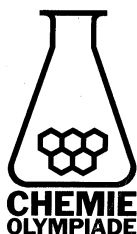


**CHEMIE
OLYMPIADE**

**OEFENSET '94
OPGAVEN**



werk: Instituut voor Leerplanontwikkeling
Postbus 2041/7500 CA Enschede
Telefoon: (053)4840339/48440366
privé: W. Davids
Vossenbrinkweg 62A/7491 DE Delden
Telefoon: (074)3763539
P.A.M. de Groot
Kamperzand 1/1274 HK Huizen
Telefoon: (035)5250961

© Instituut voor Leerplanontwikkeling, Enschede 1994

Uitsluitend voor intern gebruik is het scholen toegestaan teksten/materiaal uit deze publicatie te kopiëren

Samenstelling

Comité Chemie Olympiade
Drs. P.A.M. de Groot
Gemeentelijk Gymnasium Hilversum
Dr. S.A. Bakker
Cito, Arnhem

Druk

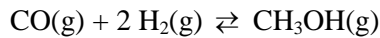
Instituut voor Leerplanontwikkeling (SLO)

Datum: Enschede, oktober 1994
Kenmerk: VO/.../B/98-...
Oplaat: 125 exemplaren



OPGAVE 1.

Methanol kan men produceren uit synthesegas. Synthegas is een mengsel van koolstofmonoxide en waterstof in de molverhouding 1:2. Methanol ontstaat door de volgende reactie:



De omzettingsgraad ξ in een bepaalde reactor is 0,15.

$$\left(\xi = \frac{\text{deel van de voeding dat heeft gereageerd}}{\text{totalevoeding}} \right)$$

Het gevormde methanol wordt volledig afgescheiden uit het reactiemengsel door middel van condensatie. Het niet-omgezette CO en H₂ wordt weer teruggevoerd naar de reactor.

Dit proces kan worden weergegeven met een blokschema. Een algemeen voorbeeld van een blokschema staat hiernaast.

Een blokschema van een proces bestaat uit één of meer van dergelijke elementen.

- 1 Teken een blokschema voor de synthese van methanol uit synthegas.

Er wordt per dag 600 m³ methanol geproduceerd ($\rho = 740 \text{ kg m}^{-3}$).

- 2 Bereken hoeveel kg synthegas hiervoor per dag nodig is.

En ook hoeveel m³ synthegas ($p = p_0$; $T = 273 \text{ K}$).

- 3 Bereken hoeveel kg CO en H₂ hiervoor per dag teruggevoerd wordt.

En ook hoeveel m³ ($p = p_0$; $T = 273 \text{ K}$).



OPGAVE 2.

Uit een onlangs gepubliceerde studie blijkt, dat trekkende kolibries gebruik maken van twee verschillende energievoorraden: vet en koolhydraat. Tijdens het trekken vliegt de kolibrie op zijn vetvoorraadjes. Deze hoeven niet te worden aangesproken tijdens het eten zoeken, want dan maakt de vogel gebruik van zijn steeds op peil gehouden glycogeenvoorraad. Deze glycogeenvoorraad kan worden omgezet in 13 mg glucose, genoeg voor vijf minuten vliegen. De onderzoekers slaagden erin om op elk moment vast te stellen welke energievoorraad de kolibrie gebruikte, door meting van het zogeheten respiratoir quotiënt (RQ, het volume uitgedemde CO₂ gedeeld door het volume ingeademde O₂). Voor de verbranding van vet ligt het RQ duidelijk lager (0,70) dan voor koolhydraten (1,00). Meting van het RQ liet zien dat bij rustende kolibries de stofwisseling voor 93 % op vet berust. Gaan ze vervolgens eten zoeken, dan loopt het quotiënt op tot 1,00, wat wijst op een overschakeling naar koolhydraat.

- 4 Bereken hoeveel energie (in J) een kolibrie gebruikt voor vijf minuten vliegen. De formule van glucose is C₆H₁₂O₆. Gebruik Binas tabel 55.
- 5 Geef de vergelijking van de hydrolyse van glycogeen. Hierbij ontstaat alleen glucose. De formule van glycogeen is (C₆H₁₀O₅)_n.

De onderzoekers moeten hebben aangenomen dat de verbranding van vet in een kolibrie volledig is.

- 6 Leg dit uit. Maak in je uitleg gebruik van de reactievergelijking van de volledige verbranding van vet. Neem aan dat met 'vet' in het krantenartikel glyceryltristearaat (C₅₇H₁₁₀O₆) wordt bedoeld.
- 7 Bereken het RQ van een rustende kolibrie.

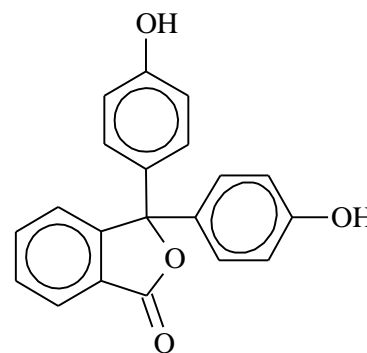


OPGAVE 3.

Hieronder staan enige gegevens over de zuur-base-indicator thymolftaleïen (zie figuur).

Omslagtraject: pH 9,3 – 10,5
(kleurloos -blauw)

Prijs: / 29,75 per 5 gram



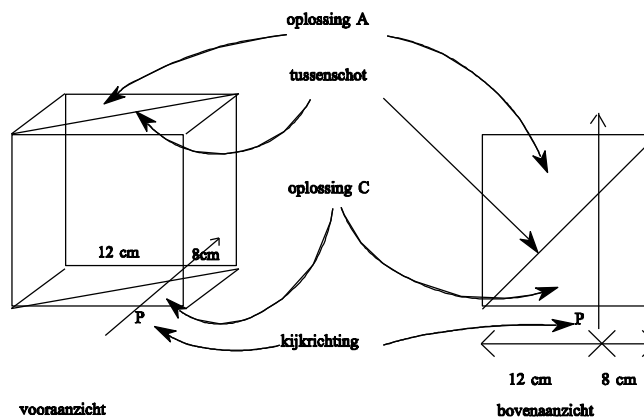
Thymolftaleïen is een zwak zuur. Een groep leerlingen krijgt de opdracht om de zuurconstante van deze indicator te bepalen. De leraar heeft 2,0 liter van een $2,6 \cdot 10^{-4}$ M thymolftaleïenoplossing gemaakt.

- 8 Wat kost de hoeveelheid thymolftaleïen die daarvoor nodig is?

Elk groepje leerlingen krijgt een hoeveelheid van deze oplossing (oplossing A). Aan een gedeelte van oplossing A wordt zoveel natronloog toegevoegd dat de oplossing juist lichtblauw is. De zo verkregen oplossing wordt verder aangeduid als oplossing B. Aan een ander gedeelte van oplossing A wordt zoveel vast natriumhydroxide toegevoegd, dat van het zwakke zuur thymolftaleïen alleen de geconjugeerde base in de oplossing voorkomt. Het volume van de oplossing verandert door het toevoegen van het hydroxide niet. De zo verkregen oplossing is oplossing C.

Oplossing A en oplossing C worden in de 'Wig van Bjerrum' gegoten (zie onderstaande figuur). Dit apparaat is gemaakt van glas of perspex.

Het apparaat wordt gebruikt om door vergelijking van de kleuren van oplossingen concentraties van een opgeloste stof te schatten. De blauwe kleur van oplossing B blijkt overeen te komen met de blauwe kleur die men op punt P waarneemt, wanneer men in de aangegeven richting door de met A en C gevulde Wig van Bjerrum kijkt. De plaats van punt P wordt genoteerd (zie de figuur).



Vervolgens wordt de pH van oplossing B bepaald. Deze blijkt 10,1 te bedragen.

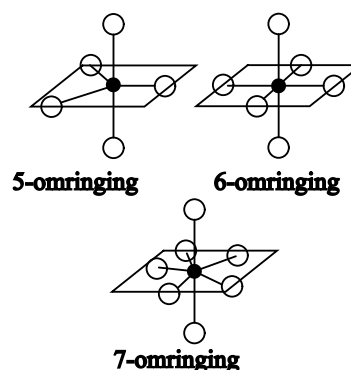
- 9 Bereken uit bovenstaande gegevens de waarde van de zuurconstante van thymolftaleïen.



OPGAVE 4.

Het volgende model voor de beschrijving van de ruimtelijke structuur van moleculen wordt het V.S.E.P.R.-model (Valentie-Schil-Elektronenpaar-Repulsie) genoemd.

- Kijk naar het centrale atoom. Tel het aantal richtingen waarin (bindende en/of niet-bindende) elektronenparen zitten. Dit aantal heet het omringingsgetal.
- Elektronenparen (bindende en niet-bindende) stoten elkaar af en zitten in de ruimte dus zo ver mogelijk van elkaar vandaan.
- Bij elk omringingsgetal hoort een bepaalde ruimtelijke structuur.



omringingsgetal	ruimtelijke structuur	hoek in °
2	lineair	180
3	trigonaal (gelijkzijdige driehoek)	120
4	tetraëdrisch (regelmatig viervlak)	109,5
5	trigonaal bipyramidaal	90, 120
6	octaëdrisch (regelmatig achtvlak)	90
7	pentagonaal bipyramidaal	90, 72

- Uit het model kunnen de bindingshoeken van de diverse omringingen afgeleid worden. Als voorbeeld nemen we NH_3 .

Het centrale stikstofatoom heeft drie bindende elektronenparen en een niet-bindend paar: het omringingsgetal is dus vier. De structuur is tetraëdrisch met theoretische bindingshoeken van $109,5^\circ$. Dit klopt met de waarnemingen. De H-N-H-bindingshoek is echter iets kleiner: $107,3^\circ$. Deze kleine afwijking komt doordat de vier elektronenparen niet gelijkwaardig zijn.

Beantwoord met behulp van het V.S.E.P.R.-model de volgende vragen.

- 10 Voorspel de ruimtelijke bouw van CO_2 , COCl_2 en SnCl_2 .
- 11 Laat zien dat CF_4 , NF_3 en SOCl_2 alle drie een tetraëdrische structuur hebben.
- 12 Welke van de volgende moleculen heeft (hebben) een octaëdrische ruimtelijke structuur?
 1. PCl_5 2. SF_6 3. IF_7 4. XeF_4
- 13 Voorspel de ruimtelijke structuren en bindingshoeken van C_2H_4 en C_2H_2 .

De bindingshoek in H_2O is $104,5^\circ$ en die in SO_2 is $119,5^\circ$.

- 14 Verklaar zo volledig mogelijk deze beide bindingshoeken.
- 15 Leg uit waarom ICl_7 niet bestaat, terwijl IF_7 (een vloeistof met een smeltpunt van $5,5^\circ\text{C}$) wel bestaat.

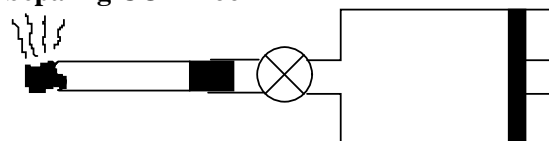


OPGAVE 5.

Het gehalte aan koolstofmonoxide in sigarettetrook kan men onder andere bepalen door koolstofmonoxide met behulp van dijoodpentaoxide eerst kwantitatief om te zetten in jood.

Het gevormde jood bepaalt men *volumetrisch* of *colorimetrisch*.

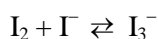
bepaling CO in rook



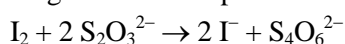
volumetrisch: Uit een sigaret wordt, zoals in bijgaande figuur aangegeven 500 mL rook ($p = 102,4$ kPa; $T = 303$ K) in een cilinder gezogen. Hierna wordt de rook met behulp van de zuiger langzaam uit de cilinder gedrukt en door een verwarmd buisje geleid dat vast dijoodpentaoxide (I_2O_5) bevat. Al het koolstofmonooxide reageert hiermee waarbij jooddamp en koolstofdioxide ontstaan.

- 16 Geef de vergelijking van deze reactie.

De jooddamp wordt geleid in een kaliumjodideoplossing. Hierin lost alle jood op, waarbij ionen I_3^- worden gevormd volgens de evenwichtsreactie:



Vervolgens titreert men deze oplossing met een oplossing van natriumthiosulfaat. Hierbij treedt de volgende reactie op:



- 17 Leg met behulp van een evenwichtsbeschouwing uit waarom de vorming van ionen I_3^- de uitkomst van de titratie niet beïnvloedt.

Bij de uitvoering van de bepaling is het eindpunt van de titratie bereikt wanneer $2,00 \cdot 10^{-4}$ mol $S_2O_3^{2-}$ is toegevoegd.

- 18 Bereken het volumepercentage koolstofmonooxide in de sigarettenrook.

colorimetrisch: Bij een andere bepaling wordt 500 mL sigarettenrook ($p = 102,4$ kPa, $T = 303$ K) door een wasfles geleid met 100 mL oplossing van dijoodpentaoxide in methanol. De oplossing is in het begin kleurloos, maar als alle koolstofmonooxide gereageerd heeft bruinachtig door het gevormde jood.

Bij meting met behulp van een colorimeter in een 1,00 cm brede cuvet meet men een extinctie van 0,69. Met behulp van deze colorimeter heeft men onder dezelfde omstandigheden ook de extinctie gemeten van enkele standaardoplossingen.

Standaardoplossing I bevat $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol I_2 L⁻¹.

Standaardoplossingen II, III en IV worden als volgt gemaakt:

men pipetteert achtereenvolgens 50,0, 25,0 en 15,0 mL standaardoplossing I in 100 mL maatkolven en vult tot de maatstreep aan met methanol. De meetresultaten aan deze standaardoplossingen staan in bijgaande tabel.

standaardoplossing	extinctie
I	0,89
II	0,44
III	0,23
IV	0,13

- 19 Bereken de molaire extinctiecoëfficiënt. Vermeld ook de eenheid. Gebruik eventueel BINAS, tabel 36 E.
- 20 Bereken het gehalte aan koolstofmonooxide in sigarettenrook (volgens deze colorimetrische bepaling) in volume%.



OPGAVE 6.

De gedachte dat materie is opgebouwd uit kleine deeltjes is heel oud; al bij de oude Grieken treft men ideeën daarover aan. In later tijden is deze gedachte verder ontwikkeld, o.a. door Newton (1642-1727). In dezelfde tijd publiceerde de Nederlandse natuurkundige Hartsoeker de theorie dat zuren zouden bestaan uit naaldvormige deeltjes met scherpe punten. Die veronderstelling moest de karakteristieke smaak van zuren verklaren. Uit het feit dat basen zuren konden neutraliseren leidde hij een vorm voor basische deeltjes af.

- 21 Beschrijf een vorm voor basische deeltjes die in overeenstemming is met Hartsoekers gedachten en geef weer hoe dergelijke deeltjes de door Hartsoeker beschreven zure deeltjes zouden kunnen neutraliseren.

Hartsoekers theorie was niet echt gebaseerd op experimenten. Een andere theorie over de bouw van de materie, de 'flogistontheorie', was dat wel. Deze theorie hield in, dat alle brandbare stoffen een substantie bevatten die ontweek als de stof werd verbrand. Deze substantie werd flogiston genoemd. Die gedachte kwam voort uit de overtuiging dat verbranding een proces was waarbij massa verloren ging: de massa van de as die overbleef was immers veel geringer dan die van de brandstof. Van ijzer was bekend dat verbranding een niet-metallisch product, een 'kalk' opleverde. Volgens de flogistontheorie moest ijzer dus bestaan uit deze kalk en flogiston. De winning van ijzer uit ijzererts met behulp van de flogistonrijke stof koolstof kon ook volgens de flogistontheorie beschreven worden.

- 22 Geef deze beschrijving.
- 23 Leg uit waarom men aannam, dat koolstof zeer flogistonrijk was.

