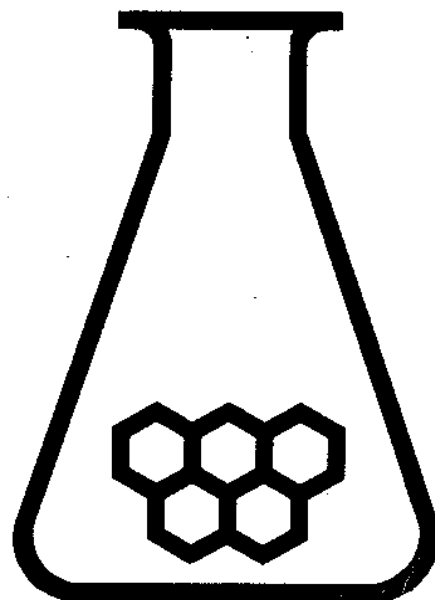


NATIONALE CHEMIEOLYMPIADE

THEORIETOETS



CHEMIE OLYMPIADE

opgaven

Technische Universiteit Delft

faculteit der scheikundige technologie en der materiaalkunde

dinsdag 13 juni 1995

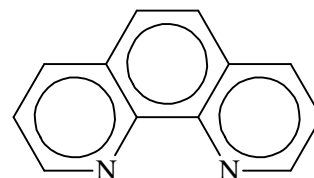
- Deze theorietoets bestaat uit 26 vragen
- De tijdsduur van de theorietoets is maximaal 4 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen:
 - rekenapparaat
 - BINAS tabellenboek
 - liniaal
- Maak een kantlijn op elk antwoordblad ongeveer 3 cm vanaf linkerzijde
- Elke opgave op een nieuw antwoordblad beginnen
- Antwoordblad éénzijdig beschrijven. Werk netjes. Onduidelijk leesbaar is fout.

■ Opgave 1 (20 punten)

Bij een spectrofotometrische bepaling gebruikt men vaak een reagens om de te bepalen stof te kleuren. De benodigde hoeveelheid reagens moet dan vooraf vastgesteld worden. Een voorbeeld hiervan is de bepaling van Fe^{3+} waarbij 1,10-fenantroline (Fen) als kleuringreagens gebruikt wordt.

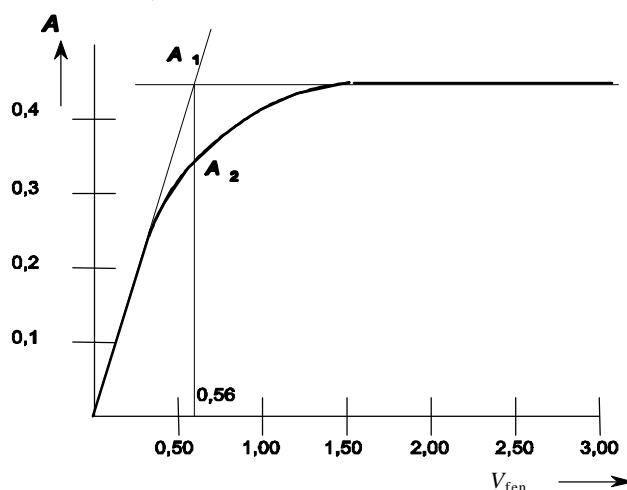
In elk van acht 50 cm^3 maatkolven, genummerd van 1 tot 8, brengt men $2,0 \text{ cm}^3$ $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}^{3+}$ oplossing en 1 cm^3 10% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ oplossing. Men schudt de kolven flink gedurende 5 minuten en voegt vervolgens aan de maatkolven $V \text{ cm}^3$ $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ Fen-oplossing toe. De hoeveelheden V_{Fen} in cm^3 staan in de tabel aangegeven.

Fen



Door toevoeging van natriumchloroacetaat wordt de pH van de oplossing in elke kolf op 2,5 gebracht en elk van de oplossingen wordt met water aangevuld tot 50 cm^3 . Men meet bij 500 nm de extinctie van elke oplossing met een cuvet van 1,0 cm breed. Water wordt als referentie gebruikt. De resultaten van dit experiment staan in de tabel en in de grafiek staat de extinctie A uitgezet als functie van het volume V_{Fen} in cm^3 .

nr.	$V_{\text{Fen}} \text{ cm}^3$	A
1	0,10	0,078
2	0,20	0,160
3	0,30	0,235
4	0,50	0,310
5	1,00	0,412
6	1,50	0,443
7	2,00	0,445
8	3,00	0,444



