

Voorronde 1988

Opgaven

woensdag 11 februari

Opgave 1

(9 punten)

Kaliumbromaat, KBrO_3 wordt in kleine hoeveelheden aan deeg toegevoegd bij het bakken van brood. Deeg is in het algemeen een mengsel van meel, water, gist en zout. Het kaliumbromaat is een oxidator die $-\text{SH}$ groepen van eiwitten in het meel oxideert tot $-\text{S}-\text{S}-$ bruggen, waardoor het brood elastischer wordt en minder gauw scheurt en kruimelt als het gesneden wordt. Het bromaat verandert hierbij in bromide.

$\text{R}_1-\text{S}-\text{H}$ en $\text{R}_2-\text{S}-\text{H}$ zijn eiwitmoleculen. De halfreactie ervan kan men als volgt weergeven.



- 1 Leid de volledige vergelijking van de redoxreactie af. 2
- De bereiding van kaliumbromaat gebeurt als volgt. Men leidt chloor in broomwater. Door een redoxreactie ontstaat nu een zure oplossing die behalve $\text{H}^+(\text{aq})$ uitsluitend chloride en bromaat bevat. Door toevoeging van $\text{KOH}(\text{s})$ wordt de oplossing geneutraliseerd. Door droogdampen ontstaat een mengsel van kaliumchloride- en kaliumbromaatkristallen. Dit mengsel hoeft niet te worden gescheiden, het wordt zo gebruikt.
- 2 Leid de vergelijking van de redoxreactie af. 3
- 3 Bereken hoeveel massa-% kaliumbromaat het verkregen watervrije mengsel bevat. 4

Opgave 2

(15 punten)

Het actieve bestanddeel van vaatwasmiddelen is natriummetasilicaat, weergegeven door $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. In de regel bevat het poeder 50 massa% van het metasilicaat.

- 4 Bereken de pH van het waswater bij gebruik van 20 g waspoeder per 10 liter water. 7
- Gegeven $\text{p}K_2(\text{H}_4\text{SiO}_4) = 9,2$ $\text{p}K_2(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = 12,1$ $\text{p}K_w = 14,0$
- 5 Geef de vergelijking van de reactie (organische stoffen in structuurformule) tussen het vet op de vaat en het waswater. Neem als formule voor het vet de drievoudige stearaatester van glycerol (stearaat = octadecanoaat). 2
- Onder bepaalde omstandigheden reageert metasilicaat in waterige oplossingen volgens de vergelijking
- $$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$$
- 6 Bereken de evenwichtsconstante voor deze reactie als gegeven is dat voor de reactie 5
- $$\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}) \text{ geldt } K = 2,0 \cdot 10^{-3}$$
- 7 Gewoon glas kun je vereenvoudigd weergeven met $\text{SiO}_2(\text{s})$. Zal glas in het waswater worden aangetast? Licht je antwoord toe. 1

Opgave 3

(24 punten)

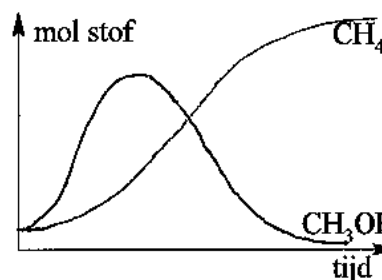
Koolstofmonoxide en waterstof kunnen –afhankelijk van de omstandigheden– reageren tot methanol(g) (reactie 1; $E_a = 168 \text{ kJ mol}^{-1}$) of tot methaan en stoom (reactie 2; $E_a = 420 \text{ kJ mol}^{-1}$). Beide reacties zijn evenwichtsreacties. E_a = activeringsenergie.

- 8 1. Geef van reactie 1 de vergelijking. 2
2. Geef van reactie 2 de vergelijking.
- 9 1. Bereken met behulp van Binas de reactie-enthalpie van reactie 1. 4
2. Bereken met behulp van Binas de reactie-enthalpie van reactie 2.

- 10 Teken met behulp van gegeven en berekende waarden in één diagram het enthalpieverloop van beide reacties (verticaal de enthalpie-inhoud, horizontaal de reactiecoördinaat). 4

- 11 Bereken voor reactie 1 het theoretisch maximum voor de activeringsenergie E_a . Aanwijzing: bereken eerst m.b.v. de wet van behoud van energie de bindingsenergie van CO. 4

De grootte van de activeringsenthalpie is te beschouwen als een maat voor de waarschijnlijkheid dat een bepaalde reactie zal optreden. Wanneer men 1 mol koolstofmonoxide mengt met een overmaat waterstof en de hoeveelheid methaan en methanol in het gasmengsel voortdurend registreert, vindt men het beeld van fig. 1.



