

Voorronde 1994

Opgaven

9 februari 1994

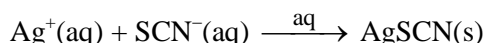
- ◇ Deze voorronde bestaat uit 27 vragen
- ◇ De tijdsduur van de voorronde is maximaal 3 klokuren
- ◇ Benodigde hulpmiddelen:
 - BINAS tabellenboek
 - elektronisch rekenapparaat
 - liniaal
 - millimeterpapier
- ◇ In de kantlijn is vóór elke vraag het aantal punten vermeld dat een juist antwoord op die vraag oplevert



OPGAVE 1

Als zilverionen worden toegevoegd aan een oplossing met cyanide ontstaan complexe ionen $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Als alle cyanide in het complex gebonden is, vormt zich bij verdere toevoeging van zilverionen een neerslag van $\text{AgCN}(\text{s})$.

Thiocyanaat kan gebruikt worden om de concentratie zilverionen in een oplossing te bepalen. Daarbij verloopt de volgende reactie:



Een oplossing met kaliumcyanide en kaliumchloride wordt getitreerd met $5,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ oplossing van zilvernitraat totdat een blijvende, zwakke troebeling ontstaat van AgCN . Deze troebeling ontstaat na toevoeging van $20,00 \text{ cm}^3$ oplossing van zilvernitraat.

- 3p 1 ◇ Bereken de massa van kaliumcyanide in de oplossing.

Hierna voegt men nog $37,50 \text{ cm}^3$ van dezelfde oplossing van zilvernitraat toe en het gevormde neerslag wordt afgefiltreerd. Het filtraat wordt getitreerd met een $1,200 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ oplossing van kaliumthiocyanaat. Hiervoor gebruikt men $12,10 \text{ cm}^3$ titreeroplossing.

- 4p 2 ◇ Bereken de massa kaliumchloride in de oplossing



OPGAVE 2

Kalksteen (calciumcarbonaat) wordt in grote hoeveelheden gebruikt voor de productie van ongebluste kalk. Ongebluste kalk is een belangrijk bestanddeel van bouwmaterialen, zoals mortel en cement. Het branden van kalk is een chemisch proces dat al in de oude tijd bekend was.

- 2p 3 ◇ Geef de reactievergelijking van het branden van kalk en geef de evenwichtsvoorwaarde van het hierbij horende heterogene evenwicht.

De partiële druk, p_{CO_2} bij evenwicht varieert met de temperatuur volgens onderstaande tabel.

T (K)	800	900	1000	1100	1200	1300
p_{CO_2} (atm)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,79	4,0	15,9

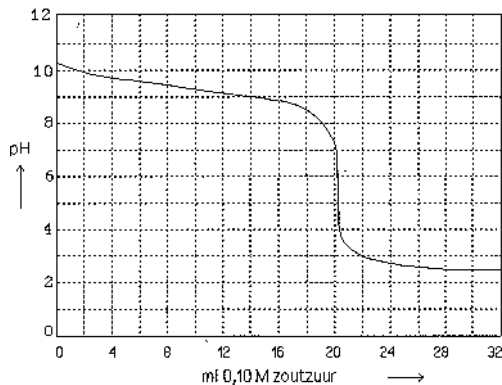
- 4p 4 ◇ Bereken ΔG° van de ontleding van calciumcarbonaat bij elke temperatuur. Teken een grafiek van ΔG° als functie van de temperatuur T .

- 2p 5 ◇ Bereken met behulp van de grafiek de entropieverandering ΔS° van deze ontleding.

- 2p 6 \diamond Wat is de betekenis van het teken (+ of -) van ΔS° ? Maak in het kort duidelijk hoe dit teken voorspeld zou kunnen worden met behulp van de reactievergelijking.
- 3p 7 \diamond Bereken met behulp van de grafiek de reactie-enthalpie ΔH° van deze ontleding. Is de reactie endotherm of exotherm?
- 3p 8 \diamond In welk temperatuurgebied verloopt de ontleding van calciumcarbonaat spontaan bij 1 atm?