- 1 Hoeveel cm^3 Fen-oplossing moet minstens worden toegevoegd bij een concentratie Fe^{3+} van minder dan $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$? 2
- 2 Geef de structuurformule van het Fe-Fencomplex onder de experimentele omstandigheden? 5
- 3 Bereken de conditionele stabiliteitsconstante van het Fe-Fencomplex onder de experimentele omstandigheden bij $A_1 = 0,445$ en $A_2 = 0,330$. 8
- 4 Hoeveel cm^3 Fen-oplossing moet minstens worden toegevoegd zodat 99,9 % van het aanwezige ijzer in de vorm van het Fe-Fencomplex aanwezig is. 5

Opgave 2 (17 punten)

Het IR-spectrum van verbinding **A** ($C_6H_{12}O_3$) vertoont een piek bij 1710 cm^{-1} (strong).

A geeft bij verwarmen met jood en natronloog een geel neerslag.

A reageert niet met Tollen's reagens.

A wordt in aanwezigheid van verdund zuur in **B** omgezet. **B** reageert wél met Tollen's reagens en vormt zo een zilverspiegel.

□5 Geef de structuurformules van de verbindingen **A** en **B**. Motiveer kort

8

□6 Geef de volgende drie reacties weer in de vorm:

8

Reactant $\xrightarrow{\text{reagentia}}$ product(en) (organische stoffen in structuurformules)

- reactie van **A** met I_2 in natronloog
- omzetting van **A** in **B**
- reactie van **B** met Tollen's reagens.

□7 Wijs aan de H atomen van verbinding **B** de juiste NMR pieken toe.

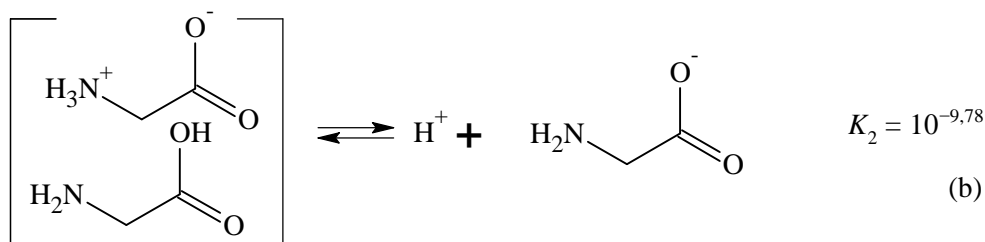
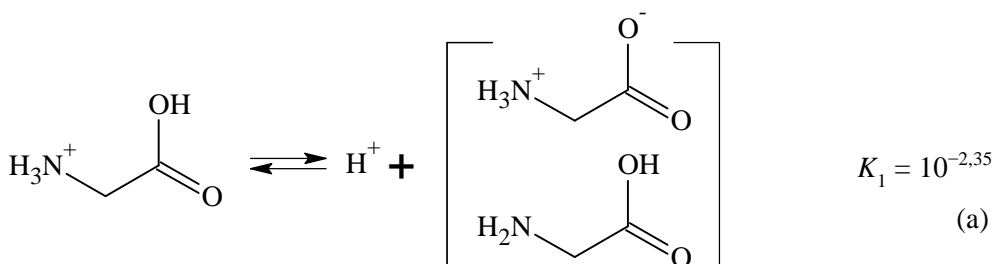
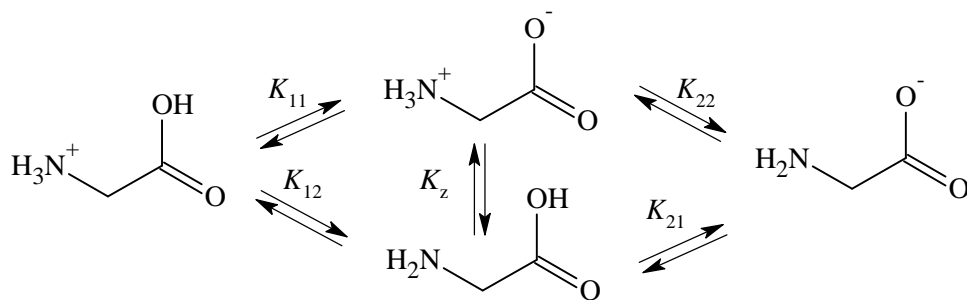
1

Gegevens uit het ^1H NMR-spectrum van **A**

shift δ	opsplitsing	aantal H
2,1	s	3
2,6	d	2
3,2	s	6
4,7	t	1

Opgave 3 (maximaal 14 punten)

Hieronder staat een overzicht van de ionisatie-evenwichten van glycine in waterige oplossingen.