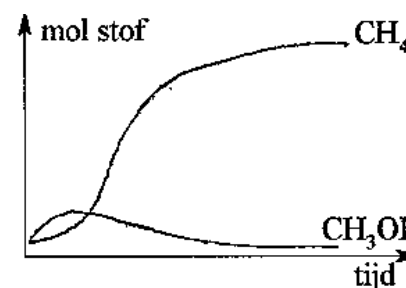
- 12 Beredeneer waarom de hoeveelheid methanol eerst toeneemt en daarna afneemt, terwijl de hoeveelheid methaan gestaag stijgt. 3

Wanneer men deze meting herhaalt in aanwezigheid van CoO als katalysator vindt men wat getekend is in fig. 2.

- 13 Verklaar het verschil tussen beide grafieken uit het enthalpiediagram. 3

Voor een goede keuze van de reactieomstandigheden is een interpretatie van thermodynamische gegevens onontbeerlijk. Een reactie kan alleen dan verlopen, als *de totale entropie toeneemt*. De totale entropie is uit drie termen opgebouwd.

1. ΔS° = entropieverandering t.g.v. verandering van stoffen
2. $-\frac{\Delta H^\circ}{T}$ = entropieverandering t.g.v. de warmtestroom
3. ΔS_{meng} = entropieverandering t.g.v. het ontstaan van mengsels tijdens reactie (deze term laten we hier nu buiten beschouwing)



Figuur 2

Als $\Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \approx 0$ zal zich ten gevolge van ΔS_{meng} een

evenwicht instellen. Men spreekt van een ideaal evenwicht als $\Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} = 0$

- 14 Bereken voor *beide* reacties 1 en 2. Neem voor $S_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})} = 240 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ 2
- 15 Bereken nu voor *beide* reacties de temperatuur waarbij zo'n ideaal evenwicht zich instelt. 2

■ Opgave 4

(17 punten)

De ruimtelijke structuur van moleculen van een groot aantal stoffen kan men begrijpen en voorspellen met het VSEPR-model (Valence Shell Electron Pair Repulsion). Het gaat hierbij steeds om moleculen, waar aan één centraal atoom via atoombindingen een aantal andere atomen is gebonden. Op het centrale atoom kan bovendien nog een aantal niet-bindende elektronenparen aanwezig zijn. In het VSEPR-model gaat men ervan uit dat elektronenparen (zowel bindend als niet-bindend) elkaar afstoten. Daarnaast speelt het begrip omringingsgetal een belangrijke rol. Het *omringingsgetal* van een atoom is gelijk aan de som van het aantal bindingen plus het aantal niet-bindende elektronenparen rond het centrale atoom. Dubbele en drievoudige bindingen worden bij deze telling als één binding (elektronenpaar) gerekend. In het VSEPR-model gelden de volgende regels.

Regel 1. Het omringingsgetal bepaalt de *grondvorm* van het molecuul: de elektronenparen zijn zodanig rond het centrale atoom gerangschikt, dat de onderlinge afstoting van de elektronenparen (e.p.) steeds minimaal is.

Ter verduidelijking is op de bijlage bij deze opgave een aantal van deze grondvormen getekend. De bijbehorende naam, alsmede de grootte van de bindingshoeken in de verschillende grondvormen is vermeld.

- 16 Leg uit hoe groot het omringingsgetal voor boor is in BF_3 en geef de ruimtelijke structuur van BF_3 . 1

Regel 2. De niet-bindende e.p. hebben een andere ruimtelijke uitgebreidheid dan de bindende e.p. Hierdoor ontstaat een grotere afstoting tussen niet-bindende en bindende e.p.

- 17 1. Leg uit wat de grondvorm is van een watermolecuul. 2

2. Leg uit of de H–O–H bindingshoek in water groter of kleiner zal zijn dan die in de grondvorm. 2

Regel 3. Aan dubbele (en ook drievoudige) bindingen wordt in het VSEPR-model eenzelfde ruimtelijke uitgebreidheid toegekend als aan de niet-bindende e.p. Hun invloed is dus hetzelfde als van de niet-bindende e.p.

De grootte van de H–C–H-hoek 116° in methanal (HCHO) bedraagt 116° .

- 18 1. Hoe groot zou deze hoek op grond van het omringingsgetal moeten zijn? 2

2. Geef een verklaring voor de gevonden afwijking.

In de stof SO_2Cl_2 heeft zwavel een covalentie van 6 (covalentie is het aantal gemeenschappelijke elektronenparen).

