

## 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

### ■ Opgave 1

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  $5,0 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{HClO}_4$  wordt toegevoegd? Antwoord in 2 decimalen.
- 3 Welke verandering treedt er in de pH op, als aan 100 mL bufferoplossing  $5,0 \cdot 10^{-5}$  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).

### ■ Opgave 2

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.

- 6 Bereken de evenwichtsconcentraties van  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  en  $\text{Br}^-$ .

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.

### ■ Opgave 3

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

- oxidatie van Zn
  - reductie van  $\text{MnO}_2$  tot  $\text{MnO}(\text{OH})$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -elektrolyt.
- 7 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.

- 8 Hoe groot is de standaardpotentiaal van de mangaanreactie?
- 9 Hoeveel Ah (ampère-uren) zijn er te verwachten per g  $\text{MnO}_2$ ?

Bij redoxreacties geldt dat  $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta V^\circ$ . Hierin is  $n$  het aantal elektronen dat bij de reactie betrokken is;  $F$  is de constante van Faraday.

- 10 Bereken  $\Delta G^\circ$  en  $K$  voor deze reactie bij 25° C (298 K).

## Opgave 4

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  $^{128}\text{I}_2$ .

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 $N_t$ per min. in de teller	6985	5111	2753	2117	1256	584	351

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

Radioactieve reacties zijn eerste orde reacties.

- 12 Bepaal:

- grafisch de vervalconstante van  $^{128}\text{I}$ .
  - grafisch  $N_0$
  - de halveringstijd van  $^{128}\text{I}$ .
- Aanwijzing: Zet  $\ln N_t$  uit tegen de tijd.

## Opgave 5

I.

1,000 g van een organische verbinding **A** met molmassa 72,00 levert bij de elementanalyse 2,444 g  $\text{CO}_2$  en 1,001 g  $\text{H}_2\text{O}$  op.

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

Aan **A** wordt blauwzuur (waterstofcyanide) geaddeerd, waarbij een stof **B** ontstaat, die na volledige hydrolyse (met  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 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.

- 13 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.

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

## Opgave 6

Eén mol van een witte, kristallijne 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  $\text{KMnO}_4$  in zuur milieu, waarbij een stof **D** ontstaat. **D** kan watervrij worden verkregen door kristallisatie bij een temperatuur beneden  $17^\circ\text{C}$ .

De tweede portie van **B** wordt door een nucleofiele substitutiereactie ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) met  $\text{HBr}$  omgezet in **E**.

**E** wordt door destillatie gezuiverd, opgelost in ether en in reactie gebracht met  $\text{Mg}$  (Grignardreactie)<sup>1)</sup>; 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 homologe van D.

Zowel D als G worden in reactie gebracht met fosfortrichloride<sup>2)</sup>, 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 FeCl<sub>3</sub> of AlCl<sub>3</sub> als katalysator. Daarbij ontstaan weer twee homologen K en L.

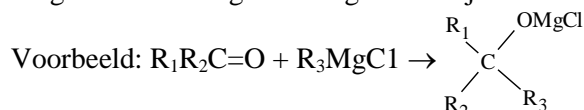
Gegeven is dat K en L wel reageren met 2,4-dinitrofenylhydrazine, maar niet met een ammoniakale zilvernitraatoplossing.

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

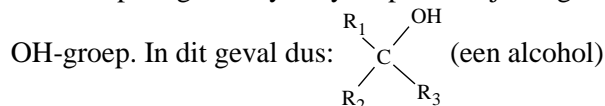
Noten:

1) toelichting op de Grignardreactie.

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



De daarop volgende hydrolyse splitst altijd de groep MgCl af en er ontstaat op die plaats een



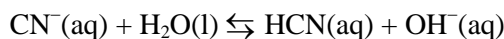
2) fosfortrichloride reageert met OH-groepen. OH wordt vervangen door Cl.

- 16 Geef een reactieschema met structuurformules én namen van de verbindingen A t/m N.
- 17 Wat is de gebruikelijke naam voor de anaerobe redoxreactie?
- 18 Geef de volledige vergelijking van de reactie van B met KMnO<sub>4</sub>.

## Uitwerking

### Opgave 1

- 1 Een bufferoplossing moet gemaakt worden van 0,01 M KCN

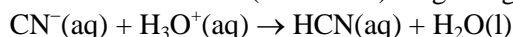


$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

$$\text{pH} = 8,50; \text{p}K_w = 14,00 \Rightarrow \text{pOH} = 5,50; [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-6}$$

$$2,1 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{HCN}] \cdot 3,16 \cdot 10^{-6}}{[\text{CN}^-]}$$

Aan  $\text{CN}^-$  moet zuur (Stel  $x$  mol) toegevoegd worden om HCN in oplossing te vormen.