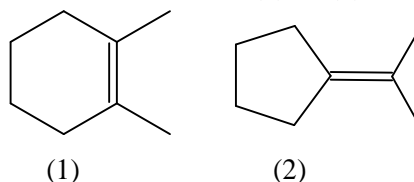
$$K_{12} \text{ van glycine} = 10^{-7,70}$$

- 8 Bereken K_{11} , K_{21} , K_{22} en K_z (z betekent hier zwitterion) 12
 □9 Bereken het iso-elektrische punt van glycine. 2

■ Opgave 4 (maximaal 16 punten)

Bij dehydratering van alcoholen in aanwezigheid van sterk zuur ontstaan olefinen. Zo worden bijvoorbeeld bij dehydratering van 2,2-dimethyl-1-cyclohexanol de olefinen (1) en (2) verkregen.

- 10 Geef het mechanisme van de vorming van olefine (1).
 □11 Geef het mechanisme van de vorming van olefine (2).



- Bij dehydratering van orthodiolen (1,2-diolen) ontstaan geen olefinen. Behandelt men 2,3-dimethyl-2,3-butaandiol met een zuur dan wordt dimethylbutanon gevormd.
- 12 Geef het mechanisme van de dehydratering van 2,3-dimethyl-2,3-butaandiol. 4
 Dehydratering van 1,2-ethaandiol levert ethanal.
 □13 Geef het mechanisme van de dehydratering van 1,2-ethaandiol. 4

■ Opgave 5 (maximaal 17 punten)

Bij de reactie van waterstof met zuurstof komt er een grote hoeveelheid warmte vrij. Waterstof is een belangrijke en schone energiebron. Het wordt gebruikt in een H_2/O_2 brandstofcel voor de voortstuwing van een raket en in de metaalindustrie.

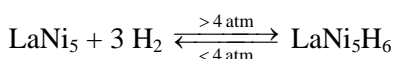
- 14 • Bereken hoeveel kJ warmte er vrijkomt bij de volledige verbranding van 1 kg $H_2(g)$. 5
 • Bereken hoeveel kJ warmte er vrij komt bij de volledige verbranding van 1 kg koolstof.
 • Bereken de verhouding tussen de hoeveelheden warmte die vrijkomt bij de volledige verbranding van gelijke massa's waterstof en koolstof.

Voor een economisch gebruik van H_2 is het noodzakelijk om grote hoeveelheden ervan in een zo klein mogelijk ruimte op te slaan. Dit mag echter niet ten koste gaan van de veiligheid. Veel legeringen zoals $LaNi_5$, $LaCo_5$ en $CeCo_5$ vormen een goede mogelijkheid voor opslag van H_2 . Ze hebben dezelfde structuur als $CaCu_5$ (zie fig).

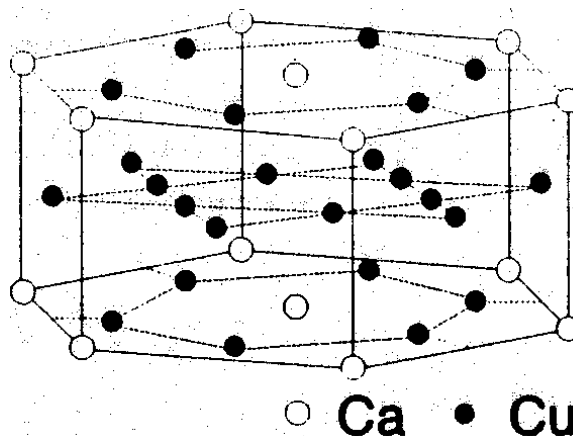
$LaNi_5$ vormt hexagonale kristallen. Elke hexagonale eenheidscel ($a = 511$ pm, $c = 397$ pm) bevat één La en vijf Ni atomen.

- 15 Bereken de dichtheid van deze $LaNi_5$ legering. 6

H_2 kan in grote hoeveelheden geabsorbeerd worden door deze legering: losse waterstofatomen gaan dan op de interstitiële plaatsen in het $LaNi_5$ rooster zitten.