- 19 Leg duidelijk uit of de Cl–S–Cl bindingshoek groter of kleiner zal zijn dan de O=S=O bindingshoek. 2

In moleculen van de stof SF_4 is op het zwavelatoom een niet-bindend e.p. aanwezig.

- 20 Teken op de bijlage welke structuren er in principe mogelijk zijn voor moleculen van deze stof. Geef ook een korte toelichting. 2

Regel 4. Niet-bindende e.p. zullen in de moleculen ruimtelijk zodanig ten opzichte van elkaar en van de bindende e.p. gaan zitten, dat de onderlinge afstoting minimaal is.

Voor de trigonale bipiramide houdt dit in dat de niet-bindende e.p. in het vlak van de driehoek gaan zitten (equatoriaal), ook als er meer niet-bindende e.p. zijn.

Sinds een aantal jaren zijn er verbindingen bekend van het edelgas xenon Xe met fluor. Eén van deze stoffen heeft de formule XeF_4 . Hierin heeft fluor een covalentie van 1.

- 21 1 Geef de elektronenformule van XeF_4 . 4

2. Teken de ruimtelijke structuur van XeF_4 op de bijlage. Licht je antwoord toe.

Er zijn veel 'interhalogeën' verbindingen bekend. Een heel bekende is ICl_3 .

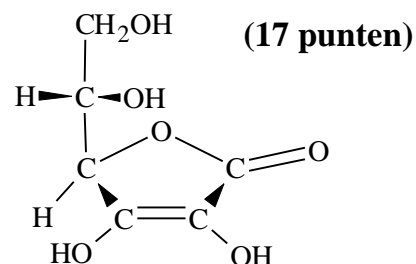
- 22 Bepaal aan de hand van de elektronenformule de ruimtelijke structuur van ICl_3 . Licht je antwoord toe door deze structuur op de bijlage te tekenen. 2

Grondvormen bij verschillende omringingsgetallen

grondvorm					
omringing	2: lineair	3: trigonaal (driehoek, vlak)	4: tetraëder	5: trigonale bipiramide	6: octaëder
bindingshoek	180°	120°	$109,5^\circ$	$120^\circ/90^\circ$	90°

■ Opgave 5

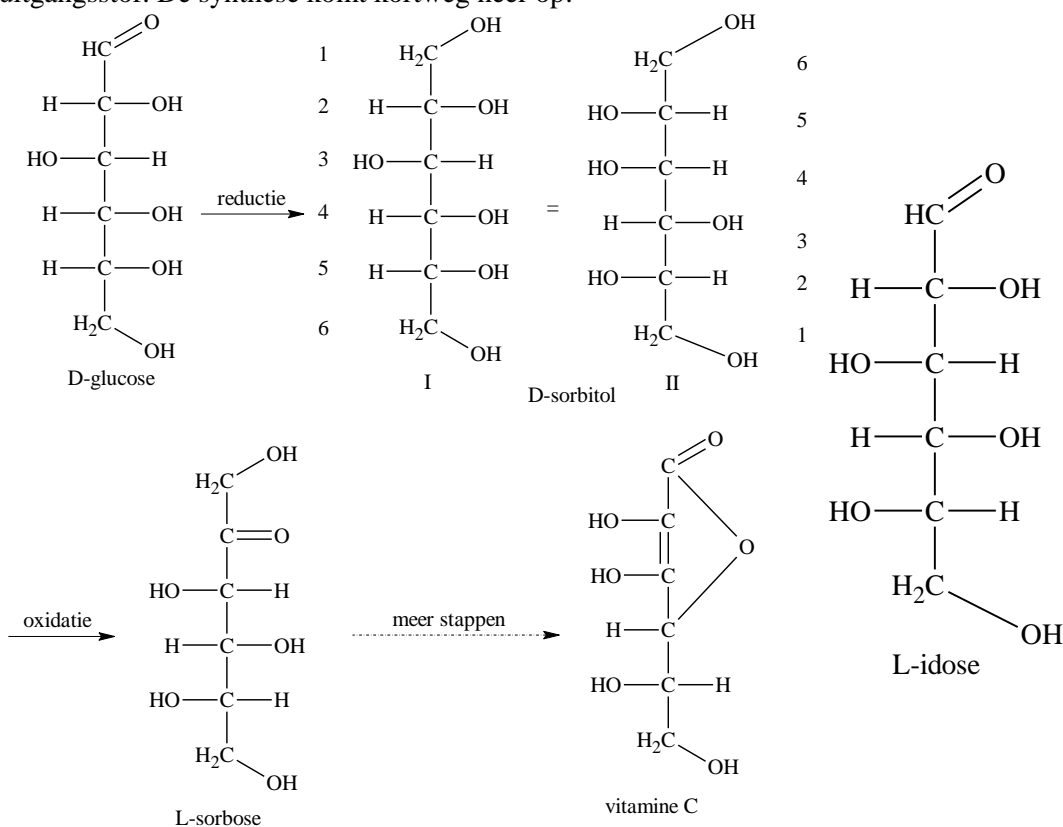
Ascorbinezuur (smeltpunt 168°C of 192°C) heeft de molecuulformule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Een van de stereo-isomeren (het L-threo-ascorbinezuur) is een biologisch belangrijke stof: het is het bekende vitamine C.



