

Nationale Chemieolympiade

Theoriedeel, dinsdag 16 juni 1981 van 8.30 tot 12.30 uur.

Deze theorietoets bestaat uit 20 vragen, verdeeld over 4 opgaven.

Opgave 1

Een verbinding A met molmassa 116 bevat 41,38 % C; 3,45 % H en zuurstof. De verbinding reageert met basen waarbij zouten ontstaan en ontkleurt broomwater. Ter bepaling van de structuur van deze verbinding wordt A geoxideerd. Daarbij ontstaat B. Eigenschappen van B zijn:

1° B ontkleurt een oplossing van kaliumpermanganaat, waarbij tegelijkertijd koolstofdioxide ontstaat.

2° B geeft een neerslag van een onoplosbaar zout wanneer calciumhydroxide oplossing wordt toegevoegd.

De verbinding A gaat bij verhitting tot 140°C gemakkelijk over in een andere verbinding, waarbij water wordt afgestaan.

- 1. Bepaal uit bovenstaande gegevens de structuurformule van A.
- 2. Geef de naam van A.
- 2. Geef alle beschreven reacties weer met schematische vergelijkingen (geen kloppende vergelijkingen, maar wel de organische stoffen in structuur).
- 3. Geef de structuurformule van een stereoisomeer van A. Hoe zou je de ene isomeer van de andere chemisch kunnen onderscheiden?

Opgave 2

A. Van de reactie van halogenen met alkanen is bekend dat die substitutiereactie verloopt via een kettingreactie met een radicaalmechanisme.

- 4. Geef het mechanisme voor de chlorering van methaan tot monochloormethaan.
- 5. Leg uit waarom de propagatiestappen –de eigenlijke ketting dus– de terminatiereacties overheersen. Immers terminatiereacties zijn veel sneller, omdat dan combinaties van onstabiele radicalen tot stabiele moleculen plaatsvinden.
- 6. 1. Bereken ΔH voor ieder van de 2 stappen in de propagatie bij de chlorering van methaan tot monochloormethaan.
2. Leg uit waarom het algemeen aanvaarde mechanisme uit energetisch oogpunt waarschijnlijker is dan het volgende:
 $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}\cdot$
 $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$
Maak daarbij gebruik van de volgende gegeven bindingsenthalpieën (in kJ/mol):

H—H	–436,2	H—Cl	–432,1	C—Cl	–339,1
Cl—Cl	–242,8	C—H	–413,2		
- 7. Hoe zou de aanwezigheid van O_2 in het reactiemengsel de snelheid van de chlorering van methaan beïnvloeden? Motiveer het antwoord.

B. Fotochemische chlorering van 2-methylbutaan geeft een mengsel van monochloorproducten, t.w.

- 36% 2-chloor-3-methylbutaan
- 28% 2-chloor-2-methylbutaan
- 24% 1-chloor-2-methylbutaan

- 12% 1—chlor—3—methylbutaan
- 8 Tracht hieruit conclusies te trekken (een kwantitatieve benadering) over de reactiviteit van de C—H-binding bij primaire, secundaire en tertiaire C-atomen in de chloreringsreactie.

■ Opgave 3

De katalytische hydrogenering van ethyn (acetyleen) tot etheen gaat samen met een gedeeltelijk dóórhydrogeneren van etheen tot ethaan.

Om een geschikte katalysator te vinden voor dit proces (van ethyn tot etheen) worden de katalytische activiteit en de selectiviteit van 6 metalen uit groep VIII van het Periodiek Systeem onderzocht.

Het omgezet percentage ethyn is een maat voor de activiteit van de katalysator, terwijl het percentage gevormd etheen een maat is voor de selectiviteit.

Voor het onderzoek wordt een reactievat met een volume van 1,218 liter bij 293 K gevuld met een gasmengsel van ethyn en waterstof in een molaire verhouding van 1 : 2 tot een druk $p_0 = 60 \cdot 10^3$ Pa.

- 9 Bereken hoeveel mol ethyn en hoeveel mol waterstof in het reactievat aanwezig zijn.
- Het vat wordt gedurende een bepaalde tijd —voor alle katalysatoren hetzelfde— verhit op een temperatuur van 340 K en daarna zeer snel afgekoeld tot 293 K. Daarna wordt de einddruk p gemeten. De gegevens daarvan staan verzameld in onderstaande tabel.
- 10 Geef de vergelijkingen van de opgetreden reacties
- 11 Welke gassen zijn aanwezig in het uiteindelijke reactiemengsel?
- 12 Bereken het totaal aantal mol gas, uitgedrukt in p .

Bij deze temperatuur (293 K) wordt een monster gas uit het vat genomen voor onderzoek, waardoor de druk in het vat daalt met $20 \cdot 10^3$ Pa.