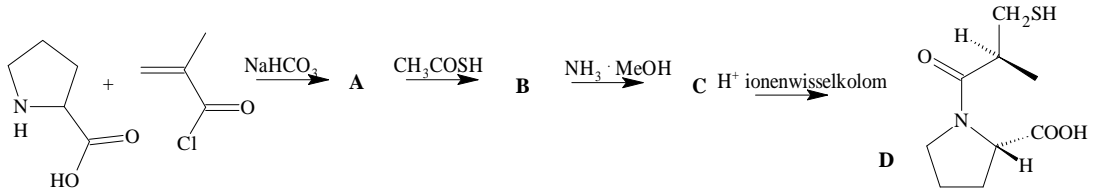
Bij een druk groter dan 4 atm wordt H_2 geabsorbeerd in de legering en bij lagere druk komen de geabsorbeerde waterstofatomen weer vrij. Er zijn drie octaëder- en zes



tetraëderholten in een eenheidscel. Normaal zijn de zes tetraëderholten bezet met H-atomen en de samenstelling is dan LaNi_5H_6 .

- 16 Bereken de dichtheid van H in de legering. Neem aan dat het celvolume niet verandert tijdens de absorptie van H. 2
- 17 • Bereken de dichtheid van H_2 onder standaardomstandigheden ($T = 298 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$). 4
- Bereken de verhouding tussen de dichtheden van waterstof in LaNi_5H_6 en waterstof onder standaardomstandigheden.

■ Opgave 6 (maximaal 11 punten)



De bereiding van verbinding **D**, een bloeddrukverlagende stof, verloopt in meerdere stappen.

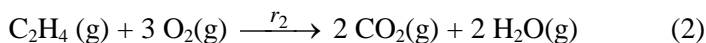
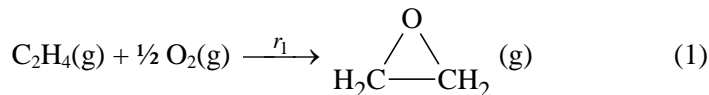
- 18 Geef de structuurformules van de verbindingen **A**, **B**, en **C**. Vermeld ook het reactietype van de vorming van deze stoffen. 9
- 19 Geef de configuraties van de chirale koolstofatomen in verbinding **D** met *R* of *S* aan. 2

■ Opgave 7 Chemisch evenwicht en reactiesnelheid

Etheenoxide (oxacyclopropaan) is een belangrijk basischemicalie. De industriële productie ervan begon in de jaren dertig. De productie was in 1990 al met ongeveer een factor duizend gestegen. Deze opgave gaat over de thermodynamica en de kinetiek van de productie van etheenoxide door middel van oxidatie van etheen.

1 Thermodynamica van de oxidatie van etheen

Volgens de gangbare opvatting verloopt de hoofdroute van de productie via twee reacties.



thermodynamische gegevens

stof	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ kJ mol ⁻¹	$S^\circ(298 \text{ K})$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g})$	-52,6	242,4
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52,3	219,5
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5	213,6
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205,0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	188,7

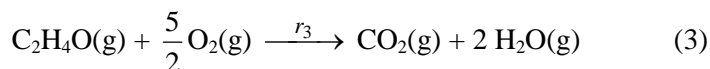
- 20 Bereken de evenwichtsconstante van beide bovenstaande reacties bij temperatuur $T_1 = 298 \text{ K}$ en $T_2 = 503 \text{ K}$. 8

Neem hierbij aan dat $\Delta_r H^\circ$ en $\Delta_r S^\circ$ onafhankelijk zijn van de temperatuur.

- 21 Leg uit of bij deze temperaturen de productie van etheenoxide uit etheen en zuurstof thermodynamisch gezien mogelijk is. 2

2 Kinetiek van de oxidatie van etheen

Dit proces verloopt in de industrie met zilver als katalysator en zuurstof uit de lucht. Bij het proces speelt ook de volgende reactie een rol.



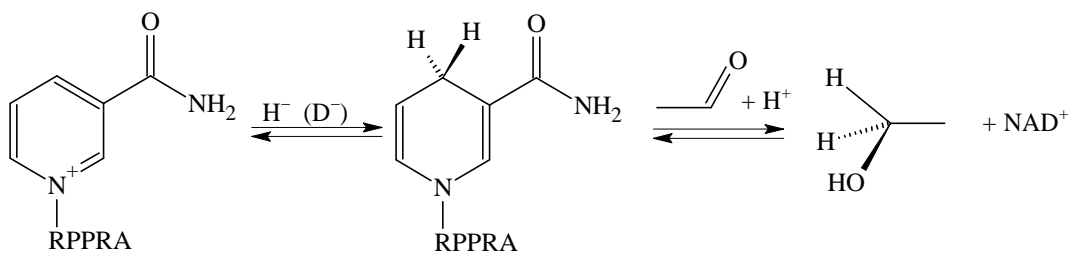
Het gehele proces verloopt in elkaar opvolgende en gelijktijdig verlopende reacties.