- 23 Teken de structuurformules van de stereo-isomeren van het ascorbinezuur. Maak de ruimtelijke verschillen goed duidelijk. 2

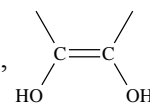
- 24 Is je antwoord onder □ 23 in overeenstemming met het feit dat van ascorbinezuur twee smeltpunten bekend zijn? Licht toe. 2

De rechtstreekse synthese van optisch zuivere vormen van een organisch molecuul is gewoonlijk erg moeilijk. Men dient bij voorkeur uit te gaan van moleculen die al een gelijksoortig skelet hebben als het te maken molecuul en die bovendien als zuiver optisch isomeer gemakkelijk te krijgen zijn. Het in de natuur voorkomende D-glucose is een geschikte uitgangsstof. De synthese komt kortweg neer op:



- 25 Leg duidelijk uit of L-idose een geschikte uitgangsstof zou zijn. 2

Vitamine C vertoont kenmerkende reacties, die berusten op de 'eendiol'groep,



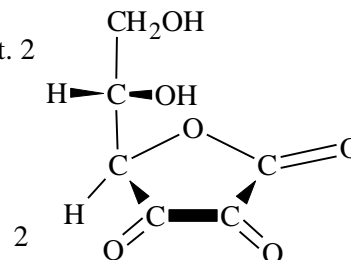
Zo blijkt de ontkleuring van broomwater door vitamine C op oxidatie van het ascorbinezuur tot dehydroascorbinezuur te berusten.

- 26 Geef de reactievergelijking in structuurformules voor de reactie van broom met vitamine C, waarbij bovengenoemde omzetting plaatsvindt. 2

n.b. Noteer van het vitamine C-molecuul alleen dat deel dat je nodig hebt.

Vitamine C is ten gevolge van de eendiolgroep een tweebasisch zuur, AH_2 . De pK -waarden zijn respectievelijk $\text{pK}_1 = 4,17$ en $\text{pK}_2 = 11,79$.

- 27 Teken de twee mogelijke structuren van het AH^- ion. 2



Men schrijft het tamelijk zure karakter van AH_2 toe aan het feit dat de geconjugeerde base gestabiliseerd wordt door mesomerie.

- 28 Teken van één van je structuren onder de grensstructuren van het anion AH^- . 4

Opvallend is het verschil tussen pK_1 en pK_2 ; het AH^- is dus veel minder zuur dan het AH_2 . Naast andere mogelijke verklaringen schrijft men dit verschijnsel toe aan het optreden van een intramoleculaire (inwendige) waterstofbrug in het AH^- -ion.

- 29 Licht dit laatste toe aan de hand van de structuurformule van AH^- en leg uit hoe dit het zure karakter van AH^- beïnvloedt. (Let op: kies nu van de twee mogelijke structuren die structuur die de verschijnselen het best verklaart; dat zal dan ook wel de juiste zijn). 3

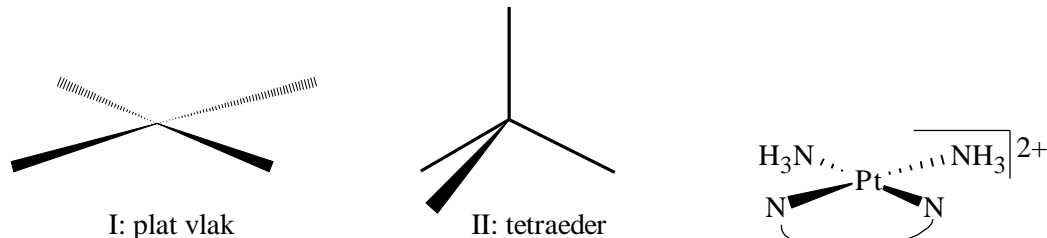
Opgave 6

(18 punten)