In de achttiende eeuw werden twee feiten duidelijk, die aanvankelijk moeilijk met de flogistontheorie verklaard konden worden. Chemici uit die tijd wisten, dat lucht een rol speelde bij verbrandingen. Als immers een brandende kaars onder een stolp werd geplaatst, dan ging de kaars uit; werd een grotere stolp gebruikt, dan duurde het langer voordat de kaars uitging. Dit verschijnsel werd weer binnen de flogistontheorie gebracht door aan te nemen dat lucht bij verbrandingen fungeerde als absorptiemiddel voor flogiston.

- 24 Hoe kan men met deze uitbreiding van de flogistontheorie de resultaten van de hierboven vermelde proef met onder stolpen geplaatste brandende kaarsen verklaren?

Ten tweede was door meer kwantitatieve experimenten duidelijk geworden dat de massa van een kalk groter was dan de massa van het metaal, waaruit het was gevormd. Dat leidde bij Bryan Higgins tot een conclusie over flogiston, waarmee ook deze waarneming verklaard kon worden zonder dat de theorie verder gewijzigd of over boord gezet hoefde te worden.

- 25 Tot welke conclusie over flogiston zou Higgins gekomen kunnen zijn? Geef een verklaring voor je antwoord. De gedachte dat een metaalzout opgevat kon worden als de combinatie van een kalk en een zuur leidde er tenslotte toe dat men door reacties van metalen met zuur zuiver flogiston meende te kunnen verkrijgen.
- 26 Leg uit met welke ons bekende stof volgens deze gedachte flogiston overeenkomt. Geef aan waarom deze bevinding goed overeenkwam met de hierboven genoemde bevinding over de massa van de uit het metaal gevormde kalk.



OPGAVE 7.

Het insectenbestrijdingsmiddel gammexaan is een gechloreerde koolwaterstof. Om de molecuulformule en de structuurformule van gammexaan te bepalen gaat men als volgt te werk.

Eerst plaatst men een erlenmeyer met gammexaan in het donker en voegt dan een kleine hoeveelheid broom toe. Men gaat na of het bruin gekleurde mengsel ontkleurt. Ook na langere tijd blijkt geen merkbare ontkleuring op te treden.

- 27 Welke conclusie over de structuurformule van gammexaan valt hieruit te trekken?

Vervolgens bepaalt men hoeveel chlooratomen per molecuul gammexaan zijn gebonden.

Men verwarmt hiertoe 145 mg gammexaan met overmaat natrium. Hierbij worden, onder vorming van natriumchloride, alle chlooratomen uit de moleculen gammexaan verwijderd. Nadat men de overmaat natrium heeft weggenomen, lost men het gevormde natriumchloride op in water. Bij de aldus verkregen oplossing voegt men overmaat zilvernitraatoplossing. Er ontstaat een neerslag met een massa van 430 mg.

Uit bovenstaande gegevens en het gegeven dat de molecuulmassa van gammexaan 291 u bedraagt, is te berekenen dat in één molecuul gammexaan zes chlooratomen zijn gebonden.

- 28 Geef deze berekening.

Uit het aantal chlooratomen per molecuul gammexaan en de molecuulmassa is af te leiden dat in één molecuul gammexaan maximaal zes koolstofatomen zijn gebonden.

- 29 Geef deze afleiding.

Mede op grond van bovenstaande onderzoeken komt men tot de conclusie dat een molecuul gammexaan ($C_6H_6Cl_6$) een ring van zes koolstofatomen heeft.

Als per molecuul gammexaan één waterstofatoom wordt vervangen door een chlooratoom, blijkt dat slechts één soort moleculen $C_6H_5Cl_7$ wordt gevormd.

- 30 Geef twee structuurformules van $C_6H_6Cl_6$ die in overeenstemming zijn met de bovenstaande gegevens.



OPGAVE 8.

De moderne verfindustrie is een chemische industrie. Verven en lakken worden meestal toegepast vanwege hun beschermende werking. Zij ontleen hun beschermende werking aan de gesloten laag (film) die bij droging ontstaat. Het mechanisme van de droging en de filmvorming bepalen beide de beschermende werking van de verf. In de filmlaag van de gedroogde verf zijn grote moleculen (polymeren) aanwezig. Filmvorming kan in principe op twee verschillende manieren verlopen, door fysische of door chemische droging.

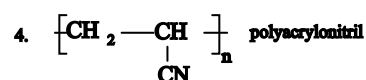
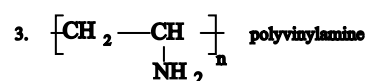
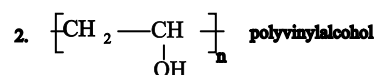
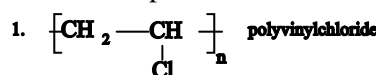
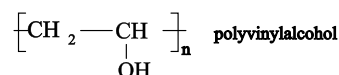
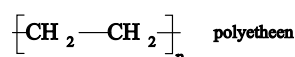
1. *Fysische droging*

Fysische droging is een natuurkundig proces; er komt geen chemische reactie aan te pas. De verf bestaat uit polymeermoleculen en een geschikt oplosmiddel. Bij droging vindt alleen verdamping van het oplosmiddel plaats waarbij de

polymeermoleculen overblijven en zich rangschikken op het te verven voorwerp. Bij een polyetheenhoudende verf gebruikt men bij voorkeur een koolwaterstof (bijv. benzeen) als oplosmiddel. Bij een polyvinylalcoholhoudende verf gebruikt men juist water als oplosmiddel en geen koolwaterstof.

- 31 Leg uit waarom voor een polyetheenhoudende verf bij voorkeur een koolwaterstof wordt gebruikt en niet water, en bij een polyvinylalcoholhoudende verf juist water gebruikt wordt en geen koolwaterstof.

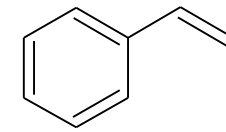
De sterkte van een verflaag is afhankelijk van de onderlinge aantrekkingskracht tussen de polymeermoleculen in een verflaag.



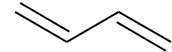
- 32 Welk type krachten tussen welke deeltjes (of groepen) spelen bij ieder van bijgaande polymeren de belangrijkste rol voor wat betreft de aantrekkingskracht tussen de ketens?

2. Chemische droging

Chemische droging is een proces, waarbij macromoleculen uit kleinere moleculen (monomeren) gevormd worden: polymerisatie. Tijdens de droging treedt dus een chemische reactie op. De droog snelheid wordt nu bepaald door de snelheid waarmee deze reactie verloopt. Een snelle



styreen



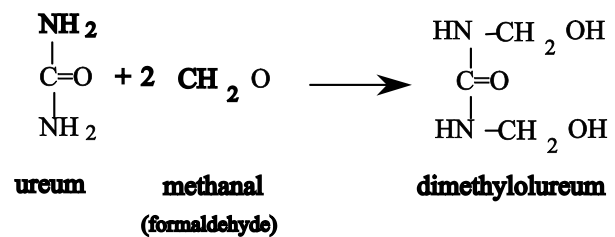
1-3-butadieen

chemische droging kan bevorderd worden door temperatuurverhoging en het gebruik van katalysatoren. Om te kunnen polymeriseren moeten er in de monomeermoleculen geschikte actieve groepen aanwezig zijn: bijv. dubbele bindingen. Zo kan een polymeer gevormd worden van styreen en 1,3-butadiën. De polymerisatie wordt gestart met een radicaal R·.

- 33 Geef de initiatiereactie en de propagatiereactie voor de copolymerisatie van styreen met 1,3-butadiën (copolymerisatie is een polymerisatie met twee verschillende monomeren).
- 34 Geef de namen van de homopolymeren (polymeren die maar uit één soort monomeren zijn opgebouwd) die bij deze polymerisatie kunnen ontstaan?

Een andere belangrijke groep verven (o.a. moffellakken voor auto's) is die van de ureumformaldehydharzen, waarbij dimethylolureum de bouwsteen is.

Dimethylolureum ontstaat bij de reactie tussen ureum en methanal.



Dimethylolureum kan bij hogere temperatuur of in zuur milieu op verschillende manieren polymeriseren waarbij water wordt afgesplitst (condensatiepolymerisatie). Deze condensatiepolymerisatie kan plaatsvinden tussen:

I. de OH-groepen van twee moleculen;

II. een NH-groep van het ene molecuul en een OH-groep van het andere molecuul.

- 35 Geef de structuurformules van de producten die ontstaan bij *I.* en *II.* via chemische droging.
- 36 Leg uit waarom men bij een condensatiepolymerisatie ethanol beter niet als oplosmiddel kan gebruiken.



OPGAVE 9.

Als gevolg van overbemesting stijgt de concentratie nitraat in het grondwater in de gebieden met veel bio-industrie onrustbarend snel. De grondwaterwinning voor drinkwater komt daardoor in moeilijkheden. Op verschillende locaties is de maximaal toelaatbare concentratie ($50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$) nagenoeg bereikt. Gelukkig is het niet overal zo ernstig.

Het nitraatgehalte van drinkwater kan onder meer colorimetrisch bepaald worden. Daarvoor is het nodig nitraat kwantitatief om te zetten in een gekleurde verbinding. Hier volgen twee methodes:

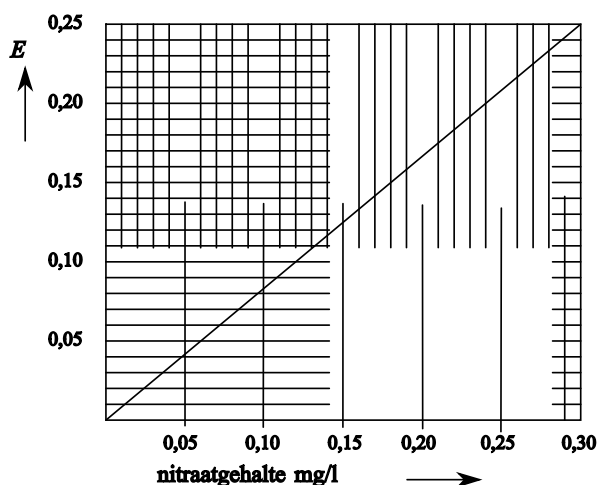
I. Nitraationen reageren in geconcentreerd zwavelzuur met 2-hydroxybenzeencarbonzuur (salicylzuur).

Hierbij wordt een verbinding gevormd die in sterk basisch milieu ($\text{pH} > 10$) intensief geel gekleurd is.

II. Nitraat kan gereduceerd worden tot ammoniak d.m.v. aluminium (meestal als Devarda's legering) in sterk alkalisch milieu. Ammoniak vormt met Nessler's reagens (een zwak alkalische oplossing van

tetrajodomercuraat(II), HgI_4^{2-}) een bruin gekleurde verbinding $\text{Hg}_2\text{I}_3\text{NH}_2$, die, fijn verdeeld, in de vloeistof blijft zweven.

ad methode I: 5,00 mL monster drinkwater mengt men met kleine overmaat salicylzuur. Daarna voegt men 2,0 mL 18 M zwavelzuuroplossing toe. Na 10 minuten wordt 15 mL 10 M natronloog toegevoegd. Het mengsel wordt gekoeld en tot 100,00 mL aangevuld met gedemineraliseerd water (demiwater). Deze oplossing geeft in een colorimeter een extinctie 0,18. Met dezelfde colorimeter en op dezelfde wijze nevenstaande ijklijn bepaald.



- 37 Bereken het nitraatgehalte in het monster drinkwater in mg L^{-1} .

ad methode II: Nitraat reageert in sterk basisch milieu met aluminium. Hierbij ontstaat ammoniak en tetrahydroxalumiinaat, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

- 38 Stel van deze reactie de halfreacties op en geef de reactievergelijking.

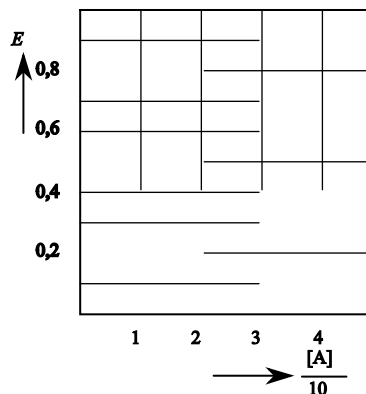
Voor het maken van een ijklijn gaat men als volgt te werk:

Van een standaardoplossing van kaliumnitraat ($1,634 \text{ g L}^{-1}$) pipetteert men 10 mL in een erlenmeyer. Na reductie van het nitraat met Devarda's legering, brengt men de oplossing kwantitatief over in een maatkolf van 1 L en vult met demiwater aan tot de maatstreep. Deze nieuwe oplossing noemen we oplossing A. Men maakt een verdunningsreeks met behulp van een maatpipet in 5 cuvetten en meet de extinctie:

cuvetnummer	oplossing A (mL)	demiwater (mL)	Nessler's reagens (mL)	extinctie
1	1	8	1	0,22
2	2	7	1	0,42
3	3	6	1	0,58
4	4	5	1	0,76
5	5	4	1	0,97

Van weer een ander monster drinkwater pipetteert men 10 mL in een erlenmeyer. Na reductie van het nitraat met Devarda's legering, brengt men de oplossing kwantitatief over in een maatkolf van 100 mL en vult aan met demiwater tot de ijkstreep. Men brengt met een maatpipet 9 mL van deze oplossing in een cuvet en 1 mL Nessler's reagens. Men meet een extinctie van 0,50.

- 39 Construeer de ijklijn op bijgaand millimeterpapier en bereken dan het nitraatgehalte in het monster drinkwater in mg L^{-1} .

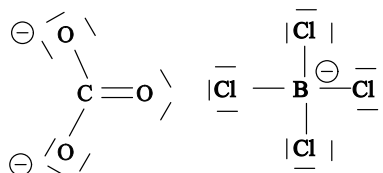




OPGAVE 10.

Één van de modellen voor het bepalen van de stabiliteit van complexe ionen zoals $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, CO_3^{2-} enz. is het zogenaamde *elektroneutraliteitsprincipe* zoals voorgesteld door L. Pauling.

Als men in elektronenformules van complexe ionen met formele ladingen werkt, staan er bij metaalionen negatieve ladingen en bij niet-metaalionen positieve ladingen. Hoe je formele ladingen bij complexe ionen kunt aangeven, zie je in het gegeven voorbeeld met CO_3^{2-} en BCl_4^- .



- 40 Geef de elektronenformules van $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ en $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ zoals in het voorbeeld is aangegeven.

De negatieve ladingen op metaalatomen en positieve ladingen op niet-metaalatomen worden nu volgens Pauling verminderd door het inductieve effect; men heeft dus geen *zuivere* atoombinding, maar *polaire*

atoombindingen, bijvoorbeeld in $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$: $\overset{-}{\text{N}} \equiv \overset{+}{\text{C}} - \overset{\ominus}{\text{Ag}} - \overset{+}{\text{C}} \equiv \overset{-}{\text{N}}$

Met behulp van tabel 39a, BINAS en de formule

$\delta = 0,16 |\Delta x| + 0,035(\Delta x)^2$ (Δx is het verschil in elektronegativiteit tussen twee atomen), kan men berekenen dat de waarden zijn:

N: $\delta^- = -0,10$ Ag: $\delta^+ = +0,21$ C: δ^+ en δ^-

samen: $+0,10 + (-0,21) = -0,11$

Als men deze ladingsverschuiving toepast als correctie op de formele lading, vindt men op het zilveratoom een resulterende lading van:

$(-1) + 2(+0,21) = -0,58$.

- 41 Bereken volgens deze methode de ladingsverdeling op het complexe ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Volgens het genoemde elektroneutraliteitsprincipe gaat men er vanuit dat de stabiliteit van een complex ion toeneemt, naarmate de hierboven berekende ladingen dicht bij nul liggen. Dit geldt met name voor het centrale metaalatoom, zodat het voor zo'n berekening voldoende is om naar de ladingsverschuiving tussen metaalatoom en eerste atoom van het ligand (het deeltje dat aan het metaalion/atoom vastzit, dus bijvoorbeeld CN^- en H_2O) te kijken. Wel moet men rekening houden met het aantal omringende liganden. Toon met dit model aan dat $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ stabiel is dan $\text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.

