

## Oefenset 1989

### Opgave 1 Analyse en snelheid

Van een organische verbinding **A** is de elementanalyse als volgt uitgevallen:

C	H	Cl
37,24 %	7,81 %	rest %

de molecuulmassa is 64,51 u.

In een nucleofiele reactie wordt het chloor gesubstitueerd, waarbij de verbinding **B** gevormd wordt.

**B** is zeer vluchtig en valt bij verhitten boven 500 °C uiteen in de twee stoffen **C** en **D**: **C** addeert broom gemakkelijk en **D** lost goed in water op tot een basische oplossing.

Het uiteenvallen van **B** in **C** en **D** wordt onderzocht. Het verloop van deze reactie wordt in de tijd gevolgd door het meten van de drukverandering, die bij deze reactie ontstaat. De volgende resultaten worden gevonden:

tijd (minuten)	druk $p$ (in kN/m <sup>2</sup> )		
	bij 500°C	bij 520°C	bij 540°C
0	7,33	7,33	7,33
2	8,53	9,67	11,2
6	10,5	12,3	13,9
10	11,9	13,6	

- 1 Geef de namen van verbindingen **A**, **B**, **C** en **D**?
- 2 Van welke orde is de reactie volgens welke **B** uiteenvalt in **C** en **D** geven de meetresultaten een bewijs hiervoor? Leg uit!
- 3 Hoe groot zijn de reactiesnelheidsconstanten  $k$  van deze reacties bij de verschillende temperaturen?  
Zet de natuurlijke logaritme van de hoeveelheid B ( $\ln B$ ) vertikaal uit tegen de tijd horizontaal en bepaal de drie  $k$ 's ook grafisch.
- 4 Bepaal de activeringsenergie van de reactie met behulp van de Arrheniusvergelijking, op grond van de temperatuurafhankelijkheid van de reactiesnelheidsconstanten.
- 5 Volgens welke mechanisme verloopt de substitutie van chloor in verbinding **A**; geef de reactievergelijking ter verduidelijking in structuurformules.

Extra gegevens: vergelijking 0<sup>e</sup> orde reactie:  $\frac{dx}{dt} = k$

1<sup>e</sup> orde reactie :  $\frac{dx}{dt} = k \cdot x$

Arrheniusvergelijking:  $k = A \cdot e^{-E_{\text{act}}/RT}$

### Opgave 2 Van drie naar twee

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.

- 6 Bereken hoeveel mol ethyn en hoeveel mol waterstof in het reactievat aanwezig is.

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.

- 7 Geef de vergelijkingen van de opgetreden reacties.
- 8 Welke gassen zijn aanwezig in het uiteindelijke reactiemengsel?
- 9 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  $\text{KMnO}_4$ . 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

- 10 Geef de reactievergelijkingen van de beide redoxreacties.
- 11 Bereken hoeveel mol  $\text{KMnO}_4$  oplossing nodig zou zijn voor een totaal gasmengsel met druk  $p$ . Het antwoord uit te drukken in  $p$  en  $V$ .
- 12 Bereken de molaire samenstelling van het gasmengsel aan het eind van de reactie.
- 13 Plaats de onderzochte metalen in volgorde van afnemende katalytische activiteit en van afnemende selectiviteit.

### **Opgave 3 Doe de test!**

Een anorganische stof **A** werd op de volgende wijze geïdentificeerd.

- 14 1,000 g van **A** werd behandeld met verdund zwavelzuur. Een nagenoeg kleurloze oplossing van het zout **B** en een kleurloos gas **C** werden verkregen. Het gas **C** werd gedroogd en het volume ervan bedroeg  $0,221 \text{ dm}^3$  bij temperatuur van  $25^\circ\text{C}$  en een druk van 96,8 kPa. De massa van het gas was 0,380 gram.

De oplossing van **B** werd verdund tot  $100,0 \text{ cm}^3$ . Met deze nieuwe oplossing werden de volgende experimenten uitgevoerd.