OPGAVE 3



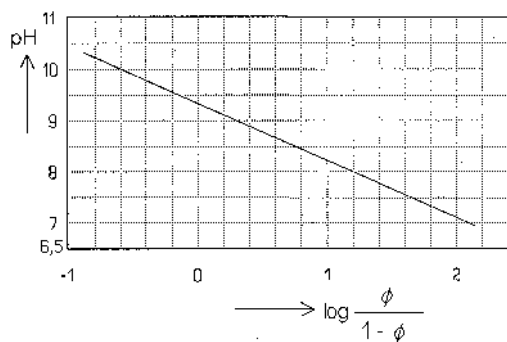
Men titreert 25,0 ml van een zwakke eenwaardige base B met 0,100 M zoutzuur. Met behulp van een pH-meter vindt men bijgaande titratiecurve (grafiek 1).

- 3p 9 \diamond Bereken met behulp van de titratiecurve de beginconcentratie van base B.
- 2p 10 \diamond Hoe kun je aan de grafiek zien dat B een zwakke base is?

Om een titratiecurve te beschrijven maakt men wel gebruik van de titratiegraad f die gedefiniëerd wordt als:

$$f = \frac{\text{toegevoegd volumetitreervloeistof } V}{\text{bij het equivalentiepunt verbruikt volume titreervloeistof } V_e}$$

- 2p 11 \diamond Bereken f bij pH = 9,0.



Theoretisch voldoet een titratie van een zwakke base met een sterk zuur voor $0,01 < f < 0,99$ aan de formule:

$$\text{pH} = \text{constante} - \log \frac{\varphi}{1 - \varphi}$$

In grafiek 2 is de pH uitgezet tegen $\log \frac{\varphi}{1 - \varphi}$.

- 4p 12 \diamond Leid af dat deze formule geldt voor een titratie van een zwakke base met een sterk zuur.

- 2p13 ◊ Leg uit wat de betekenis is van de 'constante' in de gegeven formule en bepaal de waarde ervan met behulp grafiek 2.



OPGAVE 4

o-Xyleen (1,2-dimethylbenzeen) kan met behulp van een aangezuurde permanganaatoplossing omgezet worden in ftaalzuur (1,2-benzeendicarbonzuur).

- 4p14 ◊ Geef de vergelijking van deze reactie in molecuulformules.

In de literatuur vindt men de volgende waarden voor de zuurconstanten van ftaalzuur en tereftaalzuur (1,4-benzeendicarbonzuur).

	K_{z1}	K_{z2}
ftaalzuur	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
tereftaalzuur	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

De eerste zuurconstante van ftaalzuur is dus groter dan die van tereftaalzuur, terwijl de tweede zuurconstante juist kleiner is. Men verklaart dit door aan te nemen dat er in ftaalzuur een inwendige (intramoleculaire) waterstofbrug kan optreden en bij tereftaalzuur niet.

- 4p15 ◊ Laat met behulp van ruimtelijke structuurformules van beide zuren zien dat bij ftaalzuur zo'n inwendige waterstofbrug mogelijk is en bij tereftaalzuur niet. Geef de waterstofbrug met een stippellijn aan.
- 4p16 ◊ Verklaar nu kwalitatief de gemeten verschillen in de zuurconstanten.

Als men een sterk wateronttrekkende stof aan ethanol toevoegt ontstaat bij niet te hoge temperatuur ethoxyethaan.

- 3p17 ◊ Geef de vergelijking van deze reactie in structuurformules.

Een dergelijke reactie treedt ook op bij toevoegen van een sterk wateronttrekkende stof aan een organisch zuur; hierbij wordt een zuuranhydride gevormd. Zo ontstaat uit azijnzuur azijnzuuranhydride, $C_4H_6O_3$ en uit ftaalzuur ftaalzuuranhydride, $C_8H_4O_3$.

- 4p18 ◊ Geef de vergelijkingen van beide reacties in structuurformules.

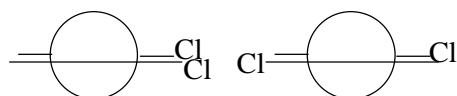


OPGAVE 5

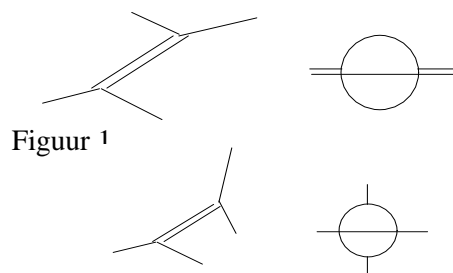
Twee mogelijkheden om een molecuul etheen af te beelden vind je in figuur 1.