Als men ammoniak toevoegt aan een oplossing van Cu^{2+} ionen in water, ontstaat uit het lichtblauwe gehydrateerde koperion het donkerblauwe tetraamminekoper(II)ion, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

- 42 Geef hiervan de reactievergelijking.

Welk ion is volgens dit laatste experimentele gegeven het meest stabiel?

Klopt dit antwoord met de hierboven gepresenteerde theorie? Leg uit.

Een ander model om dit soort complexen te benaderen is het Lewiszuur-basemodel. Naast de zuurbasetheorie van Brønsted kent men ook de zuurbasetheorie van Lewis; zuren en basen zijn in beide theorieën als volgt gedefinieerd:

	Brønsted	Lewis
zuur	protondonor	elektronenpaaracceptor
base	protonacceptor	elektronenpaardonor

Dus volgens Brønsted: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

en volgens Lewis: $\text{H}^+ + \ominus \text{O} - \text{H} \rightleftharpoons \text{H} - \text{O} - \text{H}$

- 43 Geef de reactie van een sterk zuur in water met ammoniak volgens Brønsted en Lewis.

Behalve H^+ kunnen volgens Lewis ook andere positieve ionen en verbindingen daarvan optreden als zuren, bijvoorbeeld Cu^{2+} en AlCl_3 .

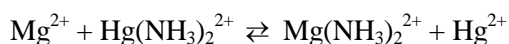
- 44 Geef de zuur-basereactie van Cu^{2+} met ammoniak (koper heeft dan een coördinatiegetal 4) en van AlCl_3 met HCl volgens Lewis.

Een hulpmiddel bij het voorspellen van Lewiszuur-basereacties is het model van de zogenaamde 'harde' en 'zachte' basen en zuren. Deze hardheid hangt samen met de grootte van de ionen/moleculen en het aantal valentie-elektronen. De hardheid van de base neemt *toe* in de volgorde:

$\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{N} < \text{O} < \text{F}$.

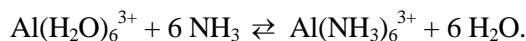
Zachte Lewiszuren zijn positieve ionen van overgangsmetalen. Harde Lewiszuren zijn bijvoorbeeld H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , AlCl_3 , Na^+ .

Volgens deze theorie zijn de meest stabiele deeltjes combinaties van harde zuren en harde basen of combinaties van zachte zuren en zachte basen. Bij de reactie:



ligt het evenwicht *rechts*. Koppeling van het harde zuur Mg^{2+} met de vrij harde base NH_3 verloopt namelijk gemakkelijker dan de koppeling van het zachte Hg^{2+} met ammoniak.

- 45 Voorspel de evenwichtsligging van de reactie:

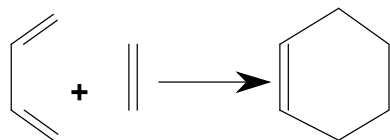


- 46 Voorspel de stabiliteit van het gehydrateerde koper(II)ion ten opzichte van het tetraamminekoper(II)ion (zie 4).

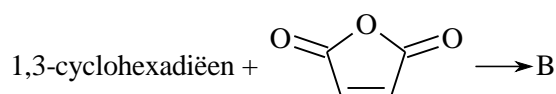
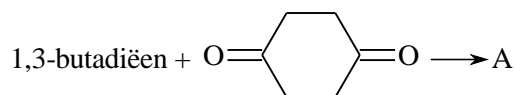


OPGAVE 11.

Een 'Diels-Alderreactie' is een reactie tussen een $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ groep en een $-\text{C}=\text{C}-$ groep. Bij die reactie ontstaat een ringstructuur. De Diels-Alderreactie van 1,3-butadien met etheen is hieronder weergegeven:



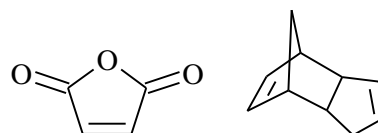
Hieronder staan twee schematisch weergegeven Diels-Alderreacties:



- 47 Teken de structuurformules van A en B.

De volgende moleculen kunnen via een Diels-Alderreactie worden gevormd.

- 48 Teken voor elk van nevenstaande moleculen de structuurformules van de twee moleculen, waaruit het via een Diels-Alderreactie kan worden gevormd.



OPGAVE 12.

De siliconen vormen een groep van polymeren die gebruikt worden als smeermiddel of rubberachtig afdichtingsmateriaal. Deze siliconen kan men bereiden door middel van hydrolyse van organochloorsilanen.

Organochloorsilanen worden gevormd bij de reactie van chlooralkanen met silicium. Met koper als katalysator ontstaat bijvoorbeeld uit monochloormethaan en silicium een mengsel dat onder meer de volgende stoffen bevat: tetrachloorsilaan (siliciumtetrachloride); methyldichloorsilaan, $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$; methyltrichloorsilaan, CH_3SiCl_3 en dimethyldichloorsilaan, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

De vorming van methyltrichloorsilaan uit monochloormethaan en silicium verloopt in twee stappen.

- 49 Geef de reactievergelijkingen van deze twee stappen in structuurformules. Onder iets afwijkende omstandigheden verkrijgt men ook trimethylmonochloormethaan.
- 50 Geef de structuurformule van deze stof.

Het hydrolyseproces waarvan hierboven sprake was, kan men zich als volgt voorstellen:

1) een of meer chlooratomen worden in een reactie met water gesubstitueerd door OH-groepen.

2) de gevormde moleculen koppelen via een condensatiereactie (reactie, waarbij moleculen met elkaar reageren onder uittreden van kleine moleculen, bijv. water) aan elkaar; hierbij zijn OH-groepen van naburige moleculen betrokken.

- 51 Laat met behulp van reactievergelijkingen in structuurformules zien dat, met $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ als uitgangsstof een lineair polymeer gevormd wordt.
- 52 Leg uit hoe de aanwezigheid van $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ naast $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ervoor zorgt dat de ketengroei soms abrupt wordt afgebroken. Licht je antwoord toe met behulp van een (schematische) reactievergelijking.
- 53 Laat met behulp van structuurformules zien dat bij hydrolyse van CH_3SiCl_3 een netwerkpolymeer ontstaat.



OPGAVE 13.

Calciumsulfaat is een slecht oplosbare verbinding.

Het oplosbaarheidsproduct $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-5}$

Ethaandiaminotetraazijnzuur, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, EDTA (in werkelijkheid het anion ervan, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$)

vormt een stabiel complex met Ca^{2+} .

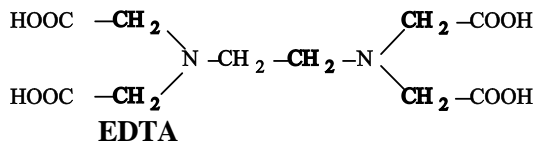
De stabiliteitsconstante van dit complex:

$$K_c = \frac{[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}]} = 1,0 \cdot 10^{11}$$

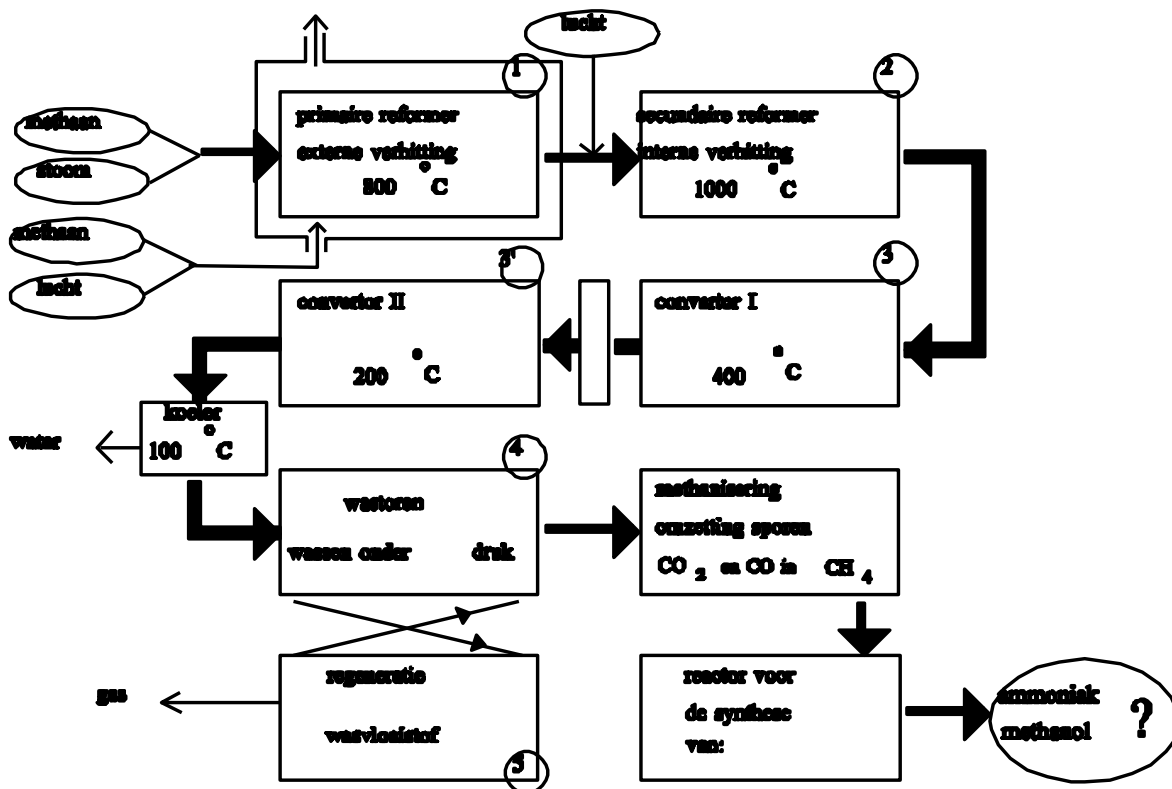
Het zuur, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, is in sterk basisch milieu volledig in ionen gesplitst volgens de vergelijking:



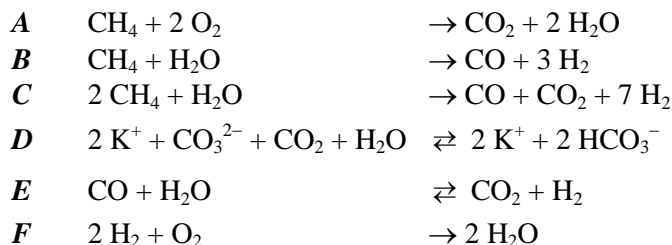
- 54 Bereken $[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})]$ in een verzadigde oplossing van CaSO_4 .
- 55 Bereken $[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})]$ in een 0,10 M oplossing van $\text{Na}_2(\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$. Verwaarloos de protonering van de liganden.
- 56 Bereken hoeveel mol CaSO_4 zal oplossen in een liter 0,10 M $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ oplossing in sterk basisch milieu. Hoe groot zijn $[\text{Ca}^{2+}]$ en $[\text{SO}_4^{2-}]$ in deze oplossing?
- 57 Geef de ruimtelijke structuurformule van het bijna octaëdrische anion $\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}$.
- 58 Heeft het anion dat je getekend hebt een inwendig spiegelvlak? Zo nee, geef dan de structuur van het enantiomeer (spiegelbeeldisomeer).
- 59 Leg uit dat het ion $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$ een sterk complexerende werking heeft.



OPGAVE 14.



In de techniek worden ammoniak en methanol op grote schaal gemaakt uit synthesegas. Dit is een gasmengsel, waarvan waterstof een belangrijk bestanddeel is. Synthesegas wordt gemaakt uit aardgas, stoom en lucht. Deze drie stoffen zijn hierbij zowel grondstof als energieleverancier. Bekijk het bijgevoegde blokschema voor de bereiding van synthesegas en de reactievergelijkingen **A** tot en met **F** die daarop betrekking hebben.



- 60 Geef de vergelijking van de reactie die zorgt voor de *externe* * verhitting bij reactor 1?
- 61 Welke reactie vindt t.g.v. deze externe verhitting in reactor 1 plaats? Geef de vergelijking van deze reactie.
- 62 Geef de vergelijking van de reactie die zorgt voor de *interne* * verhitting bij reactor 2?
- 63 Welke reactie vindt er door deze interne verhitting in reactor 2 ook nog plaats? Geef de vergelijking van deze reactie.

In convertor 3 en 3' vindt dezelfde omzetting plaats.

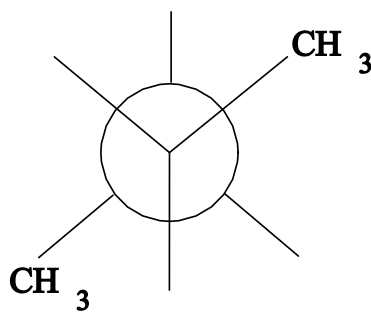
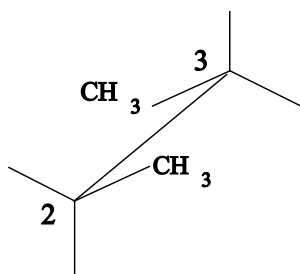
- 64 Geef de reactievergelijking van deze omzetting.
- 65 Waarom wordt deze omzetting in twee stappen uitgevoerd?
- 66 Welke gassen bevinden zich in het mengsel bij de ingang van wastoren 4? Welke reactie vindt in deze wastoren plaats?
- 67 Welk gas komt er bij het regenereren van de wasvloeistof vrij?
- 68 Geef bijgaand blokschema de synthese van ammoniak of methanol weer? Licht toe.

* externe verhitting: verhitting buiten de reactor.
interne verhitting: verhitting als gevolg van de reactie in de reactor zelf.



OPGAVE 15.

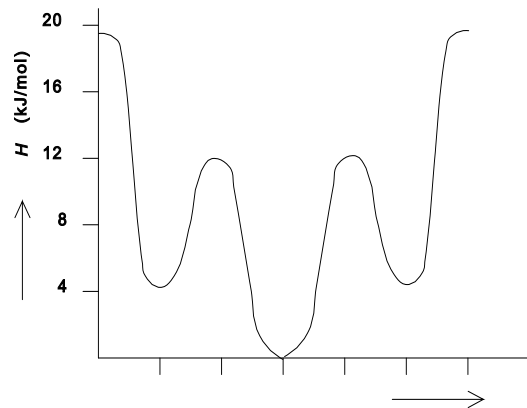
Door de vrije draaibaarheid van de enkele binding tussen het tweede en derde koolstofatoom (C_2 en C_3) in butaan, zijn er van dit molecuul vele conformaties mogelijk. Van een van deze conformaties is de ruimtelijke structuurformule links weergegeven. Als men van C_2 naar C_3 kijkt langs de bindingsas ziet men de rechts weergegeven situatie.



Dit noemt men een Newmanprojectie. Door rotatie rond de C_2XC_3 -as gaan conformaties in elkaar over.

Hiernaast vind je het bijbehorend enthalpiediagram. Hierin is $\Delta H = H_w - H_s$. H_w is de enthalpie-inhoud van een willekeurig conformatie-isomeer en H_s is de enthalpie-inhoud van de meest stabiele conformatie.

ϕ is de hoek waarover gedraaid is ten opzichte van de begintoestand.



- 69 Neem de x-as van het diagram over en geef daarin op de juiste plaats, in Newmanprojectie, de conformaties die corresponderen met de toppen en dalen en de bijbehorende draaiingshoek ϕ in $^\circ$.
- 70 Geef een verklaring voor de symmetrie van het diagram.
- 71 Schets het overeenkomstige enthalpiediagram voor ethaan.



OPGAVE 16.

Men meet het potentiaalverschil ΔV tussen een zilverelektrode en een standaard-waterstofelektrode. De zilverelektrode is geplaatst in een bekersglas waarin zich 1,00 liter zuiver water bevindt. Het potentiaalverschil wordt gemeten met een voltmeter, waarvan de inwendige weerstand zo hoog is, dat er in de cel geen stroom kan optreden.