- 15 Aan  $10 \text{ cm}^3$  van de oplossing werd waterstofperoxide toegevoegd. De oplossing kleurde daardoor geel en toen ammonia werd toegevoegd ontstond er een bruin neerslag **D**. Het neerslag werd afgefiltreerd en opgelost in zoutzuur, waarbij een gele oplossing **E** ontstond. Na toevoeging van enkele druppels van een oplossing van kaliumthiocyanaat kleurde de oplossing donkerrood.
- 16  $50,0 \text{ cm}^3$  van de oplossing van **B** werd getitreerd met een permanganaatoplossing. Voor de titratie bleek  $43,15 \text{ cm}^3$  van de  $0,0200 \text{ mol dm}^{-3}$  permanganaatoplossing nodig.

- Identificeer de stoffen **A**, **B**, **C**, **D** en **E**.
- Geef de complete vergelijkingen voor alle genoemde reacties.
- Ondersteun je conclusies met kwantitatieve berekeningen.

## Opgave 4 Wat een gedraai!

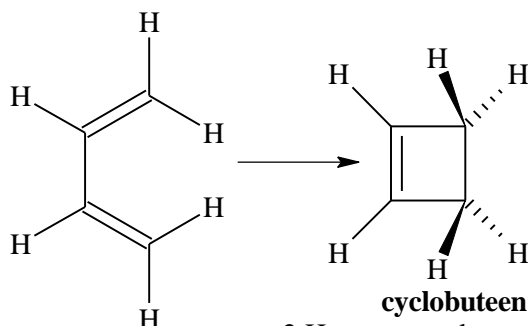
De Nobelprijs 1981 voor scheikunde werd toegekend aan Hoffman en Fukui voor hun werk betreffende electrocyclische reacties. Voorbeelden daarvan zijn ringsluitingsreacties van diënen of triënen en cycloaddities.

### A. Ringsluitingen.

Diënen en triënen kunnen vanuit de vlakke toestand stereospecifieke ringeluitingen ondergaan, d.w.z. dat er van de verschillende mogelijkheden tot ringsluiting (ruimtelijk gezien) slechts één mogelijkheid gerealiseerd wordt.

De reacties verlopen o.i.v. warmte of licht en zijn van de eerste orde.

Zo kan 1,3-butadieen isomeriseren tot cyclobuteen.

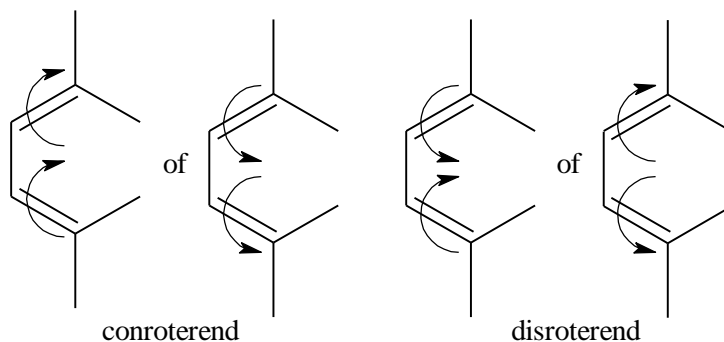


**1,3-butadieen**  
alle atomen in een vlak

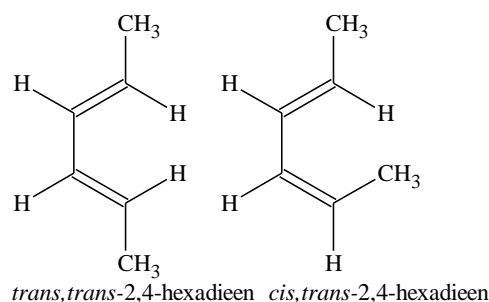
**cyclobuteen**  
2 H-atomen steken nu boven het vlak van tekening uit, twee wijzen naar beneden. Overige atomen liggen in het vlak van tekening.

Theoretisch kan de reactie op twee manieren verlopen, namelijk conroterend of disroterend. Bij de conroterende manier worden de dubbele bindingen beide in dezelfde richting 'gedraaid', bij de disroterende ringeluiting 'draaien' de dubbele bindingen in tegengestelde richting t.o.v. elkaar.