Als je langs de centrale C-C as van het linkermodel kijkt, krijg je het rechter model (de cirkel stelt het voorste C-atoom voor). In deze modellen valt de projectie van de waterstofatomen aan het voorste koolstofatoom samen met de waterstofatomen aan het achterste koolstofatoom. Men noemt deze modellen *bedekkend*. In figuur 2 staan de bijbehorende *alternerende* modellen.

Er zijn twee stoffen bekend, waaraan men de naam 1,2-dichlooretheen



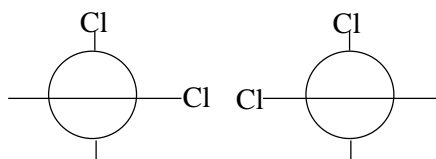
Figuur 3



Figuur 1

Figuur 2

kan toekennen. Men kan het bestaan van twee stoffen 1,2-dichlooretheen niet alleen verklaren met behulp van het bedekkende model (figuur 3), maar ook met behulp van het alternerende model (figuur 4)



Figuur 4

3p19 ○ Leg uit dat de modellen in figuur 4 van elkaar verschillen.

Enkele eigenschappen van de twee stoffen 1,2-dichlooretheen (A en B) zijn:

stof	smeltpunt	kookpunt	dichtheid
A	-50,0 °C	47,5 °C	1,26 g cm ⁻³
B	-80,5 °C	60,3 °C	1,28 g cm ⁻³

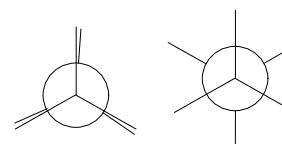
3p20 ○ Leg uit dat het alternerende model geen verklaring geeft voor het bestaan van stoffen A en B.

Een belangrijke eigenschap van moleculen is het dipoolmoment. Dit is het product van de hoeveelheid positieve lading en de afstand tussen de zwaartepunten van de positieve lading enerzijds en de negatieve lading anderzijds. In onderstaande tabel staan gegevens over dipoolmomenten van dichlooretheen-moleculen:

stof	formule	dipoolmoment in 10 ⁻³⁰ C m
1,1-dichlooretheen	C ₂ H ₂ Cl ₂	4,5
1,2-dichlooretheen (A)	C ₂ H ₂ Cl ₂	0,0
1,2-dichlooretheen (B)	C ₂ H ₂ Cl ₂	6,3

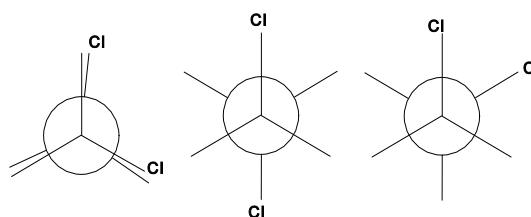
3p21 ○ Leg uit dat ook op grond van de dipoolmomenten van A en B het alternerend model moet worden verworpen.

Van een molecuul *ethaan* kan men met modellen oneindig veel verschillende afbeeldingen maken. We zullen ons hierbij beperken tot het bedekkend en een alternerend model. Dit alternerend model kan men afleiden uit het bedekkend model door een methylgroep 60° te draaien om de C-C-as.



Figuur 5

Er is maar één stof bekend waaraan men de naam 1,2-dichloorethaan mag toekennen. Het is een kleurloze stof met smeltpunt -35 °C en kookpunt 83 °C. Toch levert zowel het bedekkend als het alternerend model verschillende structuren op; men noemt deze structuren *conformaties* van 1,2-dichloorethaan. Zie als voorbeelden figuur 6.



Figuur 6

4p22 ○ Hoeveel conformaties van 1,2-dichloorethaan levert het bedekkend model op en hoeveel conformaties het alternerend model? Licht je antwoord toe.

Men neemt aan dat beide chlooratomen in een molecuul 1,2-dichloorethaan enigszins negatief geladen zijn. Als gevolg hiervan bestaan er energieverschillen tussen de conformaties.