- 72 Maak een duidelijke tekening van de opstelling.

In het bekersglas met de zilverelektrode wordt druppelsgewijs 1,00 M zilvernitraatoplossing toegevoegd. Hierdoor verandert de concentratie van de zilverionen. Het verband tussen het potentiaalverschil, ΔV en de concentratie van de zilverionen, $[Ag^+]$ is:

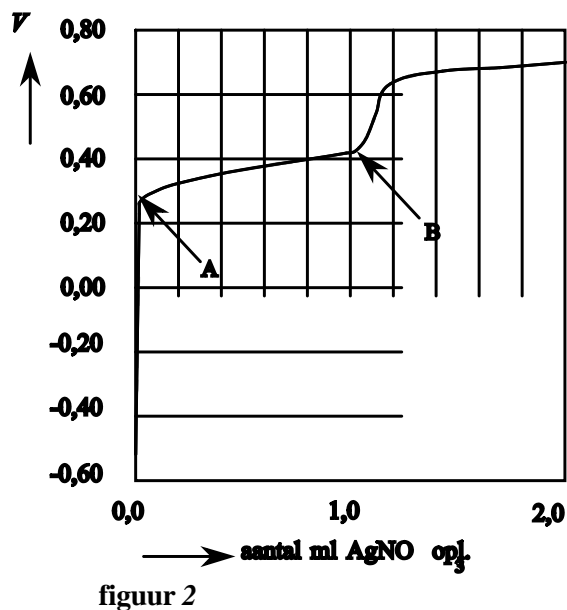
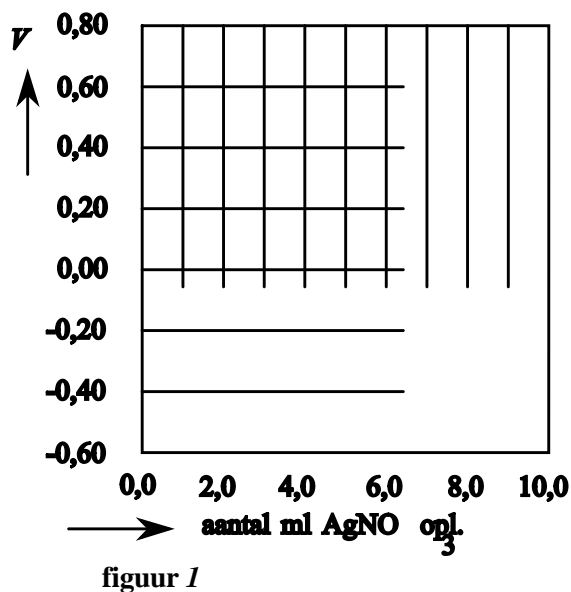
$$\Delta V = V_{Ag/Ag^+}^0 + 0,059 \log [Ag^+]$$

Vóór toevoeging van zilvernitraatoplossing zaten er in het water al zilverionen doordat de zilverelektrode een heel klein beetje oplost. Het potentiaalverschil is dan - 0,52 V.

- 73 Bereken ΔV na toevoeging van de volgende hoeveelheden zilvernitraatoplossing: 0,01 mL; 0,10 mL; 1,00 mL; 10,00 mL. De volumeverandering mag steeds verwaarloosd worden.
- 74 Zet je rekenresultaten uit in de grafiek (figuur 1).

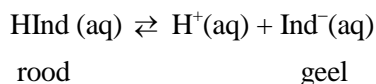
In een tweede experiment plaatst men (bij 20 $^\circ C$) de zilverelektrode in 1,00 liter water waarin al $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol kaliumbromide is opgelost. Tijdens het toedruppelen van de 1,00 M zilvernitraatoplossing wordt het potentiaalverschil ΔV gemeten. De gemeten waarden zijn verwerkt in figuur 2.

- 75 Leg uit waarom het potentiaalverschil tussen de punten A en B slechts langzaam toeneemt.
- 76 Verklaar de sterke toename na punt B.
- 77 Bereken de concentratie van de zilverionen in punt A.
- 78 Bereken met behulp van de gegevens in figuur 2 het oplosbaarheidsproduct van zilverbromide bij 20 $^\circ C$.



OPGAVE 17.

Zuur-base-indicatoren zijn zelf zwakke zuren of basen. Methylrood bijvoorbeeld is een zwak zuur (HInd):



Het omslagtraject van methylrood ligt tussen $\text{pH} = 4,2$ en $\text{pH} = 6,3$.

- 79 Geef een schatting van de waarde van $\text{p}K_z$ en licht je antwoord toe.

$\text{p}K_z$ kan spectrofotometrisch bepaald worden. Men maakt een oplossing van 0,200 g methylrood in 100 mL methanol, pipetteert 5 mL van deze oplossing en verdunt met water tot 100 mL. Van deze oplossing wordt steeds 10 mL gepipetteerd en met buffers van verschillende pH verdunt tot 100 mL. Zo verkrijgt men de volgende oplossingen:

oplossing nummer	1	2	3	4	5	6	7
zuurtegraad pH	2,00	4,77	4,96	5,16	5,37	5,54	9,00

Indien nu uit metingen de verhouding $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{-}]}$ bepaald kan worden, dan kan daaruit $\text{p}K_z$ berekend

worden met behulp van formule 1.

$$\text{p}K_z = \text{pH} + \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{-}]} \quad (\text{formule 1})$$

- 80 Leid formule 1 af.

De metingen zijn zogenaamde absorptiemetingen: licht met een bepaalde golflengte wordt door een oplossing gezonden en een gedeelte wordt door de oplossing geabsorbeerd. De mate van absorptie wordt uitgedrukt in de extinctie E . Deze extinctie is recht evenredig met de concentratie $[A]$ van de opgeloste kleurstof, weergegeven door formule 2.

$$E = \varepsilon \cdot [A] \cdot l \quad (\text{formule 2, zie ook BINAS, tabel 36e})$$

Hierin is ε = molaire extinctiecoëfficiënt en l = weg die het licht door de oplossing aflegt

De waarde van ε hangt o.a. af van de golflengte en de opgeloste stof.

$\varepsilon_{\text{HInd}}$ is ongelijk aan $\varepsilon_{\text{Ind}^-}$

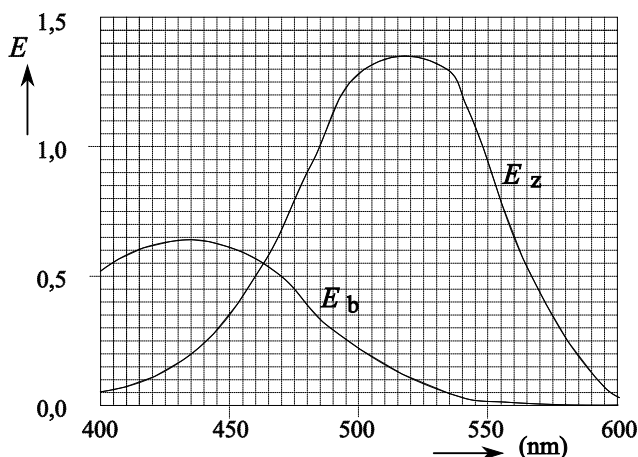
Men kan nu de volgende formule afleiden:

$$\frac{E - E_b}{E_z - E} = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (\text{formule 3})$$

E = de totale extinctie in oplossing met pH in omslagtraject (nr. 2 t/m 6)

E_z = extinctie van oplossing met pH < 4,2 (nr. 1)

E_b = extinctie van oplossing met pH > 6,3 (nr. 7)



- 81 Leid formule 3 af.

In bijgaande grafiek zijn E_z en E_b , gemeten bij verschillende golflengten, uitgezet.

- 82 Schets hierin de grafiek van een methyloodoplossing in het pH-gebied van het omslagtraject.

De golflengte, waarbij alle oplossingen worden gemeten, moeten aan drie criteria voldoen:

1. $E_z < 1$ en $E_b < 1$

2. $E_z > 0,1$ en $E_b > 0,1$

3. $E_z - E_b$ moet zo groot mogelijk zijn.

- 83 Licht criterium 3 duidelijk toe.

Hieronder staan de resultaten van absorptiemetingen bij $\lambda = 476$ nm.

nr.	1	2	3	4	5	6	7
pH	2,00	4,77	4,96	5,16	5,37	5,54	9,00
E	0,950	0,757	0,699	0,638	0,589	0,530	0,456

- 84 Bepaal nu pK_z met behulp van de formules 1 en 3.



OPGAVE 18.

De Nobelprijs 1981 voor scheikunde werd toegekend aan Hoffmann en Fukui voor hun werk aan heterocyclische reacties.

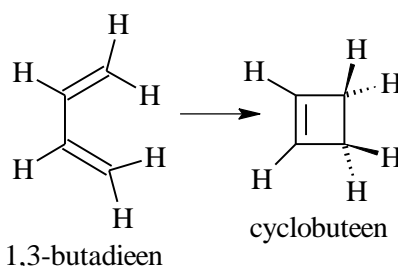
Voorbeelden daarvan zijn ringsluitingsreacties van diënen of triënen of cycloaddities.

A. Ringsluitingen.

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

De reacties verlopen o.i.v. warmte

(thermisch) of licht en verlopen in één stap. Zo kan 1,3-butadiën isomeriseren tot cyclobuteen.



alle atomen liggen in vlak van tekening, behalve de waterstofatomen rechts gearceerd: naar achter gevulde wig: naar voren

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 ringsluiting draaien de dubbele bindingen in tegengestelde richting ten opzichte van elkaar (zie figuur).

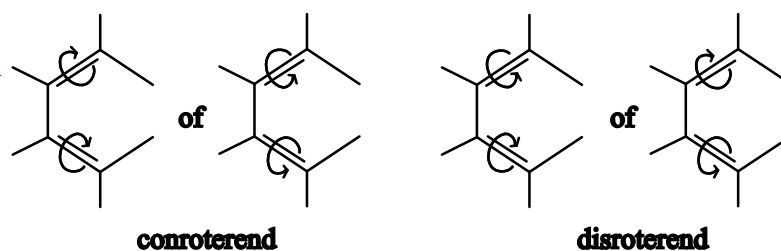
Bij deze reactie kunnen moleculen gevormd worden met een asymmetrisch koolstofatoom (een koolstofatoom, waaraan vier verschillende atomen of atoomgroepen gekoppeld zijn).

Dergelijke moleculen hebben géén inwendig spiegelvlak en heten *chiraal*.

Oplossingen hiervan vertonen optische activiteit (deze oplossingen draaien het trillingsvlak van gepolariseerd licht over een bepaalde hoek). Bij de ringsluiting kan uit de optische activiteit van de ontstane producten geconcludeerd worden of er sprake was van een conroterend of disroterend verloop van de reactie.

Zo ontstaat bij de thermische ringsluiting van *trans,trans*-2,4-hexadiën een racemisch mengsel (een mengsel van twee spiegelbeeldisomeren in de molverhouding 1/1) als reactieproduct (reactie 1).

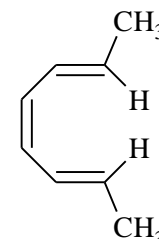
Dezelfde reactie toegepast op *cis,trans*-2,4-hexadiën levert slechts één product op zonder optische activiteit (reactie 2).



- 85 Geef de structuurformules van de producten die bij reacties 1 en 2 gevormd zijn.
- 86 Leid hieruit af of de genoemde ringsluitingen in dit geval conroterend of disroterend zijn verlopen.

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

- 87 Geef de structuurformule(s) van het (de) gevormde product(en) en doe een uitspraak over eventuele chiraliteit ervan.



B. Cycloaddities.

1,3-butadien kan reageren met etheen, waarbij er een 1,4-additie plaatsvindt in een éénstapsreactie. Er ontstaat dan een cyclisch additieproduct met formule C_6H_{10} .

- 88 Geef de reactievergelijking in structuurformules en de naam van het reactieproduct.
- 89 Welke producten kunnen er theoretisch ontstaan bij de additie van etheen aan *trans,trans*-2,4-hexadiën?
- 90 Welke van deze producten is chiraal? Motiveer je antwoord.



OPGAVE 19.

In een luchtdroger kan men lucht drogen: de lucht wordt watervrij gemaakt door adsorptie van de waterdamp in een bed met moleculaire zeef (= een synthetisch zeoliet dat bepaalde gassen selectief adsorbeert). Om de lucht uiteindelijk niet te droog te maken (de zeef houdt namelijk alle watermoleculen vast) wordt een gedeelte van de lucht langs het bed gevoerd (= bypass).

De lucht bevat voor droging 0,030 mol H_2O per mol droge lucht. De eis die aan de lucht wordt gesteld is, dit gehalte te verminderen tot 0,010 mol H_2O per mol droge lucht.

- 91 Maak een stroomschema van deze luchtdroger.

- 92 Bereken de hoeveelheid water die verwijderd moet worden (in kmol h⁻¹), als de totale hoeveelheid te behandelen lucht 500 kmol h⁻¹ is (berekend op droge lucht).
- 93 Bereken de fractie van de lucht die door de bypass moet gaan.

De maximale beladingsgraad voor de moleculaire zeef is 20 massa%.

- 94 Hoeveel uur duurt het totdat 900 kg moleculaire zeef verzadigd is aan water?

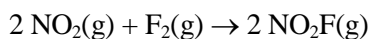


OPGAVE 20.

De snelheid s van een reactie geeft aan hoeveel mol van een stof per liter per seconde bij die reactie wordt omgezet of gevormd. s is afhankelijk van de concentraties van de betrokken deeltjes. Zo geldt voor reactie:

$n A + m B \xrightarrow{s} \dots$ de snelheidsvergelijking $s = k[A]^p[B]^q$ waarin k een constante (de reactieconstante) is. De som van de exponenten in de snelheidsvergelijking ($p + q$) noemt men de orde van de reactie.

Nitrylfluoride, NO₂F kan gemaakt worden door reactie van NO₂ met F₂:



De volgende snelheidsgegevens heeft men verkregen bij 25 °C:

exp.	[NO ₂] mol L ⁻¹	[F ₂] mol L ⁻¹	s mol L ⁻¹ s ⁻¹
1	0,0010	0,0010	$4,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,0010	0,0030	$1,2 \cdot 10^{-4}$
3	0,0050	0,0030	$6,0 \cdot 10^{-4}$
4	0,0050	0,0050	$1,0 \cdot 10^{-3}$

- 95 Leid uit deze tabel af dat de orde van deze reactie 2 is.
- 96 Bereken de reactieconstante en vermeld de eenheden.

De activeringsenergie E_a is het enthalpieverschil tussen het geactiveerd complex (= de meest instabiele toestand tijdens een reactie) en de begintoestand. In BINAS, tabel 36a staat het verband gegeven tussen de reactieconstante en de activeringsenergie.

- 97 Bereken de activeringsenergie van deze reactie als gegeven is dat de reactieconstante tweemaal zo groot wordt als de temperatuur toeneemt van 25 °C tot 50 °C.





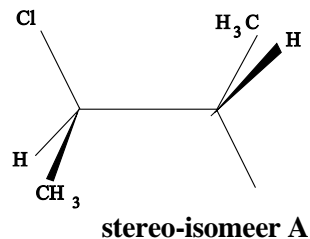
OPGAVE 21.

Een molecuul 2-chloorbutaan kan door reactie met een OH⁻ ion een molecuul HCl verliezen. Men noemt dit type reactie een eliminatiereactie.

- 98 Geef de structuurformules van alle moleculen die door eliminatie van HCl uit 2-chloorbutaan gevormd kunnen worden.

Moleculen die dezelfde molecuulformule hebben maar een verschillende structuur noemt men isomeren. Bij 2-chloorbutaan doet zich een bijzondere vorm van isomerie voor, namelijk stereo-isomerie. Men spreekt (onder meer) hiervan als een molecuul niet identiek is aan zijn spiegelbeeld.