$(0,010 - x)$  mol,  $x$  mol  $\rightarrow x$  mol

$$2,1 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot 3,16 \cdot 10^{-6}}{0,010 - x} \Rightarrow x = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCN}$$

Dus: aan 0,01 mol KCN wordt  $8,7 \cdot 10^{-3}$  mol HCl toegevoegd en verder tot 1 liter oplossing aangevuld.

- 2  $5 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{HClO}_4$  in 100 mL bufferoplossing

per liter:  $5 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{H}_3\text{O}^+$  verhoogt de concentratie HCN en verlaagt de concentratie  $\text{CN}^-$

$$2,1 \cdot 10^{-5} = \frac{(8,7 \cdot 10^{-3} + 0,5 \cdot 10^{-3})[\text{OH}^-]}{(1,3 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-3})}$$

$[\text{OH}^-] = 1,83 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{pOH} = 5,74$ ;  $\text{pH} = 8,26$ ; dus pH-daling met 0,24 eenheden.

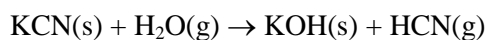
- 3  $5 \cdot 10^{-5}$  mol NaOH in 100 mL bufferoplossing

per liter:  $5 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{OH}^-$  verlaagt de concentratie HCN en verhoogt de concentratie  $\text{CN}^-$

$$2,1 \cdot 10^{-5} = \frac{(8,7 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-3})[\text{OH}^-]}{(1,3 \cdot 10^{-3} + 0,5 \cdot 10^{-3})}$$

$[\text{OH}^-] = 4,61 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{pOH} = 5,34$ ;  $\text{pH} = 8,66$ ; dus pH-stijging met 0,16 eenheden.

- 4  $\text{CN}^-$  hecht zich bij voorkeur aan het  $\text{Fe}^{2+}$ -ion in hemoglobine en blokkeert dan het zuurstofopnemend vermogen.
- 5 Door de luchtvochtigheid reageert  $\text{KCN}(\text{s})$  voor een klein deel tot  $\text{HCN}(\text{g})$



### Opgave 2

- 6 In 1 liter zit 0,0050 mol  $\text{AgNO}_3$ , NaCl en NaBr.

Slaan beide zouten AgBr en AgCl wel neer?

AgBr, het slechtst oplosbare, slaat neer: dan

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 8,8 \cdot 10^{-7} \times 5,0 \cdot 10^{-3} = 4,4 \cdot 10^{-9} > 1,6 \cdot 10^{-10}; \text{ dus ook neerslag AgCl.}$$

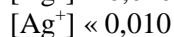
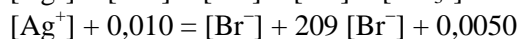
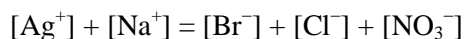
In de oplossing geldt

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$K_s(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Br}^-]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{7,7 \cdot 10^{-13}} = 209$$

Verder: ionenbalans



$$0,0050 = 210 [\text{Br}^-]$$

$$[\text{Br}^-] = 2,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

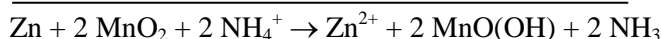
$$[\text{Cl}^-] = 209 [\text{Br}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = 4,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{4,99 \cdot 10^{-3}} = 3,20 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{of } [\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgBr})}{[\text{Br}^-]} = \frac{7,7 \cdot 10^{-6}}{2,39 \cdot 10^{-5}} = 3,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

### Opgave 3



$$\square 8 \quad \Delta V^\circ = 1,26 \text{ V}; V_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ V} \Rightarrow V_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^\circ = 0,50 \text{ V}$$

$$\square 9 \quad \frac{1 \text{ g MnO}_2}{86,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \hat{=} 0,01150 \text{ mol e}^-$$