4p23 ○ Welke conformatie van 1,2-dichloorethaan zal, als gevolg van de negatieve ladingen van de chlooratomen, de laagste energie en welke de hoogste bezitten? Licht je antwoord toe.



OPGAVE 6

Het koolstofatoom naast een karakteristieke groep wordt aangeduid als het α -C atoom. Aldehyden met waterstofatomen aan het α -C atoom reageren onder invloed van zuur of base. Als ethanal wordt verwarmd onder invloed van verdunde base ontstaat 3-hydroxybutanal.

3p24 ◊ Geef van deze reactie de reactievergelijking in structuurformules.

Men neemt voor deze reactie een drie-stapsmechanisme aan.

Een hydroxide-ion onttrekt een waterstofion van het α -C atoom van ethanal. Er ontstaat dan een carbanion **I**.

Dit carbanion **I** valt het carbonylkoolstofatoom van een ethanalmolecuul aan. Hierbij ontstaat ion **II**.

Ion **II** onttrekt een waterstofion aan een watermolecuul.

4p25 ◊ Geef dit drie-stapsmechanisme weer met structuurformules.

Als ethanal wordt verwarmd onder invloed van verdund zuur ontstaat niet 3-hydroxybutanal, maar 2-butenal. Bij deze reactie heeft het zuur twee functies. Het katalyseert de omzetting van de carbonylverbinding in een enolvorm en het protoneert een carbonylverbinding die dan op zijn beurt met het enol kan reageren. De reactie die dan plaatsvindt kan afhankelijk van je gezichtspunt beschouwd worden ofwel als een zuur-gekatalyseerde nucleofiele additie aan de carbonylgroep, ofwel als een elektrofile additie aan een alkeen.

Het gevormde reactieproduct wordt in het zure milieu zeer snel gedehydrateerd. Hierbij ontstaat 2-butenal.

5p26 ◊ Geef bovenbeschreven mechanisme in structuurformules weer. Dus de omzetting van de carbonylverbinding in het enol, de protonering van de carbonylgroep, de daaropvolgende additie en de dehydratering van het additieproduct.

Aldehyden zonder H-atomen aan α -C reageren ook wanneer zij met sterke base worden verhit. In dit geval treedt een redoxreactie op, waarbij uit het aldehyde het overeenkomstige alcohol en zuur(rest) ontstaan. Deze reactie heet de Cannizzaroreactie.

Bij de Cannizzaroreactie met OH^- als base is de eerste stap aanhechting van een OH^- groep aan een carbonyl-C atoom van het aldehyde. In de tweede stap wordt gelijktijdig de alcohol en het zuurrest gevormd.

6p27 ◊ Geef voor het aldehyde methanal dit twee-stapsmechanisme weer met elektronenformules. Geef het verschuiven van elektronenparen aan met kromme pijlen.

Antwoordmodel



De maximumscore voor dit werk bedraagt **90** punten

Bij de correctie van het werk moet van bijgaand antwoordmodel worden gebruik gemaakt.

Daarnaast dienen de algemene regels, zoals die bij correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt, te worden aangehouden.



OPGAVE 1

1 ◊ Maximumscore 3

Een juiste berekening leidt tot de uitkomst 130,2 mg

- berekening aantal mmol toegevoegd zilvernitraat: $20,00 \text{ cm}^3 \times 5,000 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 1,000 \text{ mmol}$ 1
- berekening aantal mmol aanwezig CN^- : aantal mmol toegevoegd zilvernitraat maal 2 = 2,000 mmol CN^- 1
- berekening massa KCN: aantal mmol CN^- maal de massa van een mol KCN:
 $2,000 \text{ mmol CN}^- \cdot 65,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 130,2 \text{ mg}$ 1