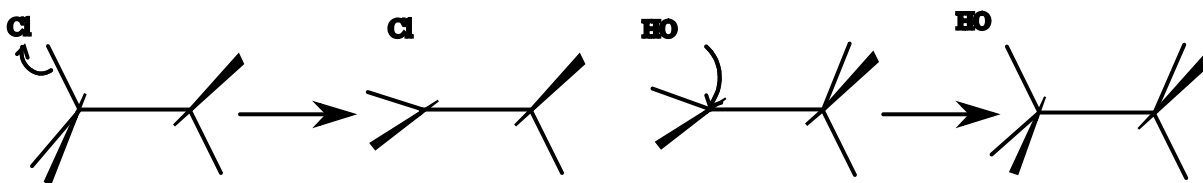
Van 2-chloorbutaan is hiernaast de ruimtelijke structuurformule van een van de twee mogelijke stereo-isomeren getekend (stereo-isomeer A). In deze weergave liggen de als  weergegeven bindingen achter het vlak van tekening en de als  weergegeven bindingen vóór dit vlak. De andere bindingen liggen in het vlak.



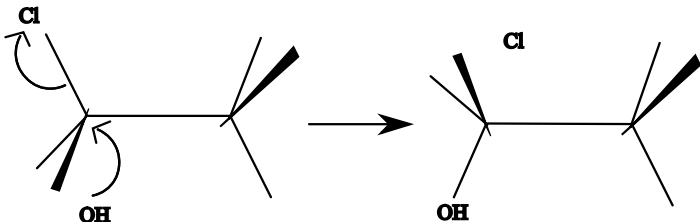
- 99 Teken op dezelfde wijze de ruimtelijke structuurformule van het andere stereoisomeer van 2-chloorbutaan.

Men kan 2-chloorbutaan oplossen in een mengsel van alcohol en water. Als men aan zo'n oplossing natronloog toevoegt, treedt behalve eliminatie van HCl ook substitutie van Cl op. Deze substitutie kan volgens twee mechanismen verlopen. Welk mechanisme de overhand heeft is afhankelijk van de concentratie van het natronloog.

mechanisme I



mechanisme II



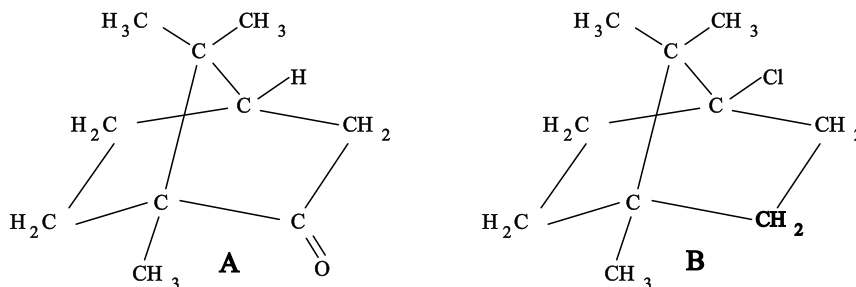
In *geconcentreerde* natronloog ontstaat uit stereo-isomeer A, naast eliminatieproducten, slechts één alkanol.

- 100 Teken de ruimtelijke structuurformule van dit alkanol.

In *verdunde* natronloog ontstaan uit stereo-isomeer A twee stereo-isomere alkanolen.

- 101 Leg uit welk van de mechanismen een verklaring biedt voor het ontstaan van twee stereo-isomere alkanolen.

Een koolstofatoom met vier verschillende substituenten noemt men asymmetrisch. Van verbindingen waarvan de moleculen een asymmetrisch koolstofatoom bevatten (zoals bijvoorbeeld 2-chloorbutaan) bestaan twee stereo-isomeren. Wanneer in een molecuul n asymmetrische koolstofatomen aanwezig zijn, bestaan van dit molecuul doorgaans 2^n stereo-isomeren. Hieronder zijn twee structuurformules (A en B) getekend.



- 102Neem deze structuurformules over en zet een * bij de asymmetrische koolstofatomen die daarin voorkomen. Nu blijkt dat het aantal stereo-isomeren van A kleiner is dan volgens de 2ⁿ regel.
- 103Leg uit hoeveel stereo-isomeren van A zullen bestaan.

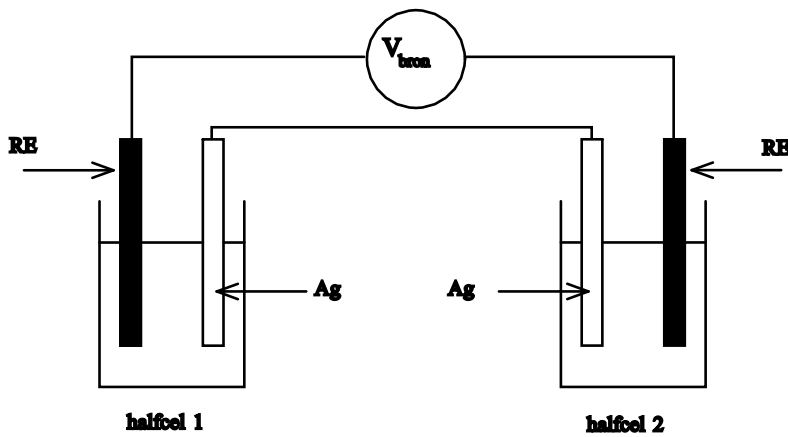
De stof met structuurformule B reageert nauwelijks met OH⁻ ionen. Zo is zelfs na twintig uur verwarmen in een ethanol/water mengsel met 30% NaOH nog geen omzetting van deze stof in eliminatie- of substitutieproducten waar te nemen.

- 104Leg uit waarom deze stof zo slecht reageert met OH⁻ ionen.



OPGAVE 22.

Twee galvanische elementen worden geschakeld zoals in onderstaande schets. RE is een referentieelektrode, Ag is een zilverelektrode, dezelfde in beide cellen.

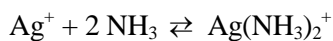


In het begin bevatten beide cellen dezelfde oplossing, een mengsel van 50,0 cm³ 0,0100 mol L⁻¹ zilvernitraatoplossing en 50,0 cm³ 0,0100 mol L⁻¹ ammoniumnitraatoplossing (ammoniumnitraat voorkomt storingen).

Het verband tussen de potentiaal V (in mV) van een zilverelektrode en de zilverionconcentratie $[Ag^+]$ (mol L⁻¹) wordt gegeven door:

$$V = V^\circ + 59,2 \log [Ag^+]. \text{ Hierin is } V^\circ \text{ een constante, dezelfde voor beide cellen.}$$

Men neemt aan dat zilverionen als volgt een complex vormen met ammoniakmoleculen:



Voor onderzoek naar deze complexvorming voegt men aan halfcel 2 0,100 mol L⁻¹ ammonia toe. Men meet de potentiaal V_{bron} (in mV) bij elk toegevoegd volume v (in mL) ammonia. Men verkrijgt de volgende resultaten.

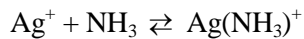
v (ml)	20,0	30,0	40,0	50,0
V_{bron} (mV)	188	222	240	254

- 105Toon aan dat voor dit galvanische element geldt:

$$-\log [Ag^+]_2 = \frac{V_{bron}}{59,2} + 2,301; \quad [Ag^+]_2 = [Ag^+] \text{ in halfcel 2}$$

- 106Bereken $[Ag^+]$ na elke toevoeging van ammonia.
- 107Maak een tabel met $[Ag^+]$, $[Ag(NH_3)_2^+]$ en $[NH_3]$ in de oplossing van cel 2 na elke toevoeging van ammonia en bereken de evenwichtsconstante van de complexvorming voor elke oplossing.

Er zou ook een complex gevormd kunnen worden volgens:



- 108 Laat zien dat deze veronderstelling niet in overeenstemming is met de meetresultaten.



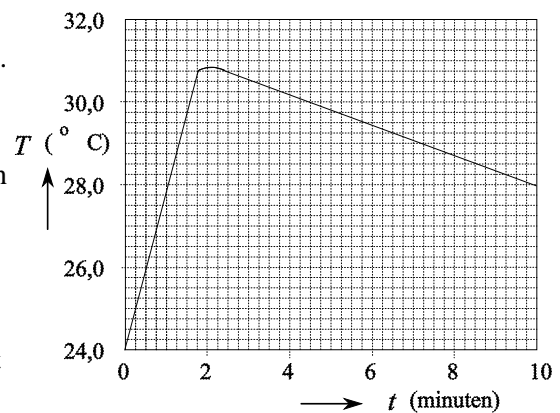
OPGAVE 23.

Een oplossing van salpeterzuur reageert met natronloog.

- 109 Geef de vergelijking van deze reactie.

Bij deze reactie komt warmte vrij. Men wil bepalen hoeveel warmte vrijkomt bij de reactie van een mol salpeterzuur met natronloog. Daartoe mengt men 25,0 mL 1,00 M salpeterzuuroplossing met 25,0 mL 1,00 M natronloog. Van het verkregen mengsel meet men telkens de temperatuur. De gevonden waarden zijn in het volgende diagram uitgezet tegen de tijd.

- 110 Geef een verklaring voor het gevonden temperatuurverloop (toe- en afname van de temperatuur).
- 111 Bereken hoeveel warmte (in kJ) vrijkomt per mol salpeterzuur. Neem aan dat de soortelijke warmte en de dichtheid van het verkregen mengsel gelijk is aan die van water (BINAS, tabel 11).
- 112 Geef voor elk van onderstaande fouten aan of daardoor de experimenteel bepaalde hoeveelheid warmte hoger of lager uitvalt dan de hoeveelheid warmte die werkelijk per mol salpeterzuur vrijkomt, of dat die fout daarop niet van invloed is. Geef telkens een verklaring voor je antwoord.

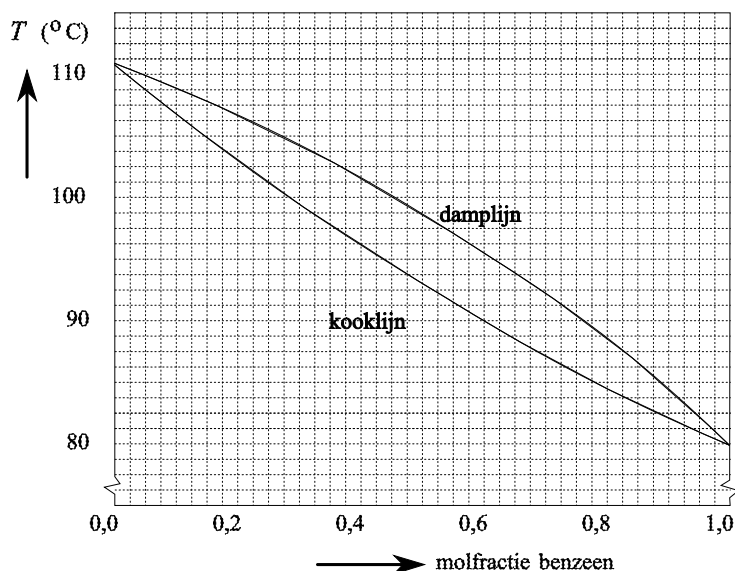


- 1) Een van de oplossingen is minder geconcentreerd dan op het etiket was aangegeven.
- 2) Bij de bepaling zijn i.p.v. 25,0 mL pipetten 20,0 mL pipetten gebruikt, terwijl men in de berekening van 25,0 mL pipetten is uitgegaan.
- 3) Verlies van een onbepaalde hoeveelheid warmte aan de omgeving.



OPGAVE 24.

Hiernaast is de "kookklus" weergegeven van een mengsel van benzeen en toluen. Langs de horizontale as staat de molfractie benzeen



De molfractie benzeen = $\frac{\text{aantal mol benzeen}}{\text{totaal aantal mol in het mengsel}}$

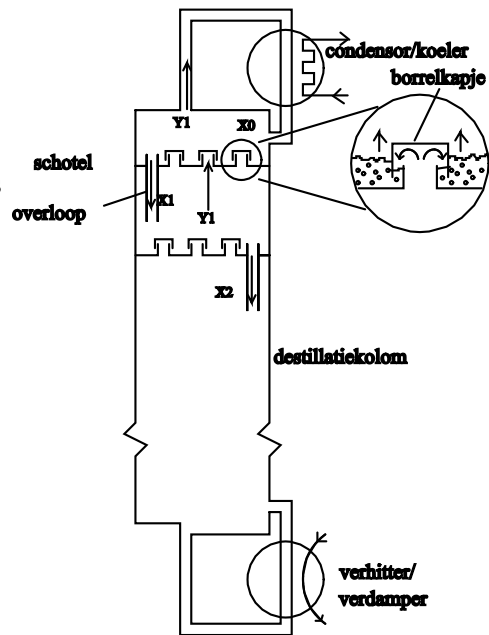
Langs de verticale as de temperatuur. De onderste lijn, de kooklijn geeft de kookpunten van de vloeistof bij verschillende samenstelling. Voor zuiver benzeen (rechts) is het kookpunt 80 °C, voor zuiver toluen (links) 111 °C. Een mengsel van gelijke hoeveelheden (in mol) van benzeen en toluen begint te koken bij 92,5 °C.

De damp die bij deze temperatuur ontstaat bevat relatief meer benzeen (de vluchtigste stof). De molfractie benzeen in die damp kun je aflezen bij dezelfde temperatuur op de damplijn (dat is de bovenste lijn). Die fractie is 0,70. Naarmate er meer damp ontstaat verandert de samenstelling van de vloeistof, deze wordt relatief rijker aan toluen. Hierdoor stijgt de temperatuur waarbij de vloeistof kookt. Dit geeft dus een kooktraject in plaats van een kookpunt.

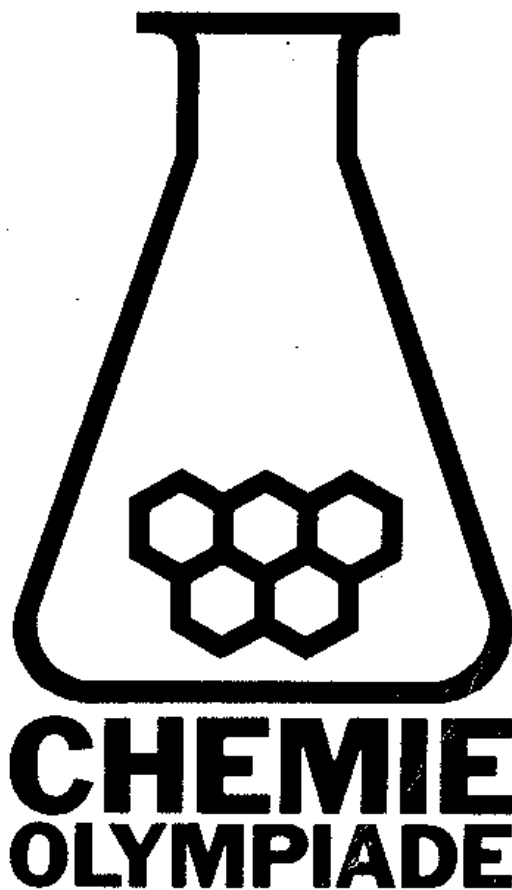
Andersom, als de damp met 70 mol% benzeen begint te condenseren (bij 92,5 °C) ontstaan druppeltjes vloeistof van 50 mol% benzeen.

We zeggen dat een mengsel van 70 mol% benzeen een dauwpunt heeft van 92,5 °C.

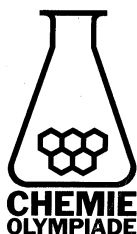
Naarmate er meer vloeistof ontstaat wordt de damp relatief rijker aan benzeen. Hierdoor daalt de temperatuur waarbij de damp condenseert; dit geeft een dauwtraject. In een destillatiekolom voor continue destillatie neemt de temperatuur van beneden naar boven af en de molfractie benzeen toe. Deze toestand is stationair, dat wil zeggen dat op elke plaats in de destillatiekolom de samenstelling van de vloeistof en van de damp, de temperatuur en druk niet veranderen in de tijd. Vloeistof stroomt omlaag en gas omhoog. In de kolom op de vorige bladzijde heeft de damp van de bovenste schotel (y_1) een benzeenfractie van 0,95. Deze damp wordt volledig gecondenseerd in een koeler. Het condensaat vloeit terug op de bovenste schotel.