Twee verschillende stoffen met dezelfde molecuulformule maar met verschillende structuurformule noemt men isomeren. Als binnen een molecuul de vrije draaibaarheid van een groep atomen t.o.v. de rest van het molecuul ontbreekt, kan er sprake zijn van *cis-trans*-isomerie. Dit komt o.a. voor bij een dubbele binding. Optische isomerie komt voor wanneer een molecuul geen inwendig spiegelvlak bezit en het molecuul niet tot dekking is te brengen met zijn spiegelbeeld. (een inwendig spiegelvlak is een vlak dat een molecuul in twee helften verdeelt die elkaars spiegelbeeld zijn).

- 30 Geef de structuurformule van de stof die een isomeer is van ethanol (CH_3CH_2OH). 1
- 31 Geef de structuurformule van een stof, waarvan de moleculen een dubbele binding bezitten, maar die *geen cis-trans*-isomerie vertoont. 1
- 32 Geef de structuurformule van een stof, waarvan de moleculen *geen* dubbele binding bezitten, maar die toch *cis-trans*-isomerie vertoont, als gevolg van het feit dat de vrije draaibaarheid binnen het molecuul ontbreekt. 2

Ook bij sommige complexen komt een vorm van isomerie voor, die men *cis-trans*-isomerie noemt. In het algemeen bestaan complexen uit een centraal deeltje (atoom of ion), omgeven door een aantal atomen, moleculen of ionen, die men liganden noemt. De ruimtelijke structuur van een complex met vier liganden kan op twee manieren worden voorgesteld.



Een voorbeeld van een complex met vier liganden is $PtCl_2(NH_3)_2$. Dit complex vertoont *cis-trans*-isomerie.

- 33 Leg uit dat voor $PtCl_2(NH_3)_2$ structuur I de juiste is en dat structuur II hier niet voldoet. Licht eventueel je antwoord toe met een tekening. 2

cis- $PtCl_2(NH_3)_2$ reageert met 1,2-ethaandiamine, $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, in het vervolg van deze opgave steeds aangeduid met ED. Hierbij worden de chloorliganden gesubstitueerd en er ontstaat $Pt(ED)(NH_3)_2^{2+}$ en Cl^- .

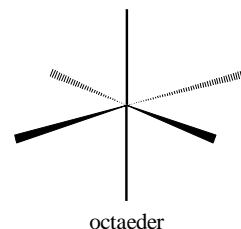
Ruimtelijk kunnen we $Pt(ED)(NH_3)_2^{2+}$ als volgt weergeven:

- 34 Leg uit waarom *trans*- $PtCl_2(NH_3)_2$ niet zal reageren met ED. 2

De ruimtelijke structuur van complexen met zes liganden kunnen we op de volgende manier tekenen:

- 35 Teken de ruimtelijke structuur van de *cis*- en de *trans*-isomeren van het kobaltcomplex $Co(ED)_2Cl_2^+$. 6

- 36 Leg uit dat bij één van beide isomeren ook optische isomerie optreedt. Geef ook de ruimtelijke structuur van deze optische isomeren. 4



Uitwerking

Opgave 1

(9 punten)

- 1 $R_1-S-H + R_2-S-H \rightleftharpoons R_1-S-S-R_2 + 2 H^+ + 2 e^-$ |3| 2
 $6 H^+ + BrO_3^- + 6 e^- \rightleftharpoons Br^- + 3 H_2O$ |1|
 $3 R_1-S-H + 3 R_2-S-H + BrO_3^- \rightarrow 3 R_1-S-S-R_2 + Br^- + 3 H_2O$
- 2 $Cl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$ |5| 3
 $(6 H_2O + Br_2 \rightleftharpoons 2 BrO_3^- + 12 H^+ + 10 e^-)$
 $Br_2 + 12 OH^- \rightleftharpoons 2 BrO_3^- + 6 H_2O + 10 e^-$ |1|
 $5 Cl_2 + Br_2 + 6 H_2O \rightarrow 10 Cl^- + 2 BrO_3^- + 12 H^+$
- 3 $\frac{2 \text{ mol KBrO}_3}{2 \text{ mol KBrO}_3 + 10 \text{ mol KCl}} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 167}{2 \cdot 167 + 10 \cdot 74,6} \cdot 100 = 30,9\%$ 4