Als er bij deze reactie moleculen gevormd worden die een asymmetrisch C-atoom bevatten, kan uit de optische activiteit van de producten meestal geconcludeerd worden welke wijze van ringsluiting heeft plaats gevonden, de conroterende of de disroterende. Zo ontstaat bij de thermische ringsluiting van *trans, trans*-2,4-hexadieen een racemisch mengsel van twee producten (reactie (1)).



Dezelfde reactie toegepast op slechts één product op *cis, trans*-2,4-hexadieen levert slechts één product op zonder optische activiteit (reactie (2)).



- 17 Welke producten zijn er bij de reacties (1) en (2) gevormd? Geef tekeningen.
- 18 Leid hieruit af of de genoemde ringsluitingen in dit geval conroterend of disroterend zijn verlopen.
- 19 Geef de structuurformule(s) van het gevormde product en doe een uitspraak over de optische activiteit.

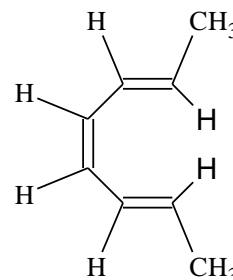
De thermische ringsluiting van het hiernaast getekende triënen verloopt disroterend, waarbij er een zesring wordt gevormd.

- 20 Geef de structuurformule(s) van het gevormde product en doe een uitspraak over de optische activiteit.

### B. cycloaddities.

1,3-butadieen kan reageren met etheen, waarbij er een 1,4-additie plaats vindt in een eenstapsreactie. Er ontstaat dan een cyclisch additieproduct met formule  $C_6H_{10}$ .

- 21 Geef de reactievergelijking in structuurformules. Wat is de naam van het product?



- 22 Welke producten kunnen er theoretisch ontstaan bij de additie van etheen aan *trans*, *trans*-2,4-hexadieen (structuurformule vóór vraag  17).
- 23 Bij welke van deze producten verwacht je optische activiteit? Leg je antwoord uit.

## ■ Opgave 5 In de klauwen

Titraties van metaalionen met EDTA berusten op de vorming van gecomplexeerde ionen, bijv.



Men kort EDTA<sup>4-</sup>, het tetra-anion van H<sub>4</sub>EDTA ook wel af als Y<sup>4-</sup>.

De concentratie van Y<sup>4-</sup> is sterk afhankelijk van de zuurgraad (pH) van de oplossing en bij bepaling van titratiecurves is het dus van belang om de pH te weten. In dit verband heeft men de grootheid  $\alpha_4$  ingevoerd, gedefinieerd als:  $\alpha_4 = [\text{Y}^{4-}] / c_t$  waarin  $c_t$  de totale hoeveelheid al of niet geprotoneerd EDTA is. Dus:  $c_t = \text{Y}^{4-} + \text{HY}^{3-} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{H}_3\text{Y}^- + \text{H}_4\text{Y}$

- 24 Leid af dat het verband tussen  $\alpha_4$  en H<sup>+</sup> gegeven wordt door:

$$\alpha_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 / (K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [\text{H}^+] + K_1 K_2 [\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4) \quad \text{Opm. } K_1 = K_c(\text{H}_4\text{Y}) \text{ enz.}$$

- 25 Bereken  $\alpha_4$  bij een pH van 9, als gegeven is
- $$\begin{aligned} \text{p}K_1 &= 2,0 \\ \text{p}K_2 &= 2,67 \\ \text{p}K_3 &= 6,16 \\ \text{p}K_4 &= 10,26 \end{aligned}$$

Er wordt een oplossing van 50 mL 0,01 M Ca<sup>2+</sup> getitreerd met een 0,01 M EDTA-oplossing bij verschillende pH waarden.

- 26 Bereken bij pH = 9 de concentratie van de niet aan EDTA gebonden hoeveelheid calciumionen, na toevoeging van 25 mL, 50 mL (equivalentiepunt) en 75 mL EDTA-oplossing.
- 27 Schets de titratiecurves bij pH = 7, 9 en 11 met op de verticale as de hoeveelheid calciumionen in pCa-waarden ( $\text{pCa} = -\log[\text{Ca}^{2+}]$ ) en op de horizontale as de hoeveelheid toegevoegde EDTA-oplossing in mL.