- 113 Geef de molfractie benzeen (x_0) in het condensaat.
- 114 En in de vloeistof die van de eerste schotel afkomt (x_1).
- 115 Na hoeveel schotels is de molfractie benzeen in de aflopende vloeistof $< 0,03$?



**OEFENSET '94
ANTWOORDEN**



werk: Instituut voor Leerplanontwikkeling
Postbus 2041/7500 CA Enschede
Telefoon: (053)4840339/48440366
privé: W. Davids
Vossenbrinkweg 62A/7491 DE Delden
Telefoon: (074)3763539
P.A.M. de Groot
Kamperzand 1/1274 HK Huizen
Telefoon: (035)5250961

© Instituut voor Leerplanontwikkeling, Enschede 1994

Uitsluitend voor intern gebruik is het scholen toegestaan teksten/materiaal uit deze publicatie te kopiëren

Samenstelling

Comité Chemie Olympiade
Drs. P.A.M. de Groot
Gemeentelijk Gymnasium Hilversum
Dr. S.A. Bakker
Cito Arnhem

Druk

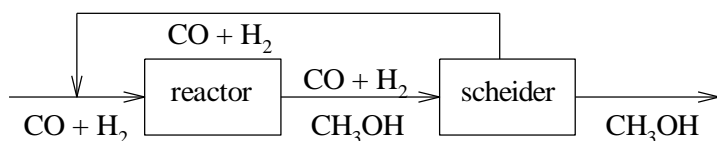
Instituut voor Leerplanontwikkeling (SLO)

Datum: Enschede, oktober 1994
Kenmerk: VO/.../B/98-...
Oplaag: 125 exemplaren



OPGAVE 1

□ 1



□ 2 In kg is stroom B gelijk aan stroom A:

$$600 \frac{\text{m}^3}{\text{dag}} \cdot 740 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 4,44 \cdot 10^5 \frac{\text{kg}}{\text{dag}}$$

Voor een productie van 600 m³ per dag:

$$\frac{4,44 \cdot 10^5 \frac{\text{kg}}{\text{dag}}}{32,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,39 \cdot 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{dag}}$$

Er is driemaal zoveel synthese gas nodig = $4,16 \cdot 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{dag}}$

$$\text{Dat is } 4,16 \cdot 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{dag}} \cdot 22,4 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} = 9,33 \cdot 10^5 \frac{\text{m}^3}{\text{dag}}$$

□ 3 Een balans voor methanol rond de fabriek leert:

$$(A + D) \cdot \frac{1}{3} \cdot 0,15 = 1,39 \cdot 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{dag}}; A \text{ was } 4,16 \cdot 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{dag}} \text{ } \checkmark$$

$$D = 2,36 \cdot 10^5 \frac{\text{kmol}}{\text{dag}}$$

Aantal kg synthese gas dat teruggevoerd wordt:

$$2,36 \cdot 10^5 \frac{\text{kmol}}{\text{dag}} \cdot 2 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \cdot \frac{2}{3} (\text{molfractie waterstof}) +$$

$$2,36 \cdot 10^5 \frac{\text{kmol}}{\text{dag}} \cdot 28 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \cdot \frac{1}{3} (\text{molfractie koolstofmonooxide}) = 2,51 \cdot 10^6 \frac{\text{kg}}{\text{dag}}$$

$$D = 2,36 \cdot 10^5 \frac{\text{kmol}}{\text{dag}} \cdot 22,4 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} = 5,28 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^3}{\text{dag}}$$

→



OPGAVE 2

□ 4 Een juiste berekening leidt tot de uitkomst $2,0 \cdot 10^2$ (J)

. berekening aantal mol glucose: 0,013 delen door massa van een mol glucose

. berekening energie die vrijkomt bij de verbranding van 13 mg glucose:

28,16 · 10⁵ vermenigvuldigen met aantal mol glucose

□ 5 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

□ 6 $2 \text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6 + 163 \text{O}_2 \rightarrow 114 \text{CO}_2 + 110 \text{H}_2\text{O}$

dus RQ = 114/163 = 0,7 bij volledige verbranding van vet

. berekening RQ waarde: coëfficiënt CO₂ delen door coëfficiënt O₂

□ 7 Een juiste berekening leidt tot de uitkomst 0,72

. berekening aandeel vet in RQ: 0,93 · 0,70

. berekening aandeel koolhydraat in RQ en berekening totale RQ: 0,07 · 1,0 en aandeel vet daarbij optellen



OPGAVE 3

- 8 Een juiste berekening leidt tot de uitkomst / 1,33
- . berekening molecuulmassa thymolftaleïen, $C_{28}H_{30}O_4$: 431 of 430,6
 - . berekening aantal gram benodigd thymolftaleïen: $431 \cdot 2,6 \cdot 10^{-4} \cdot 2$
 - . berekening kostprijs: $431 \times 2,6 \cdot 10^{-4} \times 2 \times \frac{29,75}{5}$
- 9 Een juiste berekening leidt tot de uitkomst $1,2 \cdot 10^{-10}$
- . notering van uitdrukking voor evenwichtsconstante, bijv. als

$$K = \frac{[H^+][T^-]}{[HT]}$$

- . $[T^-] : [HT] = 12 : 8$
- . $K = 10^{-10,1} \cdot 1,5$



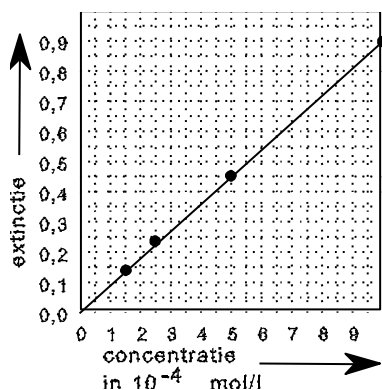
OPGAVE 4

- 10
- 11
- 12
- 13
 trigonaal lineair
 $\angle HCH = 120^\circ$ $\angle HCC = 180^\circ$
 $\angle HCC = 120^\circ$
- 14
 $\angle HOH < 109,5^\circ$ $\angle OSO < 120^\circ$
 De niet-bindende elektronenparen nemen meer plaats in.
- 15 IF_7 en ICl_7 zijn PBP structuren. Het sterk elektronegatieve F zuigt elektronenpaar naar zich toe. Rond het centrale atoom is dus voor alle bindende elektronenparen weinig ruimte nodig. Dit geldt niet voor Cl.



OPGAVE 5

- 16 $5 \text{ CO} + \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow 5 \text{ CO}_2 + \text{I}_2$
- 17 Als I_2 reageert, verschuift het evenwicht naar links daardoor wordt uiteindelijk al het I_3^- omgezet in I_2
- 18 Een juiste berekening leidt tot de uitkomst 2,46 (volume%)
- . $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$ komt overeen met $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol CO}$
 - . berekening V_m : $nRT/p = 1 \cdot 8,31 \cdot 303/1,024 \cdot 10^5 = 24,6 \text{ L mol}^{-1}$
 - . berekening volumepercentage: aantal mol CO vermenigvuldigen met V_m en 100, en delen door $500 \cdot 10^{-3}$
- 19 Een juiste berekening leidt, afhankelijk van de aflezing van de grafiek tot een uitkomst van ongeveer $9,0 \cdot 10^3 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}$



- . Berekening extinctiecoëfficiënt: een waarde voor de extinctie uit de grafiek aflezen en deze delen door de bijbehorende concentratie en door 0,100 (Lambert-Beer)
- 20 Een juiste berekening met als extinctiecoëfficiënt $9,0 \cdot 10^3$ leidt tot de uitkomst 1,9 (volume%)
- . berekening joodconcentratie met de wet van Lambert-Beer 0,69 delen door gevonden extinctiecoëfficiënt en door 0,100
 - . berekening aantal mol CO in 500 mL rook: joodconcentratie delen door 10 en vermenigvuldigen met 5
 - . berekening volumepercentage: aantal mol CO vermenigvuldigen met $V_m (=24,6 \text{ L mol}^{-1})$ en 100, en delen door $500 \cdot 10^{-3}$



OPGAVE 6

- 21 Een beschrijving van een vorm voor een basisch deeltje, bijv. als een hol cilindertje waar een zuur naaldje precies in past
- . beschrijving van neutralisatie
- 22 ijzerkalk + (koolstofkalk + flogiston) \rightarrow koolstofkalk + (ijzerkalk + flogiston)
- koolstof ijzer
- 23 Omdat bij de verbranding van koolstof vrijwel geen as overblijft, moet het grootste deel van koolstof wel uit flogiston bestaan.
- 24 . het absorptievermogen van een hoeveelheid lucht voor flogiston is eindig: lucht kan verzadigd raken.
- . zodra dat het geval is, kan de brandende kaars zijn flogiston niet meer kwijt en gaat uit.
 - . dus hoe meer absorptiemiddel, des te langer de kaars kan blijven branden.
- 25 Higgins concludeerde dat de massa van flogiston negatief moest zijn. Wanneer uit een metaal een stof met negatieve massa ontwijkt, zal de achterblijvende kalk een grotere massa hebben dan het metaal, waaruit het is ontstaan.
- 26 . (kalk + flogiston) + zuur \rightarrow (kalk + zuur) + flogiston
- (= metaal) (= zout)

. conclusie dat flogiston overeen moet komen met waterstof.

. verklaring voor de gedachte, dat de combinatie van waterstof en kalk minder weegt dan de kalk bijvoorbeeld door vergelijking van de weging van een voorwerp met en zonder een er aan vast gemaakte ballon met waterstof.



OPGAVE 7

□ 27 Hieruit valt de conclusie te trekken dat in de structuurformule van gammexaan geen dubbele binding voorkomt.

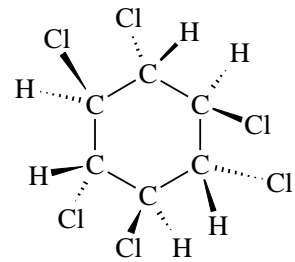
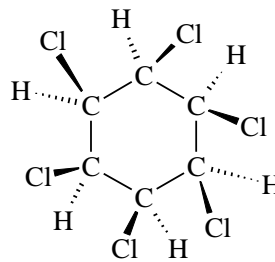
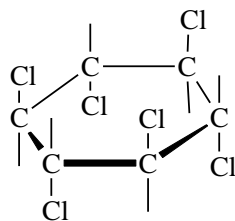
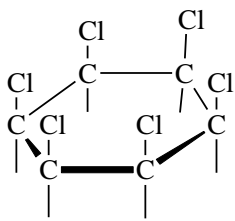
□ 28 aantal mmol chlooratomen in 145 mg gammexaan = aantal mmol neergeslagen AgCl. $\frac{430 \text{ mg}}{143,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} =$

$$3,00 \text{ mmol AgCl} \cdot \frac{145 \text{ mg}}{291 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,498 \text{ mmol gammexaan};$$

$$\frac{3,00 \text{ mmol}}{0,498 \text{ mmol}} = 6 \text{ chlooratomen per molecuul.}$$

□ 29 massa van 6 chlooratomen = 213 u: het verschil tussen de massa van 6 chlooratomen en de molecuulmassa van gammexaan is kleiner dan de massa van 7 koolstofatomen.

□ 30 Er zijn meerdere juiste antwoorden mogelijk, bijvoorbeeld één van onderstaande paren:



OPGAVE 8

□ 31 polyetheen (apolair) lost goed op in benzeen (apolair)

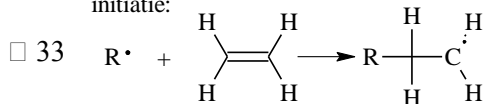
polyvinylalcohol (polair) lost goed op in water (polair).

□ 32 In PVC kleine dipool-dipoolaanpakking

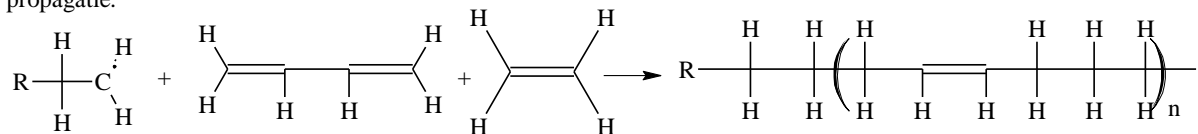
In polyvinylalcohol en polyvinylamine H-brug

In polyacrylonitril sterke dipool-dipoolaanpakking.

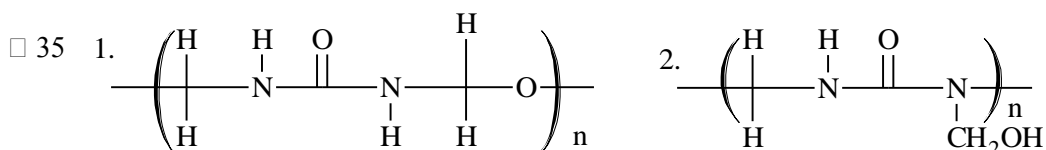
initiatie:



propagatie:



□ 34 polystyreen en poly-1,3-butadien

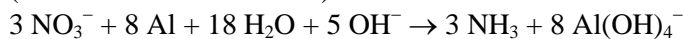
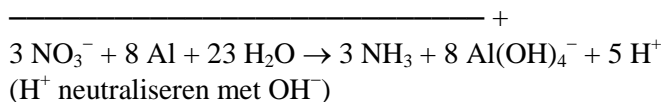
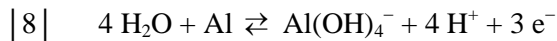
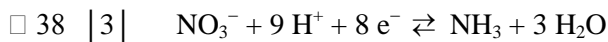


- 36 Het oplosmiddel zou ook bij de polymerisatie betrokken raken (ook een alcohol).



OPGAVE 9

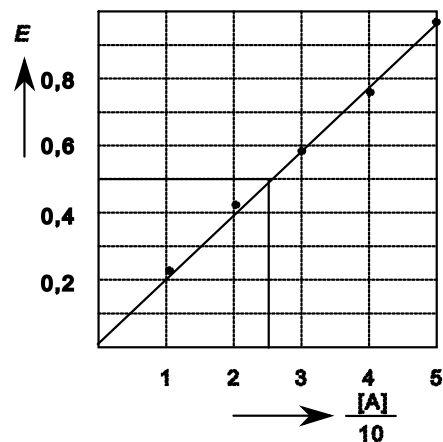
□ 37 $\frac{100}{5} \cdot 0,22 = 4,4 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$



- 39 Standaardoplossing A:

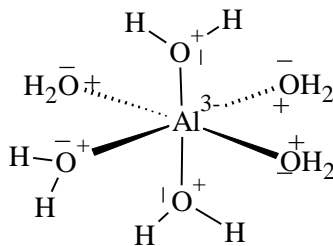
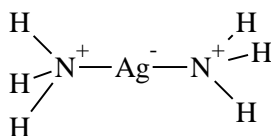
$[\text{A}] = 1,634 \cdot 62/101,1 = 1,002 \text{ g NO}_3^- \text{ L}^{-1}$

Oplossing A: 1 mL – $1,002 \cdot 10^{-2} \text{ mg NO}_3^-$; $E = 0,50 - 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mg NO}_3^-$ per 9 mL monster drinkwater:
 $10/9 \cdot 10 \cdot 10^2 \cdot 2,50 \cdot 10^{-2} = 27,8 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$



OPGAVE 10

- 40



- 41

N: $\delta^- = 0,16 \cdot 0,57 + 0,035 \cdot (0,57)^2 = -0,10$

Fe: $\delta^+ = 0,16 \cdot 0,86 + 0,035 \cdot (0,86)^2 = +0,16$

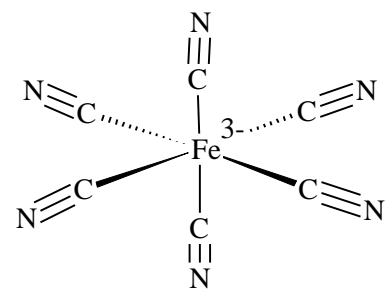
C: $\left\{ \begin{array}{l} \delta' = +0,10 \\ \delta^- = -0,16 \end{array} \right\} = -0,06$

Fe: $-3 + 6 \cdot 0,16 = -2,04$

C: $= -0,06 \text{ (x6)}$

N: $= -0,10 \text{ (x6)}$

+
 totaal: $-3,00$



- 42 $\text{Cu(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$

het tetraamminekoperion, want het evenwicht ligt naar de kant van het donkerblauwe complexe ion. Dit antwoord is in overeenstemming met de gepresenteerde theorie, want de ladingen in het hexaamminecomplex zijn inderdaad kleiner dan die in het hexaquo-complex:

$\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ is stabiel; evenwicht ligt naar rechts.