2 ◊ Maximumscore 4

Een juiste berekening leidt tot de uitkomst 54,41 mg

- berekening nog aanwezig aantal mmol Ag^+ $0,01200 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \times 12,10 \text{ cm}^3 = 0,1452 \text{ mmol}$ 1
- berekening aantal mmol toegevoegd zilvernitraat: $37,50 \text{ cm}^3 \times 5,000 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} =$
1,875 mmol toegevoegd AgNO_3 1
- aantal mmol toegevoegd zilvernitraat – aantal mmol $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ – aantal mmol nog aanwezig Ag^+ =
aantal mmol Cl^- ; $1,875 - 1,000 - 0,1452 = 0,7298 \text{ mmol Cl}^-$ 1
- berekening aantal mmol KCl: aantal mmol Cl^- maal massa van een mol KCl 0,7298 mmol:
 $\times 74,56 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 54,41 \text{ mg}$ 1



OPGAVE 2

3 ◊ Maximumscore 2

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \text{ of } K_c = [\text{CO}_2]$$

- Indien p voor CO_2 in K_p is weggelaten, of de concentratiehaken bij K_c 1

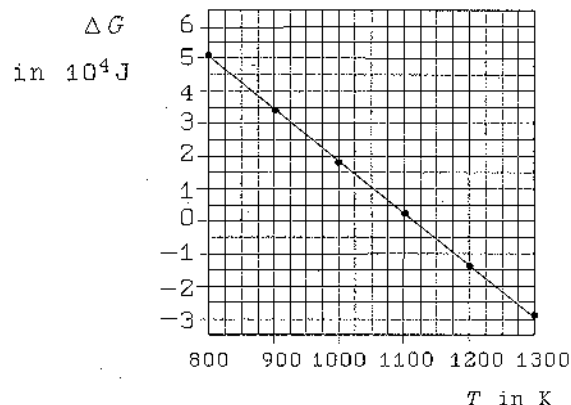
4 ◊ **Maximumscore 4**

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K_p$$

- juiste formule voor de berekening van $\Delta G^\circ(T)$
- juiste waarden voor $\Delta G^\circ(T)$
- correcte verwerking in een grafiek

1
2
1

T (K)	$\Delta G^\circ (10^4 \text{ J})$
800	5,06
900	3,45
1000	1,84
1100	0,216
1200	-1,38
1300	-2,99



5 ◊ **Maximumscore 2**

Een juiste berekening leidt tot de uitkomst $1,61 \cdot 10^2 \text{ J K}^{-1}$

- juiste formule: $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \cdot T$
- berekening ΔS° , bijv. uit twee meetwaarden of met behulp van de richtingscoëfficiënt $-\Delta S^\circ$ van de

grafiek $\frac{(5,06 + 2,99) \cdot 10^4}{500} = 1,61 \cdot 10^2 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

1
1

6 ◊ **Maximumscore 2**

- betekenis teken
- relatie met reactievergelijking; toename aantal mol gas

1
1

7 ◊ **Maximumscore 3**

Een juiste berekening leidt tot de uitkomst $1,79 \cdot 10^5 \text{ J}$

- juiste formule: $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
- berekening ΔH° , bijv. uit twee meetwaarden of bij evenwicht $\Delta H = T\Delta S$
- $\Delta H^\circ = 1112 \text{ K} \times 1,61 \cdot 10^2 \text{ J/K} = 1,79 \cdot 10^5 \text{ J}$
- reactie is dus endotherm

1
1
1

8 ◊ **Maximumscore 3**

- reactie verloopt spontaan als $\Delta G < 0$
- $\Delta G^\circ = 1,79 \cdot 10^5 - 1,61 \cdot 10^2 T_x < 0$
- $T_x > 1112 \text{ K}$

1
1
1



OPGAVE 3

9 ○ Maximumscore 3

- $B + H^+ \rightarrow HB^+$ 1
- aflezen equivalentiepunt met berekening: 20,3 ml 0,100 M zoutzuur – 2,03 mmol B 1
- $[B]_0 = \frac{2,03 \text{ mmol}}{25,0 \text{ mL}} = 8,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 1

10 ○ Maximumscore 2

- na de pijl 1
- juiste coëfficiënten of
Een sterke base met $[B]_0 = 8,12 \cdot 10^{-2}$ zou een pH van 12,91 hebben. Hier is de $pH_0 = 10,30$ 1

11 ○ Maximumscore 2

- Bij pH = 9,0 is er 14 mL zoutzuur toegevoegd 1
- $\phi = \frac{14}{20,3} = 0,69$ 1