Hoe veranderen deze curven indien in plaats van Ca<sup>2+</sup> een zwakker bindend metaalion zou worden gebruikt? (bijv. Mg<sup>2+</sup> met  $K_c(\text{MgY}) = 5 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

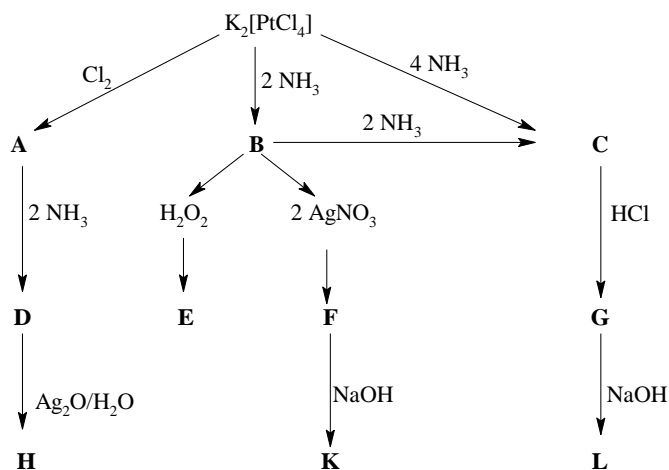
## ■ Opgave 6 4-Omringing

Er bestaat een klasse van verbindingen met de algemene formule M<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, waarin negatieve ionen CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, voorkomen naast positieve ionen M<sup>+</sup>. Ook verbindingen met daarin gemengde negatieve ionen, zoals CuBrCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CuBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>2-</sup>, CuBr<sub>3</sub>Cl<sup>2-</sup> zijn bekend. De omringing van koper(2+) in deze verbindingen is soms vlak vierkant, en soms tetraëdrisch, afhankelijk van het aanwezige M<sup>+</sup>-ion.

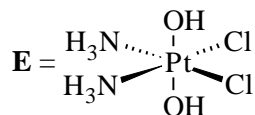
- 28 Laat aan de hand van tekeningen zien dat geometrische isomeren kunnen voorkomen bij de vlak-vierkante geometrie.
- 29 Hoeveel isomeren zouden bestaan van de hypothetische verbinding (CuBrClFI)<sup>2-</sup>, rekening houdend met beide geometrieën?

## ■ Opgave 7 Gecoördineerd

Uit de commercieel verkrijgbare verbinding K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> kan men in oplossing een grote verscheidenheid van platina-coördinatieverbindingen bereiden, zoals is af te lezen uit het volgende schema:



- 30 Geef de structuurformules van de produkten **A** t/m **L**, als bekend is dat **A**, **D**, **E** en **H** Pt(IV) bevatten, en dat **G** *trans*-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is.



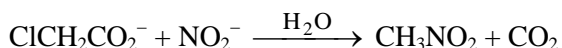
## ■ Opgave 8 Mobiliteitsscenario

Azijnzuur wordt in water opgelost.

- 31 Geef de vergelijking voor de splitsing in ionen, die dan plaats vindt.
- 32 De dissociatie graad  $\alpha$  is de fractie van de opgeloste stof, die in ionen dissocieert. Geef een verband tussen de evenwichtsconstante, de dissociatiegraad en het volume oplossing beschikbaar voor 1 mol azijnzuur.
- 33 Laat zien, dat de dissociatiegraad in de limiet van kleine  $\alpha$  met de wortel uit het volume varieert.
- 34 De beweeglijkheden van de acetaat- en de waterstofionen zijn respectievelijk  $3,2 \cdot 10^{-3}$  en  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
- Waarom is de beweeglijkheid van het waterstof ion zoveel groter dan die van het acetaat ion?
- 35 Wat is de pH van een oplossing van 0,01 molair azijnzuur in water?  $K_z = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .
- 36 Wat is het specifiek geleidingsvermogen van deze oplossing?
- De lading van een elektron is  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  en het getal van Avogadro  $6,02 \cdot 10^{23}$ .
- 37 Wat is het transportgetal van de waterstofionen in deze oplossing en hoe hangt dit van de concentratie af?
- 38 Als de beweeglijkheid van het chloride-ion  $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  is, wat wordt het transportgetal van de waterstofionen als er zoutzuur aan de oplossing wordt toegevoegd?