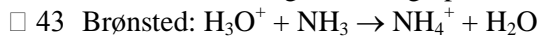
$\delta^+ = 0,16 \cdot 1,75 + 0,035 \cdot (4,75)^2 = 0,39$

$\Rightarrow \text{Cu: } -2 + 6 \cdot 0,39 = -1,66$

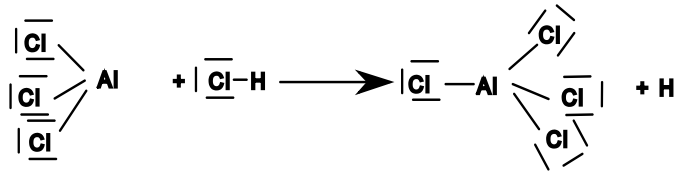
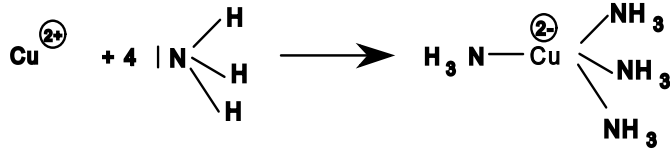
$$\delta+ = 0,16 \cdot 1,32 + 0,035 \cdot (1,32)^2 = 0,27$$

$$\Rightarrow \text{Cu: } -2 + 4 \cdot 0,27 = -0,92$$

In tetraammine ligt de lading op Cu dicht bij 0 dan in het hydraat \Rightarrow in overeenstemming.



□ 44



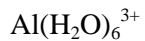
$$\delta+ = -0,16 \cdot 2,03 + 0,035 \cdot (2,03)^2 = 0,47 \Rightarrow \text{Al} = -3 + 6 \cdot 0,47 = -0,19$$

$$\text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+}: \delta+ = 0,16 \cdot 1,60 + 0,035 \cdot (1,60)^2 = 0,35 \Rightarrow \text{Al}: -0,93$$

Berekening is niet noodzakelijk!!

_ formelelading Al: 3 -
 _ aantalliganden: 6
 _ $\Delta x(\text{AlO}) > \Delta x(\text{AlN})$

} is voldoende



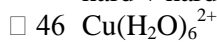
hard + hard



hard + minder hard

\Rightarrow

evenwicht naar links



zacht + hard

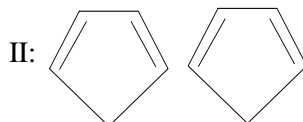
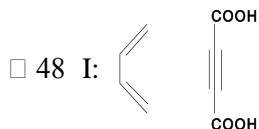
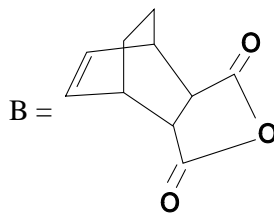
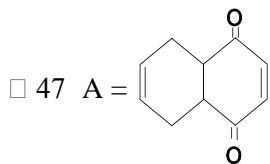


zacht + minder hard \Rightarrow

stabiel.



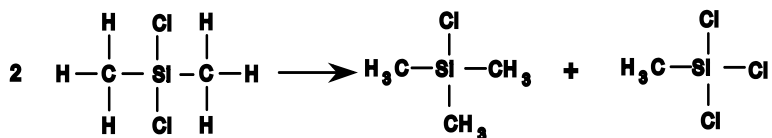
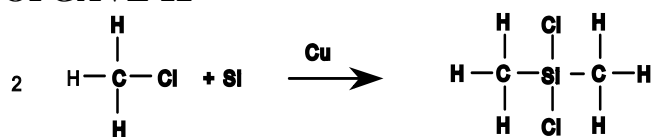
OPGAVE 11



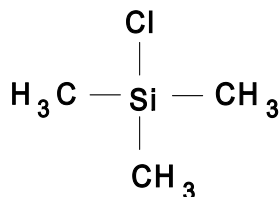


OPGAVE 12

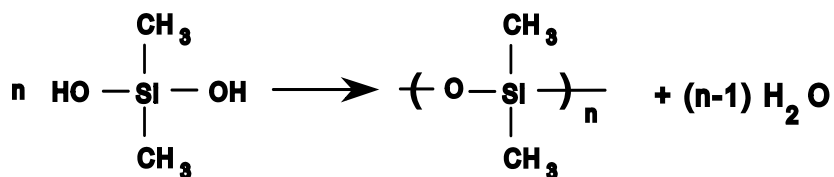
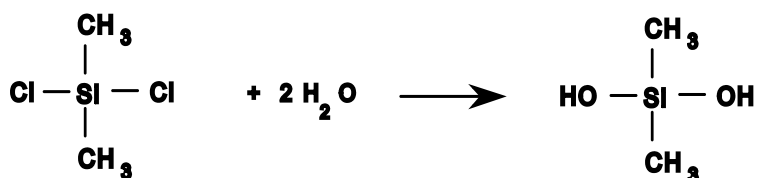
□ 49



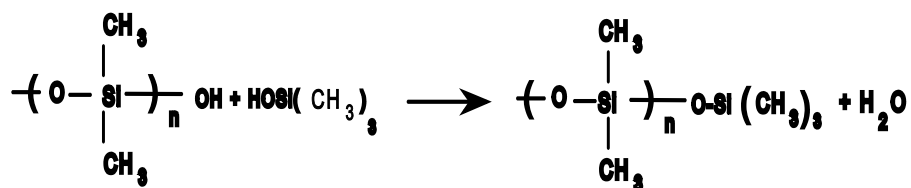
□ 50



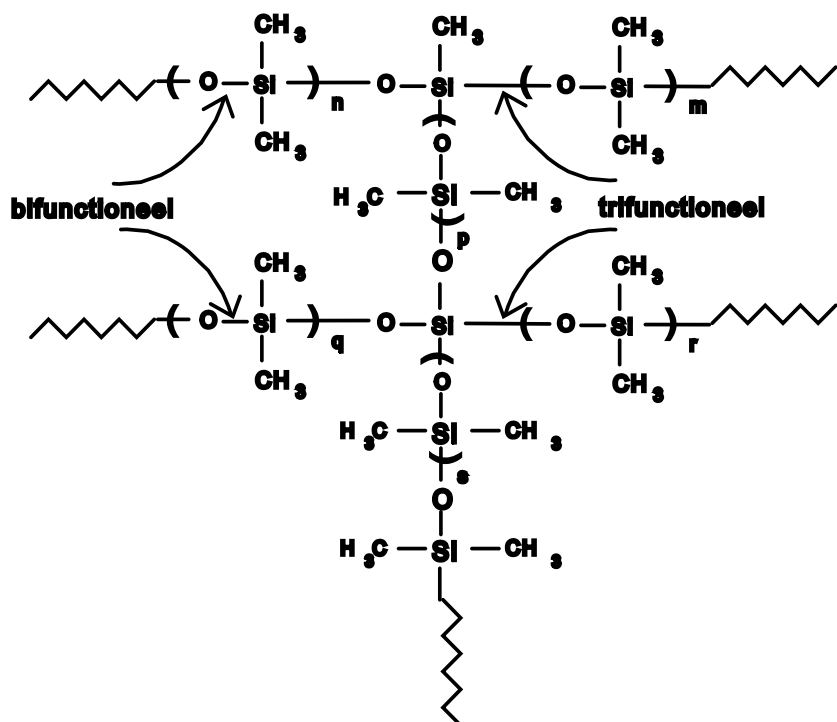
□ 51



□ 52 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ is een monofunctionele stof; hieruit ontstaat $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ dat maar op één plaats door middel van substitutie kan reageren. Het heeft dus géén 'brug'functie.



□ 53 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ is trifunctioneel.



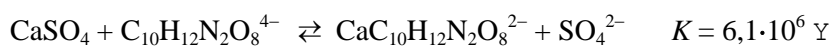
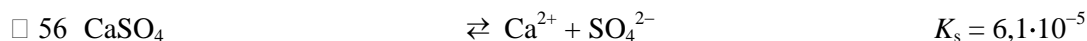
OPGAVE 13

□ 54 $[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_s} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

□ 55 Stel $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}] = x \Rightarrow \frac{0,10 - x}{x^2} = 1,0 \cdot 10^{11}$

K is zeer groot $\Rightarrow x$ is verwaarloosbaar t.o.v. 0,10

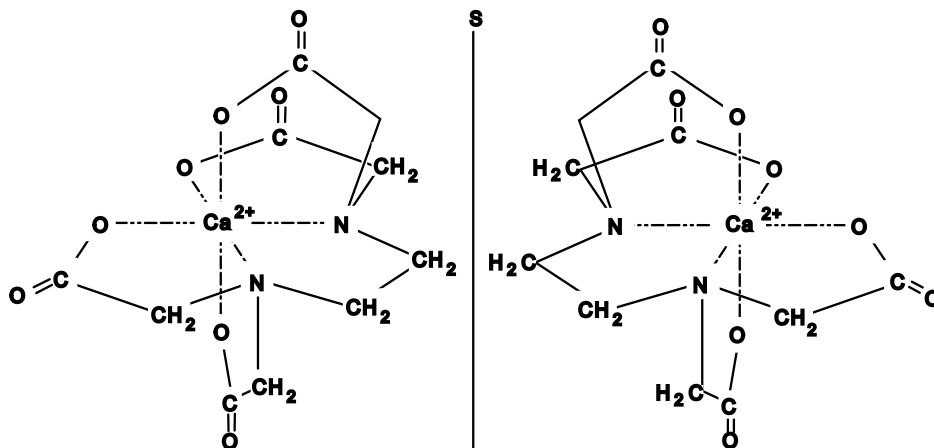
$$x^2 = \frac{0,10}{1,0 \cdot 10^{11}} = 1,0 \cdot 10^{-12} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ (verwaarlozing was terecht)}$$



Met 0,10 mol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$ reageert 0,10 mol CaSO_4 tot 0,10 mol SO_4^{2-}

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{0,10} = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

□ 57

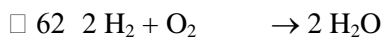
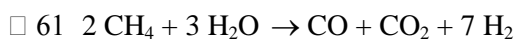
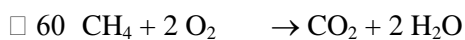


□ 58 Ja. De spiegelbeelden zijn niet identiek; er is géén inwendig spiegelvlak.

□ 59 2 N èn 4 O⁻ met donor atoombinding aan elektronendeficiënt (elektronenarm) Ca²⁺.



OPGAVE 14



□ 65 exotherm evenwicht. Temperatuur zou te hoog oplopen, waardoor evenwicht naar links verschuift ⇒ kleinere opbrengst. (Bij te lage temperatuur is de insteltijd te lang.)

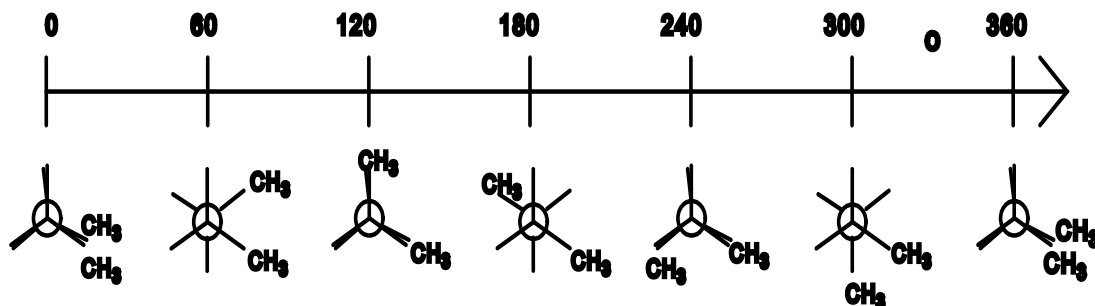


□ 67 CO_2

□ 68 ammoniak; uiteindelijk bevinden zich alleen N_2 en H_2 in het gasmengsel.

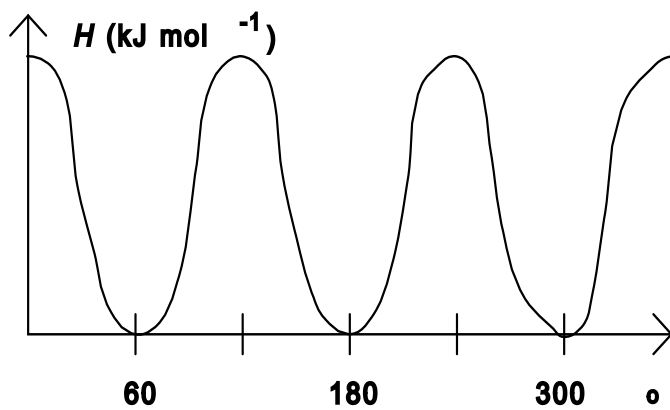


OPGAVE 15



□ 69

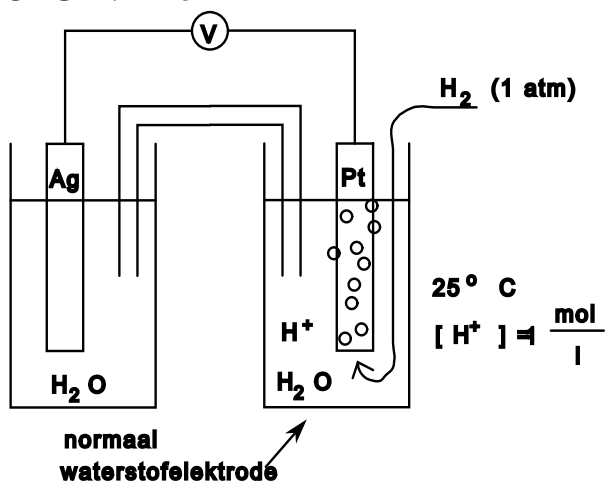
□ 70 De conformaties die horen bij $(180 - x)^\circ$ zijn gespiegeld t.o.v. die bij $(180 + x)^\circ$; dus de grafiek moet ook een spiegelas hebben bij 180° .