12 ○ Maximumscore 4

- $HB^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$ 1
- $K_z(HB^+) = [H_3O^+] \cdot \frac{[B]}{[HB^+]}$ $\Rightarrow pH = pK_z - \log \frac{[HB^+]}{[B]}$ 1
- $\frac{[HB^+]}{[B]} = \frac{v}{v_e - v} = \frac{v/v_e}{1 - v/v_e} = \frac{\phi}{1 - \phi}$ 2

13 ○ Maximumscore 2

- constante is pK_z van het geconjugeerde zuur HB^+ van de zwakke base B 1
- $pH = pK_z = 9,3$ bij $\log \frac{\phi}{1 - \phi} = 0$. 1

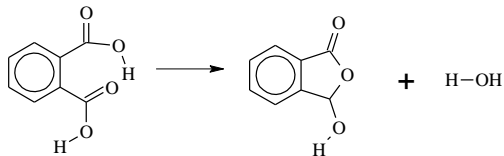
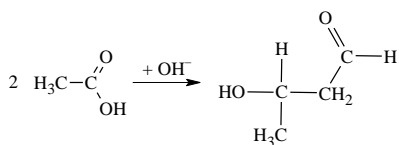


OPGAVE 1

14 ○ Maximumscore 4

- $5 C_6H_4(CH_3)_2 + 12 MnO_4^- + 36 H^+ \rightarrow 5 C_6H_4(COOH)_2 + 12 Mn^{2+} + 28 H_2O$
- juiste formules voor de pijl 1
 - juiste formules na de pijl 1
 - juiste coëfficiënten 2

15 ◊ **Maximumscore 4**

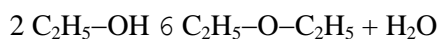


- juiste structuurformules 2
- juiste bindingshoeken 1
- vermelding H-brug 1

16 ◊ **Maximumscore 4**

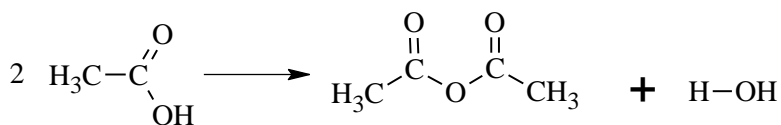
- door de inwendige H-brug bij ftaalzuur wordt de O–H band losser en dus makkelijker te verbreken 1
 - daardoor K_{z1} van ftaalzuur groter dan bij tereftaalzuur 1
 - als één O–H band verbroken is, wordt door de negatieve lading de tweede 'zure' H bij ftaalzuur meer tegengehouden dan bij tereftaalzuur 1
 - daardoor K_{z2} van ftaalzuur kleiner dan bij tereftaalzuur 1
- of:
- bij het eenwaardig negatieve zuurrestion van ftaalzuur wordt door de H-brug vorming de negatieve lading over twee O–atomen verspreid 2
 - daardoor is het stabielier dan dat van tereftaalzuur 2

17 ◊ **Maximumscore 3**

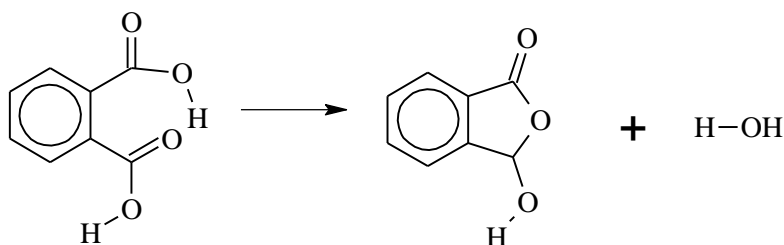


- formule ethanol voor de pijl 1
- formule ethoxyethaan en H_2O na de pijl 1
- juiste coëfficiënten 1

18 ◊ **Maximumscore 4**



2



2



OPGAVE 2

19 ◊ Maximumscore 3

- De kern van de uitleg is de constatering dat de modellen in figuur 4 spiegelbeelden zijn, en dus niet identiek

20 ◊ Maximumscore 3

De kern van de uitleg is de constatering dat stoffen waarvan de moleculen spiegelbeelden zijn (enantiomeren), dezelfde smeltpunten hebben

21 ◊ Maximumscore 3

Uit de uitleg moet blijken dat volgens het bedekkende model één van beide 1,2-dichloorethenen een dipoolmoment gelijk aan nul heeft, en de andere niet, terwijl volgens het alternerend model beide hetzelfde dipoolmoment moeten hebben.

