  **Maximumscore 4**

* door de inwendige Hbrug bij ftaalzuur wordt de OH band losser en dus makkelijker te verbreken 1
* daardoor *K*z1 van ftaalzuur groter dan bij tereftaalzuur 1
* als één OH band verbroken is, wordt door de negatieve lading de tweede 'zure' H bij ftaalzuur meer tegengehouden dan bij tereftaalzuur 1
* daardoor *K*z2 van ftaalzuur kleiner dan bij tereftaalzuur 1

of:

* bij het eenwaardig negatieve zuurrestion van ftaalzuur wordt door de Hbrug vorming de negatieve lading over twee Oatomen verspreid 2
* daardoor is het stabieler dan dat van tereftaalzuur 2

 17 **Maximumscore 3**

2 C2H5OH 6 C2H5OC2H5 + H2O

* formule ethanol voor de pijl 1
* formule ethoxyethaan en H2O na de pijl 1
* juiste coëfficiënten 1

  **Maximumscore 4**



2

2

OPGAVE

  **Maximumscore 3**

* De kern van de uitleg is de constatering dat de modellen in figuur 4 spiegelbeelden zijn, en dus niet identiek

  **Maximumscore 3**

De kern van de uitleg is de constatering dat stoffen waarvan de moleculen spiegelbeelden zijn (enantiomeren), dezelfde smeltpunten hebben

  **Maximumscore 3**

Uit de uitleg moet blijken dat volgens het bedekkende model één van beide 1,2dichloorethenen een dipoolmoment gelijk aan nul heeft, en de andere niet, terwijl volgens het alternerend model beide hetzelfde dipoolmoment moeten hebben.

  **Maximumscore 4**

* beschrijving van de drie bedekkende conformaties (één waarbij de twee chlooratomen elkaar bedekken,en twee enantiomere conformaties waarbij de chlooratomen een waterstofatoom bedekken) of tekening van deze drie conformaties 2
* beschrijving van de drie alternerende conformaties (één waarbij de twee chlooratomen in elkaars verlengde staan, twee enantiomere conformaties waarbij de chlooratomen een hoek van 60o met elkaar maken; of tekening van deze drie conformaties 2

  **Maximumscore 4**

* hoogste energie waarbij chlooratomen het dichtst bij elkaar zitten 1
* dat is de bedekkende conformatie met de twee chlooratomen in synpositie 1
* laagste energie waarbij chlooratomen het verst van elkaar zitten 1
* dat is de alternerende conformatie met de chlooratomen in transpositie 1

OPGAVE

  **Maximumscore 3**



* OH als katalysator aangegeven 1
* links juiste structuurformule en coëfficiënt 1
* rechts juiste structuurformule 1

  **Maximumscore 4**



1

2

1

  **Maximumscore 5**

1

1

2

1



  **Maximumscore 6**



* links juiste elektronenformules 1
* rechts juiste elektronenformule 1
* kromme pijlen 1
* links juiste elektronenformules 1
* rechts juiste elektronenformules 1
* kromme pijlen 1

### EINDE