## ■ Opgave 9 Explosief mechanisme

Nitromethaan kan worden bereid door reactie van natriummonochlooracetaat met natriumnitriet:



Wanneer nitromethaan in verdunde natronloog wordt opgelost, vormt deze verbinding een negatief ion. Bij voorzichtig aanzuren van deze oplossing wordt in eerste instantie een instabiel tussenproduct gevormd dat langzaam overgaat in nitromethaan.

- 39 Stel een mechanisme op voor de vorming van nitromethaan uit monochlooracetaat.

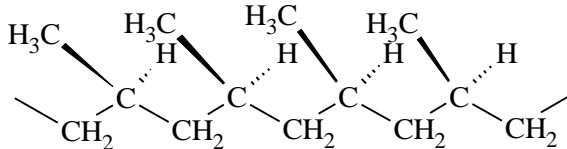
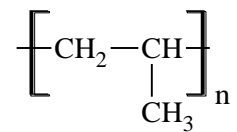
- 40 De bereiding van nitromethaan dient te worden uitgevoerd bij een temperatuur onder 20 °C. Welke nevenreactie zal bij hogere temperatuur gaan optreden?
- 41 Geef de structuurformule van het deeltje dat in eerste instantie ontstaat na aanzuren van de oplossing met het negatieve ion van nitromethaan.
- 42 Welk product wordt gevormd wanneer het negatieve ion van nitromethaan in reactie wordt gebracht met een grote overmaat methanal?

## ■ Opgave 10 Absoluut!

- 43 Teken de ruimtelijke structuur van:
  - (S)-2-butanol,
  - (R)-2-methylcyclohexanon,
  - (1-R, 2-S, 5-R)-2,5-dimethylcyclohexanol

## ■ Opgave 11 Tactvol optreden

Bij de polymerisatie van propene wordt polypropene gevormd. Karakteristiek voor de polymeerformule is dat zich in de keten van polypropene om en om niet-chirale en chirale centra bevinden (asymmetrische koolstofatomen). Afhankelijk van de toegepaste polymerisatiekatalysator ontstaat: *isotactisch* polypropene:



naburige chirale centra hebben dezelfde configuratie

*syndiotactisch* polypropene: de chirale centra hebben steeds een andere configuratie dan hun beide burens,

of *atactisch* polypropene: er is geen regelmaat in de stereostructuur.

- 44 Bij welke van de volgende monomeren is in principe een stereoregulaire polymerisatie mogelijk?
  - acrylonitril
  - isobuteen
  - 2-buteen
  - styreen (fenyletheen)
- 45 Teken de ruimtelijke structuurformule van syndiotactisch polyvinylchloride (PVC)

## ■ Opgave 12 Waterzeef

*Een luchtdroger*

In een luchtdroger wordt lucht gedroogd door een gedeelte van deze lucht te ontwateren door adsorptie in een bed met moleculaire zeef. Om de lucht uiteindelijk niet te droog te maken (na de zeef is het watergehalte nul geworden) wordt het overige gedeelte van de lucht langs het bed gevoerd ("bypass").

De lucht bevat voor droging 0,03 mol H<sub>2</sub>O per mol droge lucht. De eis die aan de lucht wordt gesteld is deze waarde te verminderen tot 0,01 mol H<sub>2</sub>O per mol droge lucht. Het molgewicht van water is 18.

- 46 Als de totale hoeveelheid te behandelen lucht 500 kmol h<sup>-1</sup> is (berekend op droge lucht), bereken dan de hoeveelheid water die verwijderd moet worden en de fractie van de lucht die door de bypass gaat. Maak een stroomschema.
- 47 Als 900 kg moleculaire zeef wordt gebruikt en de beladingsgraad maximaal 20 massa-% is, hoe lang duurt het dan voor de moleculaire zeef verzadigd is?

N.B. Een moleculaire zeef is een synthetisch zeoliet dat bepaalde gassen selectief adsorbeert.