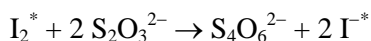
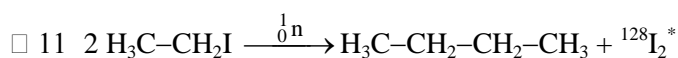
$$1 \text{ mol e}^- \hat{=} 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,2 \cdot 10^{23} \text{ C} = 96487 \text{ A s}$$

$$0,01150 \text{ mol e}^- \hat{=} 0,0115 \cdot 96487 \text{ A s} \hat{=} \frac{0,011596487 \text{ A s}}{3600 \frac{\text{s}}{\text{uur}}} = 0,308 \text{ A h}$$

$$\square 10 \quad \Delta G^\circ = -n \cdot F \Delta V^\circ \Rightarrow \Delta G^\circ = -2 \cdot 96487 \cdot 1,26 = -243,1 \text{ kJ / mol}$$

$$K = e^{-\Delta G / RT} = e^{\frac{243,1 \cdot 10^3}{8,31447298}} = e^{98,1} = 4,02 \cdot 10^{42}$$

### Opgave 4

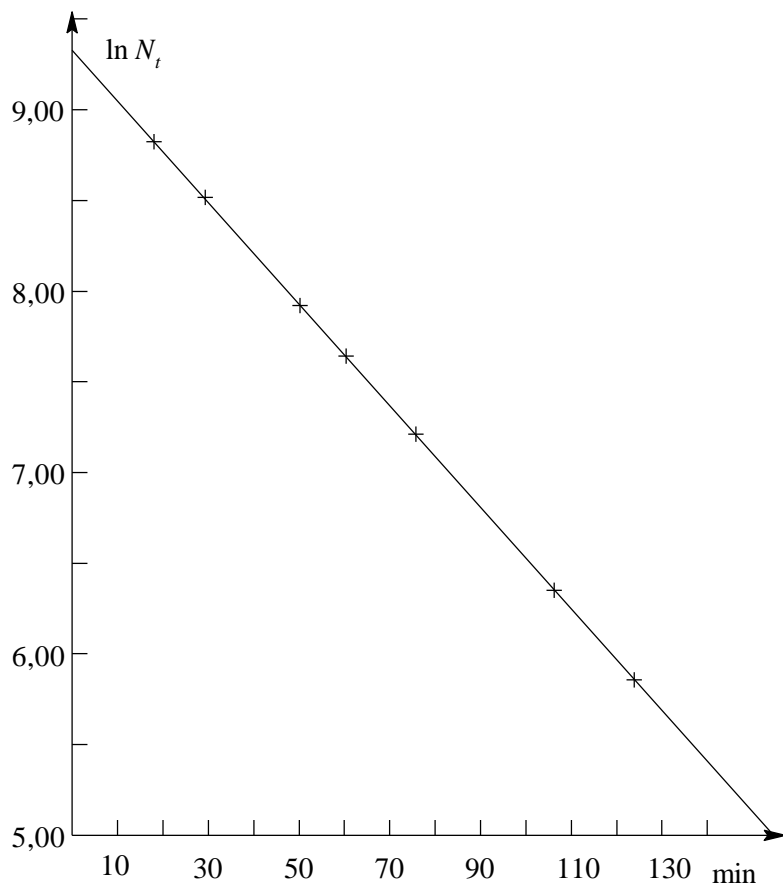


radioactief jood wordt gereduceerd tot jodide dat wateroplosbaar is.

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

extrapoleren naar  $t = 0$  levert  $\ln N_0 = 9,32 \Rightarrow N_0 = 11159$

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow \ln N_t = \ln N_0 - \lambda t; \lambda = 0,0281 \text{ min}^{-1}; \tau = \ln 2 / \lambda = 24,66 \text{ min}$$



## Opgave 5

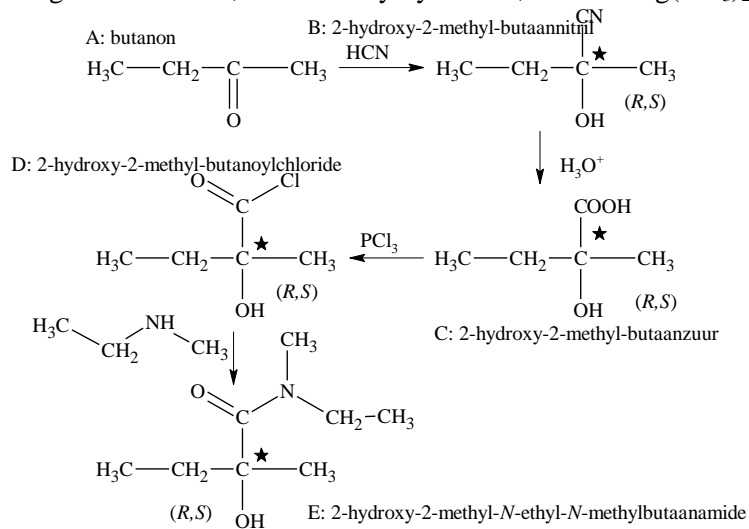
□ 13 I.  $72,00 \text{ g (1 mol) levert } \frac{72,00 \times 2,444}{44,00} \text{ mol C-at} = 4 \text{ mol C-at} \hat{=} 48 \text{ g}$