□ 71



OPGAVE 16

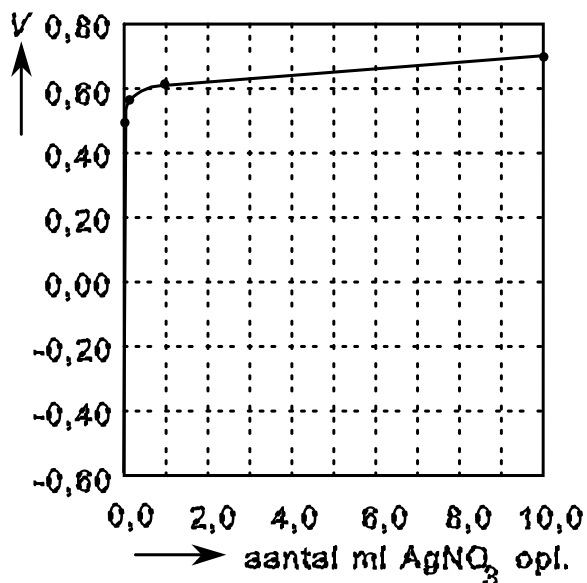


□ 72

□ 73 0,01 mL 1,00 M AgNO₃-oplossing × 1,0 · 10⁻² mmol Ag⁺; [Ag⁺] = 1,0 · 10⁻⁵ mol L⁻¹;

$$\Delta V = 0,80 + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$$

toegevoegde oplossing (mL)	[Ag ⁺] mol L ⁻¹	ΔV (V)
0,01	1,0 · 10 ⁻⁵	0,51
0,10	1,0 · 10 ⁻⁴	0,56
1,00	1,0 · 10 ⁻³	0,62
10,0	1,0 · 10 ⁻²	0,68



- 74
- 75 Tussen punten A en B: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgBr}(\text{s})$, dus toegevoegd Ag^+ wordt direct onttrokken, waardoor $\Delta[\text{Ag}^+]$ klein is.
- 76 1,0 mL 1,00 M AgNO_3 -oplossing \cong 1,0 mmol Ag^+ en 1,00 L $1,0 \cdot 10^{-3}$ M KBr -oplossing \cong 1,0 mmol Br^- .
Na 1,00 mL is er overmaat Ag^+ ; hierdoor neemt Ag^+ toe.
- 77 $V = 0,25 = 0,80 + 0,059 \log [\text{Ag}^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$
- 78 Bij 1,00 mL geldt: toegevoegd Ag^+ = oorspronkelijk aanwezig Br^- ;
omdat 1 mol $\text{Ag}^+ \cong$ 1 mol $\text{Br}^- \Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-]$;
 $V_{\text{eqpt}} = 0,43 \text{ V} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 5,4 \cdot 10^{-7}$
 $K_s(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (5,4 \cdot 10^{-7})^2 = 2,9 \cdot 10^{-13}$

OPGAVE 17

- 79 $\left. \begin{array}{l} \text{pH} = \text{p}K_z \text{ als } [\text{HInd}] = [\text{Ind}^-] \text{ (zie ook b)} \\ \text{pH} = 4,2 \text{ dan } [\text{HInd}] > [\text{Ind}^-] \\ \text{pH} = 6,3 \text{ dan } [\text{HInd}] < [\text{Ind}^-] \end{array} \right\} \Rightarrow \text{p}K_z \approx \frac{4,2 + 6,3}{2} = 5,3$

- 80 Voor evenwicht $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ geldt $K_z = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$ \checkmark

$$\text{p}K_z = \text{pH} - \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \Rightarrow \text{p}K_z = \text{pH} + \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad \text{Q.E.D.}$$

- 81 $E = \varepsilon_z \cdot [\text{HInd}] \cdot L + \varepsilon_b \cdot [\text{Ind}^-] \cdot l$

$$E_z = \varepsilon_z \cdot [\text{Ind}]_0 \cdot l$$

$$E_b = \varepsilon_b \cdot [\text{Ind}]_0 \cdot l$$

$$\text{Stel } [\text{HInd}] = x \cdot [\text{Ind}]_0 \Rightarrow [\text{Ind}^-] = (1-x) \cdot [\text{Ind}]_0$$

$$\frac{E - E_b}{E_z - E} = \frac{\varepsilon_z \cdot x[\text{Ind}]_0 + \varepsilon_b(1-x)[\text{Ind}]_0 - \varepsilon_b[\text{Ind}]_0}{\varepsilon_z[\text{Ind}]_0 - \varepsilon_z \cdot x[\text{Ind}]_0 - \varepsilon_b(1-x)[\text{Ind}]_0} = \frac{\varepsilon_z[\text{HInd}] - \varepsilon_b[\text{HInd}]}{\varepsilon_z[\text{Ind}^-] - \varepsilon_b[\text{Ind}^-]} = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad \text{Q.E.D.}$$

- 82 Deze ligt tussen E_z en E_b en gaat uiteraard door het isobestische punt bij $\lambda = 463 \text{ nm}$
(hier geldt: $\varepsilon_z = \varepsilon_b$).

□ 83 Als $E_z \cdot E_b$ dan leiden alle verhoudingen $\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$ tot ongeveer dezelfde extinctie \Rightarrow grote spreiding van de meetresultaten.

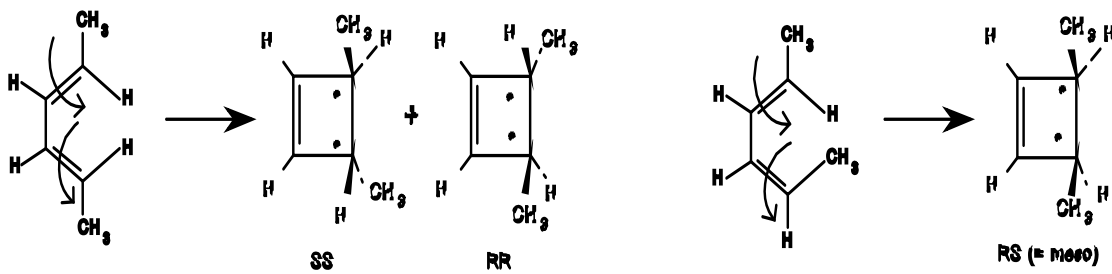
□ 84 nr. 2 als voorbeeld: $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{0,757 - 0,456}{0,950 - 0,757} = 1,56$

$pK_z = 4,77 + \log 1,56 = 4,96$: zo ook de andere

nr	2	3	4	5	6
pK_z	4,96	4,95	4,93	4,94	4,91

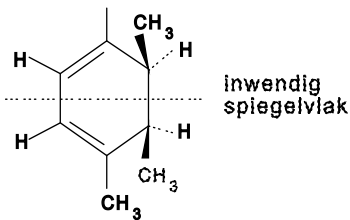
$pK_z = 4,94$

OPGAVE 18

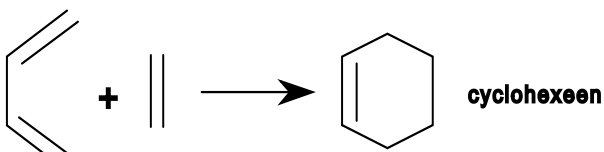


□ 85

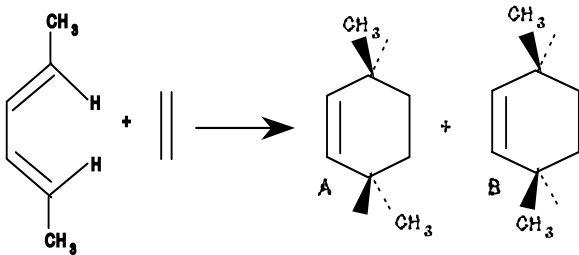
□ 86 zie 1: conroterend.



□ 87 gn chiraliteit



□ 88

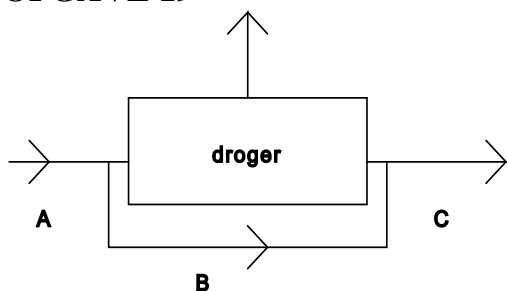


□ 89

□ 90 Het linker reactieproduct A is chiraal (géén inwendig spiegelvlak).



OPGAVE 19



□ 91

□ 92 $500(0,030 - 0,010) = 10 \text{ kmol water h}^{-1}$

□ 93 Stel x = fractie lucht door bypass B;

waterbalans: alle water in C = alle water in B

$$500 \cdot 0,01 = x \cdot 500 \cdot 0,03 \Rightarrow x = 0,33$$

□ 94 $\frac{20}{100} \cdot 900 = 180 \text{ kg water kan opgenomen worden} \Rightarrow \frac{180}{10 \cdot 18} = 1,0 \text{ h.}$



OPGAVE 20

□ 95 Bij constante $[\text{NO}_2]$ neemt s evenredig toe met $[\text{F}_2]$, zie exp. 1 en 2 of 3 en 4.

Bij constante $[\text{F}_2]$ neemt s evenredig toe met $[\text{NO}_2]$, zie exp. 2 en 3.

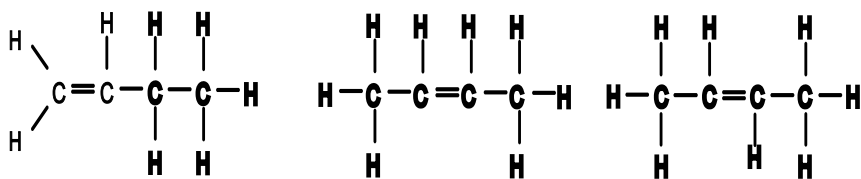
Dus s is evenredig met $[\text{NO}_2][\text{F}_2]$; som van de exponenten is 2.

□ 96 $4,0 \cdot 10^{-5} = k(1,0 \cdot 10^{-3})^2$. Dus $k = \frac{4,0 \cdot 10^{-5}}{(1,0 \cdot 10^{-3})^2} = 40 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

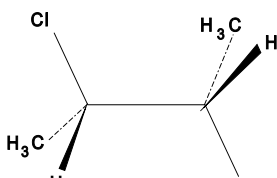
□ 97 $E_a = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = 8,31 \cdot \frac{298 \cdot 323}{298 - 323} \cdot \ln \frac{\%_o}{\%_o} = 2,22 \cdot 10^4 \text{ J} = 22,2 \text{ kJ.}$



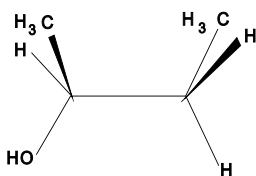
OPGAVE 21



□ 98



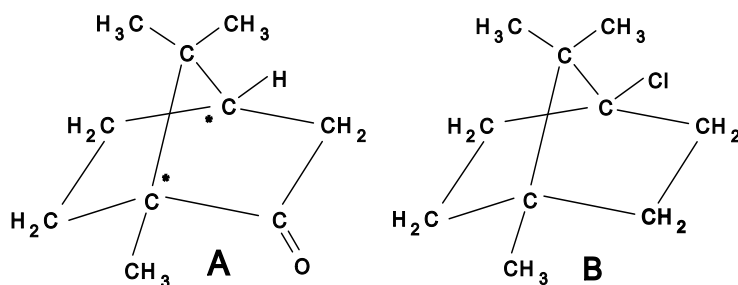
□ 99



□ 100



□ 101 Twee substitutieproducten vooronderstellen een symmetrisch intermediair, dus mechanisme I met het vlakke carboniumion. Het carbokation kan van twee kanten worden aangevallen.



□ 102

B heeft een inwendig spiegelvlak, daar zijn dus geen asymmetrische koolstofatomen.

□ 103 Door de starre ringstructuur zijn er van A maar twee stereoisomeren mogelijk, n.l. A en zijn spiegelbeeld.

□ 104 Door de starre ringstructuur is

1. omklappen van configuratie volgens mechanisme II niet mogelijk en

2. een vlak intermediair volgens mechanisme I is evenmin mogelijk. Kortom substitutie is niet mogelijk.

Eliminatie is ook uitgesloten, omdat een koolstofatoom met dubbele binding een vlakke omringing heeft. Dat is in deze structuur niet mogelijk.



OPGAVE 22

□ 105 $V_{\text{bron}} = V_{\text{ox}} - V_{\text{red}} = V_{\text{halfcel 1}} - V_{\text{halfcel 2}} =$

$$V_E + 59,2 \log[\text{Ag}^+]_1 - (V_E + 59,2 \log[\text{Ag}^+]_2) =$$

$$59,2 \log 5,00 \cdot 10^{-3} - 59,2 \log[\text{Ag}^+]_2$$

$$\text{Ofwel: } -\log[\text{Ag}^+]_2 = \frac{V_{\text{bron}}}{59,2} + 2,301$$

□ 106 Invullen in de formule levert de volgende tabel.

v	V_{bron}	$[\text{Ag}^+]$
20,0	188	$3,34 \cdot 10^{-6}$
30,0	222	$8,89 \cdot 10^{-7}$
40,0	240	$4,42 \cdot 10^{-7}$
50,0	254	$2,56 \cdot 10^{-7}$

□ 107 $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ ; K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$

Door toevoegen van NH_3 neemt $[\text{Ag}^+]$ aanzienlijk af (zie 2) door complexvorming, een aflopend evenwicht.

Dus 50 mL 0,010 M = 0,50 mmol $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. 1 mol Ag^+ reageert met 2 mol NH_3 . Bij de eerste portie NH_3 wordt al het Ag^+ al weggevangen; dus de hoeveelheid NH_3 die overblijft is de toegevoegde hoeveelheid

verminderd met $2 \cdot 0,50 \text{ mmol} = 1 \text{ mmol}$.

v_{tot}	$[\text{Ag}^+]$ (zie 2)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$	$[\text{NH}_3]$
120	$3,34 \cdot 10^{-6}$	$0,50/120 = 4,17 \cdot 10^{-3}$	$(0,10 \cdot 20 - 1,0)/120 = 8,33 \cdot 10^{-3}$
130	$8,89 \cdot 10^{-7}$	$0,50/130 = 3,85 \cdot 10^{-3}$	$(0,10 \cdot 30 - 1,0)/130 = 1,54 \cdot 10^{-2}$
140	$4,42 \cdot 10^{-7}$	$0,50/140 = 3,57 \cdot 10^{-3}$	$(0,10 \cdot 40 - 1,0)/140 = 2,14 \cdot 10^{-3}$
150	$2,56 \cdot 10^{-7}$	$0,50/150 = 3,33 \cdot 10^{-3}$	$(0,10 \cdot 50 - 1,0)/150 = 2,67 \cdot 10^{-2}$

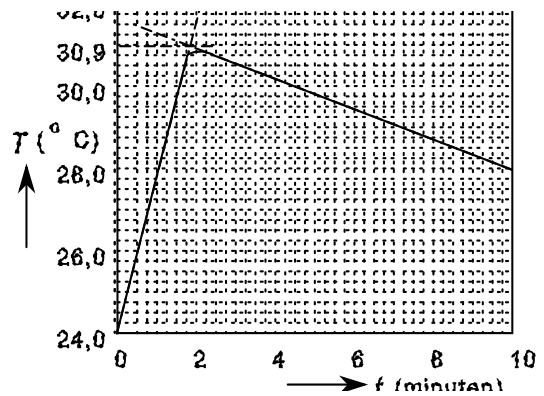
Uit enkele narekeningen blijkt dat $K_c = 1,80 \cdot 10^7$.

□ 108 K_c berekeningen met $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ in de eerste macht levert voor het eerste experiment een waarde van $1,50 \cdot 10^5$ en bij het tweede experiment $2,81 \cdot 10^6$. Derhalve geen constante waarden.



OPGAVE 23

- 109 $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
- 110 Bij de exotherme reactie van 1 komt warmte vrij. Hierdoor loopt de temperatuur op. Er wordt ook warmte aan de omgeving afgestaan. Uiteindelijk daalt de temperatuur weer tot de omgevingstemperatuur.
- 111 $\Delta T = 30,90 - 24,00 = 6,90$
 $\Delta H = -\Delta Q = -\Delta T \cdot c_p \cdot V =$
 $-6,90 \cdot 4,18 \cdot 50 = -1,44 \cdot 10^3 \text{ J per } 25 \text{ mmol}; \text{ dus } \Delta H =$
 $-57,7 \text{ kJ mol}^{-1}$



- 112 1), 2) en 3). In alle gevallen zal de experimenteel bepaalde warmte lager zijn dan de werkelijke. In geval 1) en 2) krijg je minder reactieproduct dan je verwacht. In geval 3) verlies je warmte aan de omgeving.



OPGAVE 24

- 113 molfractie $x_0 = \text{molfractie } y_1 = 0,95$
- 114 Bij zelfde T van damplijn naar kooklijn betekent een molfractie $x_1 = 0,87$.
- 115 Zie grafiek; na zeven schotels.