Opgave 2

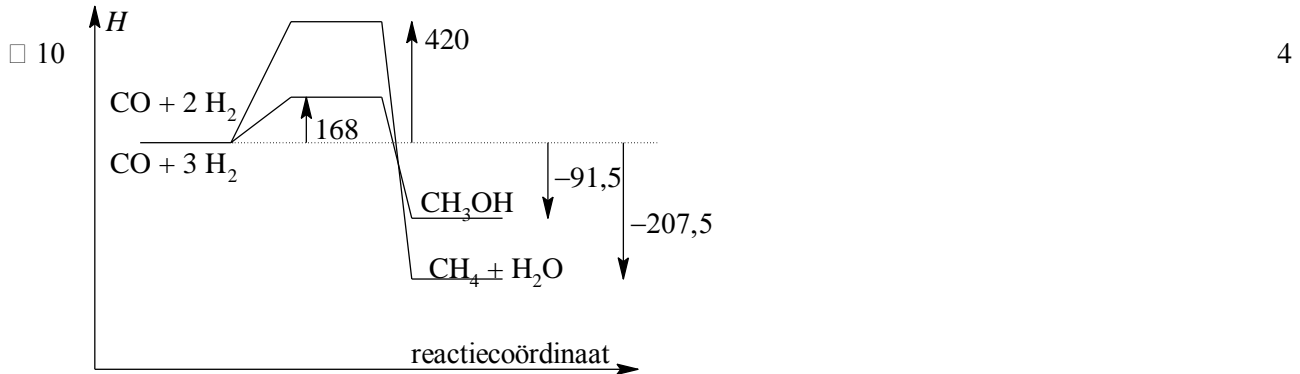
(15 punten)

- 4 10 g waspoeder / 10 L $\hat{=}$ 1 g waspoeder / L; $M(Na_2H_2SiO_4) = 212,1 \hat{=} 4,71 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ 2
 $pK_z(H_4SiO_4) = 9,2 \Rightarrow pK_b(H_3SiO_4^-) = 4,8$ 1
 $pK_z(H_3SiO_4^-) = 12,1 \Rightarrow pK_b(H_2SiO_4^{2-}) = 1,9$
 $pK_b(H_2SiO_4^{2-}) \gg pK_b(H_3SiO_4^-) \Rightarrow 2^e$ protolyse verwaarlozen 1
 $H_2SiO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3SiO_4^- + OH^-$
 $K_b = 10^{-1,9} = 1,26 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{4,71 \cdot 10^{-3} - x}$; x niet verwaarlozen. 3
 $x^2 = 5,93 \cdot 10^{-5} - 1,26 \cdot 10^{-2} x \Rightarrow x^2 + 1,26 \cdot 10^{-2} x - 5,93 \cdot 10^{-5} = 0$
 $x = \frac{-1,26 \cdot 10^{-2} + \sqrt{1,59 \cdot 10^{-4} + 2,37 \cdot 10^{-4}}}{2} = 3,65 \cdot 10^{-3} = OH^-$
 $pOH = -2,44 \Rightarrow pH = 11,56$ (11,6) 7
- 5 2
- 6 $H_4SiO_4 \rightleftharpoons SiO_2 + 2 H_2O$ 5
 $H_3SiO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4 + OH^-$
 $H_2SiO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3SiO_4^- + OH^-$
 $H_2SiO_4^{2-} + 2 H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 2 OH^-$
- 7 Evenwicht ligt ver naar links; maar door hoge E_a zal SiO_2 tijdens de afwas niet naar links verschuiven. 1

Opgave 3

(24 punten)

- 8 1. $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ 1
 2. $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 1
 □ 9 1. $110,5 - 202 = -91,5 \text{ kJ}$ 2
 2. $110,5 - 76 - 242 = -207,5 \text{ kJ}$



- 11 $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ 4

$$-x + 2 \cdot 436 - 3 \cdot 410 - 350 - 450 = -91,5 \Rightarrow x = -1066,5 \text{ kJ}$$

theoretisch maximum $1066,5 + 2 \cdot 436 = 1,94 \cdot 10^3 \text{ kJ}$

- 12 Vorming methanol: lage $E_a \Rightarrow$ grote s . 3

ethanol: hoge E_a , maar thermodynamisch gunstiger.

- 13 Blijkbaar katalyseert CoO de vorming van methaan, waardoor deze reactie al in het begin competitief is met de vorming van methanol. Door thermodynamisch gunstige eindtoestand wordt meer methaan gevormd.