22 ◊ Maximumscore 4

- beschrijving van de drie bedekkende conformaties (één waarbij de twee chlooratomen elkaar bedekken, en twee enantiomere conformaties waarbij de chlooratomen een waterstofatoom bedekken) of tekening van deze drie conformaties 2
- beschrijving van de drie alternerende conformaties (één waarbij de twee chlooratomen in elkaars verlengde staan, twee enantiomere conformaties waarbij de chlooratomen een hoek van 60° met elkaar maken; of tekening van deze drie conformaties 2

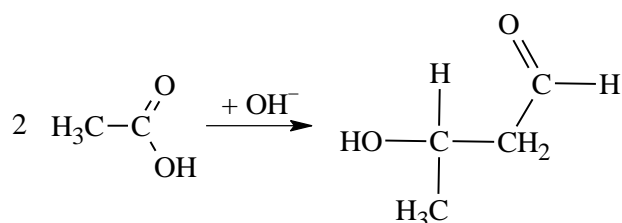
23 ◊ Maximumscore 4

- hoogste energie waarbij chlooratomen het dichtst bij elkaar zitten 1
- dat is de bedekkende conformatie met de twee chlooratomen in syn-positie 1
- laagste energie waarbij chlooratomen het verst van elkaar zitten 1
- dat is de alternerende conformatie met de chlooratomen in trans-positie 1



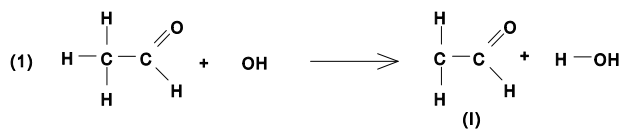
OPGAVE 3

24 ◊ Maximumscore 3

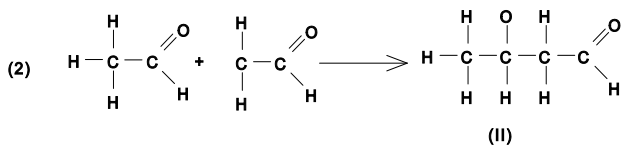


- OH^- als katalysator aangegeven 1
- links juiste structuurformule en coëfficiënt 1
- rechts juiste structuurformule 1

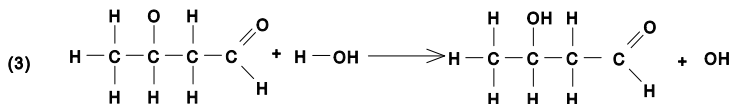
25 ◊ Maximumscore 4



1

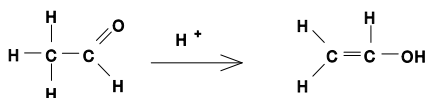


2

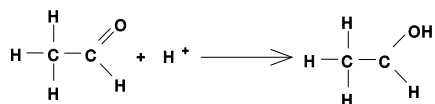


1

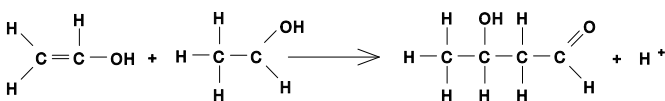
26 ◊ Maximumscore 5



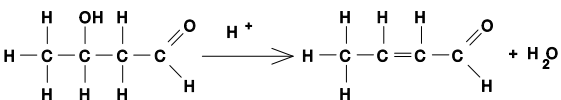
1



1

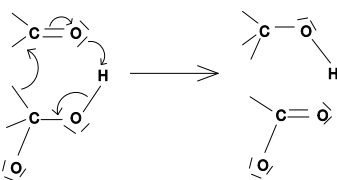
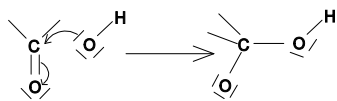


2



1

27 ◊ Maximumscore 6



- links juiste elektronenformules
- rechts juiste elektronenformule
- kromme pijlen
- links juiste elektronenformules
- rechts juiste elektronenformules
- kromme pijlen

1
1
1
1
1
1

EINDE