Vervolgens wordt het gasmonster nu behandeld met V mL van een aangezuurde 0,1 molair oplossing van KMnO_4 . Zie tabel. Daarbij oxideert ethyn tot methaanzuur (mierenzuur) en etheen tot 1,2-ethaandiol.

kat.	p (in Pa)	V (in mL)
Ni	$44,0 \cdot 10^3$	30,9
Ru	$38,4 \cdot 10^3$	21,7
Rh	$31,0 \cdot 10^3$	15,5
Pd	$41,6 \cdot 10^3$	24,2
Ir	$38,4 \cdot 10^3$	27,5
Pt	$44,0 \cdot 10^3$	26,4

- 13 Geef de reactievergelijkingen van de beide redoxreacties.
- 14 Bereken hoeveel mol KMnO_4 oplossing nodig zou zijn voor een totaal gasmengsel met druk p . Het antwoord uit te drukken in p en V .
- 15 Bereken de molaire samenstelling van het gasmengsel aan het eind van de reactie.
- 16 Plaats de onderzochte metalen in volgorde van afnemende katalytische activiteit en van afnemende selectiviteit.

■ Opgave 4

5 mL van een oplossing die Fe^{3+} -ionen bevat worden toegevoegd aan 15 mL van een oplossing van waterstofperoxide. Dit reactiemengsel wordt in een thermostaat van 293 K geplaatst. Als de temperatuur van het reactiemengsel gelijk is aan die van de thermostaat beginnen we met het meten van het volume zuurstof dat ontwikkeld wordt. Dat beginmoment noemen we t_0 .

Na 6 metingen wordt de temperatuur van de thermostaat verhoogd tot 313 K. Een nieuwe serie metingen begint zodra het reactiemengsel deze temperatuur van 313 K heeft bereikt. De resultaten van

beide meetseries staan in onderstaande tabel verzameld. Alle volumina zijn gegeven onder standaardomstandigheden van temperatuur en druk en reeds gecorrigeerd voor de partiële dampdruk van water.

t (in min.)	V (in mL)	
	293 K	313 K
0 (= t_0)	0	0
1	7,2	10,1
2	14,0	18,4
3	20,4	25,2
4	26,5	30,7
5	32,3	35,2
6	37,8	39,0

Het is voorts bekend dat de homogene katalytische ontleding van H_2O_2 in tegenwoordigheid van Fe^{3+} ionen kan worden beschreven met de kinetische vergelijking voor een eerste orde reactie: $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$

Hierin stellen c_0 en c de molaire concentraties van H_2O_2 in het reactiemengsel voor op de momenten $t = 0$ en t , na het begin van het proces. k is de snelheidsconstante.

- 17 Bepaal de waarde van de snelheidsconstanten bij 293 K en bij 313 K (in s^{-1}) (doe dat bijvoorbeeld grafisch).
- 18 Bepaal de activeringsenergie van dit proces.
- 19 Hoe groot is de molaire concentratie van H_2O_2 op het moment t_0 , dus op het moment dat we de volumemetingen beginnen bij 293 K?
- 20 Dezelfde vraag voor 313 K.

Nationale Chemieolympiade

Practicum, woensdag 17 juni 1981 van 8.30 tot 12.30 uur.

Opgave 1. KWALITATIEVE ANALYSE

In 6 reageerbuizen bevinden zich 6 organische stoffen, waarvan 4 stoffen (alifatisch of aromatisch) een carbonylgroep (d.i. $>C=O$) bevatten.

Identificeer alleen de 4 stoffen met carbonylgroep door gebruik te maken van:

- Fehling's reagens (= Haines' reagens)
- Tollens reagens
- Schiffs reagens
- Jood-jodide oplossing in water (I_3^- -ion)
- 2,4-dinitrofenylhydrazine

Verder zijn de molecuulmassa's van de 4 carbonylverbindingen: 58, 72, 106 en 182 u.

Geef de naam en de structuurformule van de geïdentificeerde carbonylverbindingen.

Opgave 2 KWALITATIEVE ANALYSE

In 6 reageerbuizen bevinden zich 6 anorganische zouten in water opgelost. Een aantal zouten daarvan zijn kaliumzouten.

Identificeer de inhoud van deze 6 reageerbuizen door onderlinge reacties en door gebruik te maken van 1 M zwavelzuuroplossing.

- Geef een verslag van de uitgevoerde experimenten in een roosterschema met vermelding van de waarnemingen.
- Geef de vergelijkingen van de opgetreden reacties.
- Geef de naam en formule van de opgeloste stoffen in de 6 reageerbuizen.

Opgave 3. KWANTITATIEVE ANALYSE.

Bepaling van het gehalte waterstofperoxide m.b.v. kaliumpermanganaat

Gegeven is een oplossing die verkregen is door 40 g H_2O_2 (van ongeveer 30 massa %) met water te verdunnen tot 1,00 liter.

Pipetteer van deze oplossing 25,00 mL in een maatkolf van 100 mL en vul aan tot de maatstreep.

Pipetteer van deze verdunde oplossing 25,00 mL in een erlenmeyer, voeg 10 mL 2 M zwavelzuuroplossing toe en titreer met 0,02 M kaliumpermanganaatoplossing tot de eerste blijvend roze tint.

Doe dit in duplo.

Bepaal tevens de titer van de gebruikte 0,02 M kaliumpermanganaatoplossing m.b.v. gestandaardiseerde 0,050 M oxaalzuuroplossing.

Doe dit ook in duplo.

- Geef de resultaten van de beide titraties in duplo onder vermelding van:

eindstand	mL
beginstand	mL
verbruikt	mL
- Geef de vergelijking van de beide titratie reacties.
- Bereken het gehalte van de oorspronkelijke (geconcentreerde) H_2O_2 -oplossing in massa %.