- 14 1. $\Delta S_{\text{reactie 1}} = -198 - 2 \cdot 131 + 240 = -220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 2

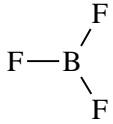
2. $\Delta S_{\text{reactie 2}} = -198 - 3 \cdot 131 + 187 + 189 = -215 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- 15 1. $T_{\text{reactie 1}} = \frac{91,5 \cdot 10^3}{220} = 416 \text{ K}$ 2

2. $T_{\text{reactie 2}} = \frac{207,5 \cdot 10^3}{215} = 965 \text{ K}$

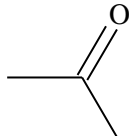
Opgave 4

(17 punten)

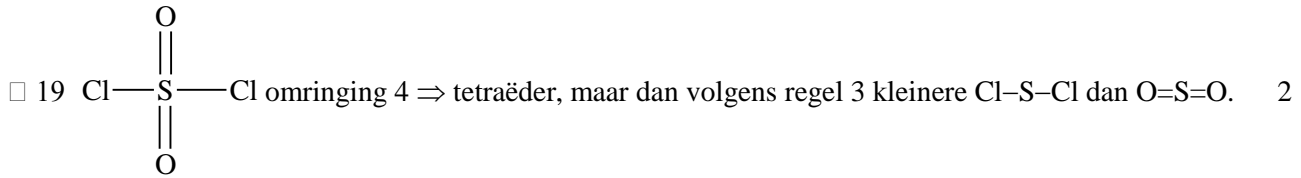
- 16 B met 3 val.e. vormt 3 bindende paren met F \Rightarrow omringingsgetal = 3 \Rightarrow  1

- 17 1. O heeft 2 bindende en 2 niet-bindende paren \Rightarrow omringing 4 \Rightarrow tetraëder. 1

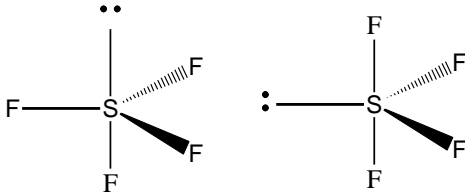
2. Volgens regel 2 is H-O-H hoek kleiner. 1

- 18 1.  omringingsgetal 3 \Rightarrow hoek 120° . 2

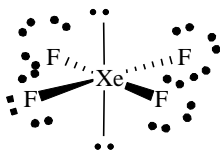
2. Dubbele binding zelfde effect als niet-bindend paar \Rightarrow kleinere hoek (regel 3) 2



□ 20 S: 6 val.e. waarvan 4 voor binding met F \Rightarrow 1 N.B. paar \Rightarrow omringing 5; F 7 val.e. 2

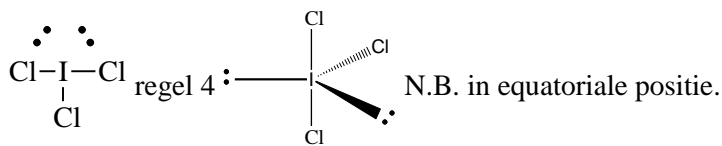


□ 21 1. Xe 8, waarvan 4 voor binding met F \Rightarrow 2 N.B. paren \Rightarrow omringing 6; F 7 2



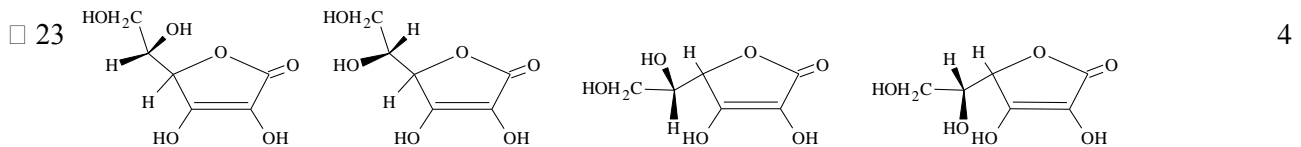
2. Omringing 6 \Rightarrow octaëder; alle posities equivalent, maar N.B. paren *trans* t.o.v. elkaar \Rightarrow geringere afstoting. 2