$\frac{72,00 \times 1,001}{18,00} \times 2 \text{ mol H-at} = 8 \text{ H-at} \hat{=} 8 \text{ g}$

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

Formule  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

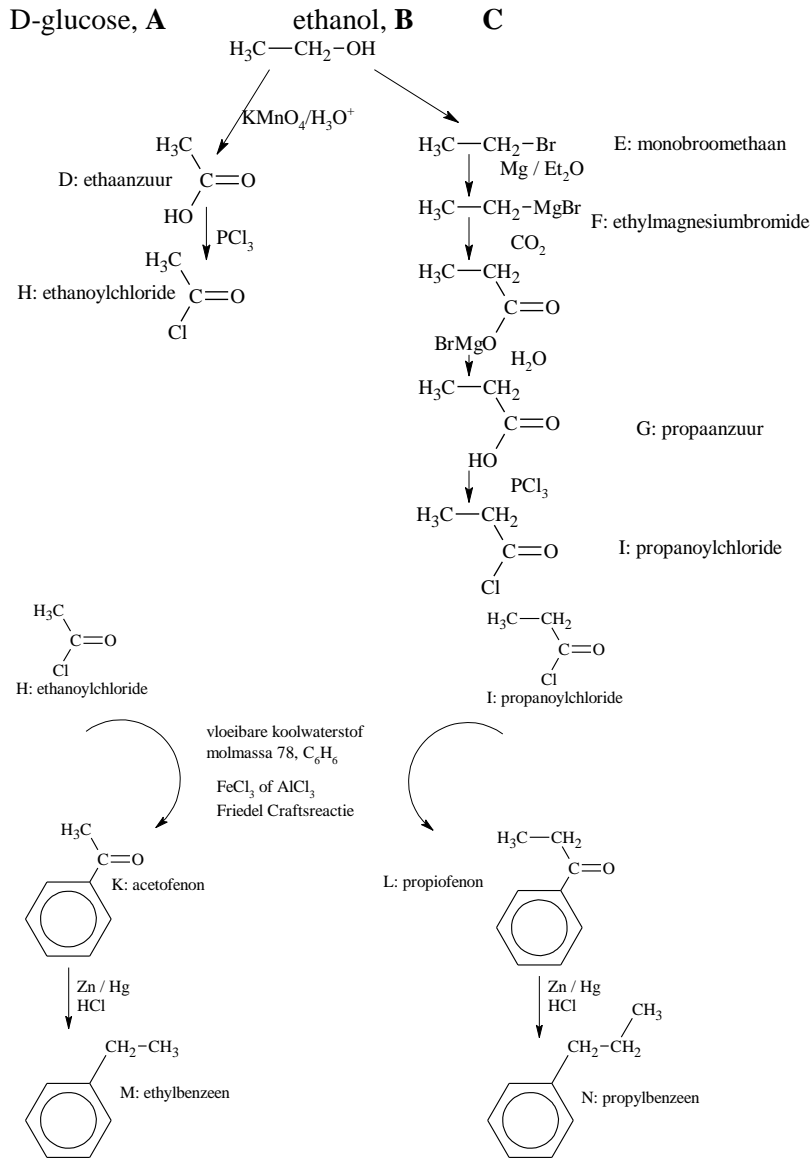
Reageert wel met 2,4-dinitrofenylhydrazine, niet met  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ; het is dus een keton: butanon.



- 14  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{\text{oxidatie}} \text{H}_3\text{C}-\text{CHO} \xrightarrow{\text{HCN, additie}} \text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{CN} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+, \text{zure hydrolyse}} \text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ ; na de additie is er een asymmetrisch centrum en is er dus sprake van optische isomerie (*R,S*); ethanol  $\rightarrow$  ethanal  $\rightarrow$  (*R,S*) 2-hydroxypropaanitril  $\rightarrow$  (*R,S*) 2-hydroxypropaanzuur
- 15 Het is een racemisch mengsel, dus geen zuivere stof.

## Opgave 6

- 16  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \xrightarrow{\text{vergisten}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$



- 17 (alcoholische) vergisting
- 18  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$                       |4|