□ 22 I 7, waarvan 3 voor Cl \Rightarrow 2 N.B. paren \Rightarrow omringing 5 2



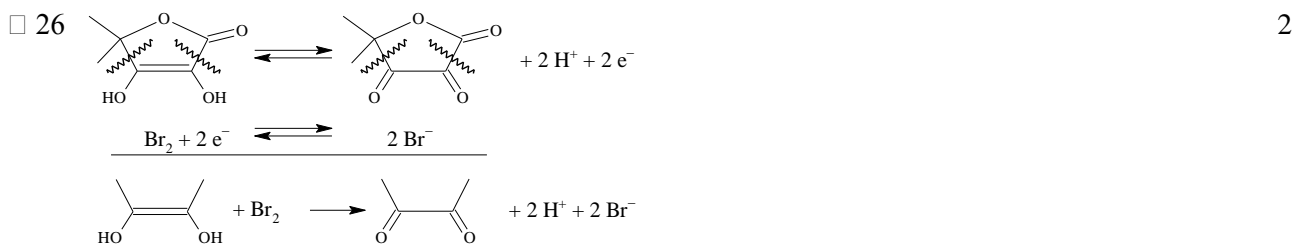
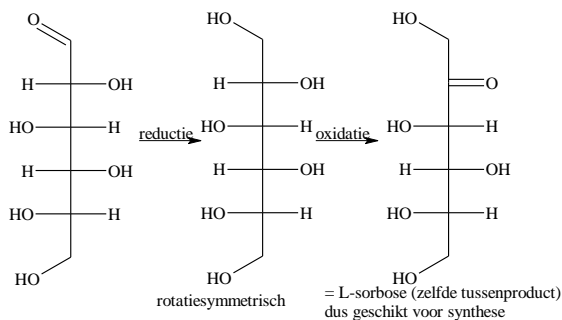
Opgave 5

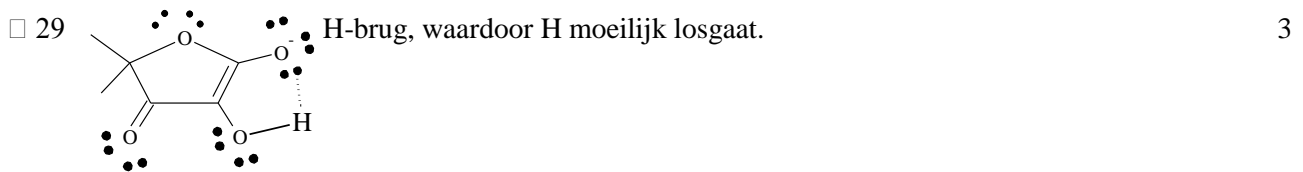
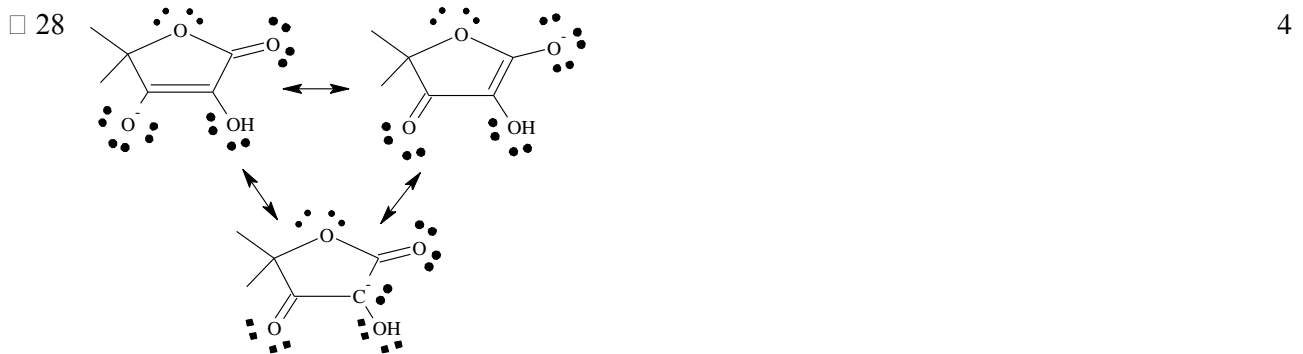
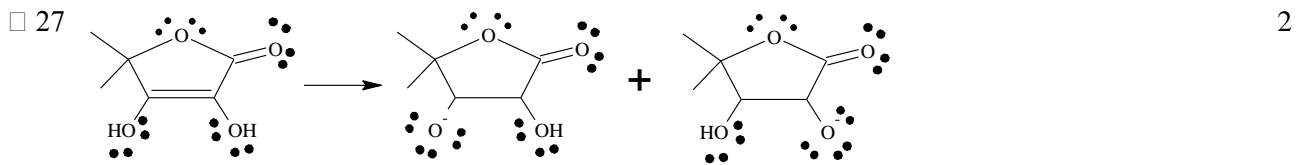
(17 punten)



□ 24 Bovenstaande isomeren zijn 2 aan 2 enantiomeren \Rightarrow 2 smeltpunten. In overeenstemming. 2

□ 25 Analogo aan synthese vanuit D-glucose. 2





Opgave 6

(18 punten)