Industrieel wordt reactie (3) afgeregeld op een zeer lage reactiesnelheid. Kinetisch onderzoek laat zien dat de orde van de reactie met betrekking tot C_2H_4 en O_2 dezelfde is. De activeringsenergie E_{a1} voor reactie (1) is $63,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ en die voor reactie (2) is $82,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 22 Bereken de snelheidsverhouding $\frac{r_1}{r_2}$ bij $T_1 = 298 \text{ K}$ en $T_2 = 503 \text{ K}$. Verwaarloos hierbij het verschil in de exponentiële factoren A (in de Arrheniusvergelijking). 3
- 23 Leg uit hoe men met behulp van de berekening de optimale reactietemperatuur kan voorspellen. 3

■ Opgave 8 (maximaal 9 punten)

Nicotineamide-adenine-dinucleotide (NAD^\oplus) is het co-enzym dat betrokken is bij de dehydrogenering van alcohol. Het co-enzym wordt bij deze reactie gereduceerd tot NADH . De reactie is stereospecifiek: er wordt slechts één isomeer van NADH gevormd. Als ethanal wordt gereduceerd in aanwezigheid van het enzym alcoholdehydrogenase en het co-enzym NADD (waarin D is ^2H) ontstaat er stereospecifiek R -gedeuteerde alcohol en nauwelijks S -isomeer.



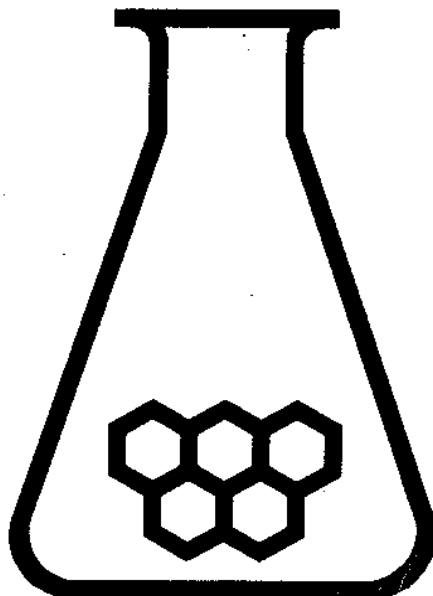
waarin RPPRA is ribose-fosfaat-fosfaat-ribose-adenine.

- 24 Aan welke kant van de nicotineamide-ring wordt $\text{H}^- (\text{D}^-)$ afkomstig van de al of niet gedeuteerde alcohol geaddeerd. 3
- 25 Aan welke kant van de carbonylgroep wordt H^- afkomstig van NADH geaddeerd. 3
- 26 Welk waterstofatoom (Pro- H_S of Pro- H_R) van de $\alpha\text{-CH}_2$ groep wordt bij de oxidatie van ethanol door NAD^\oplus in aanwezigheid van hetzelfde alcoholdehydrogenase onttrokken? 3

EINDE TOETS

NATIONALE CHEMIEOLYMPIADE

THEORIETOETS



**CHEMIE
OLYMPIADE**

antwoorden

Technische Universiteit Delft

faculteit der scheikundige technologie en der materiaalkunde

dinsdag 13 juni 1995

De maximumscore voor dit werk bedraagt 60 verdeeld over 120 punten

■ Opgave 1 (maximaal 20 punten)

□1 Maximumscore 2

Uit de grafiek blijkt dat de absorptie niet verder toeneemt, als $1,50 \text{ cm}^3$ Fen is toegevoegd. Dus minstens $1,5 \text{ cm}^3$ Fen.

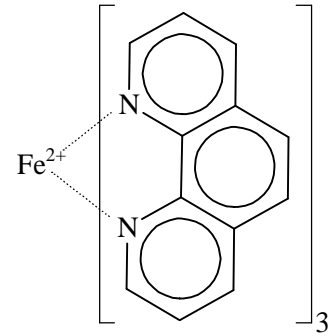
- notie dat bij volledige omzetting absorptie maximaal is.
- aflezen en conclusie

$\frac{1}{1}$

□2 Maximumscore 5

$$\frac{\text{aantal mol Fen}}{\text{aantal mol Fe}^{3+}} = \frac{0,56 \text{ cm}^3 \cdot 1,1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}{2,0 \text{ cm}^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} = 3,1 \approx 3$$

- berekening aantal mol Fen
- berekening aantal mol Fe^{3+}
- berekening molverhouding en conclusie
- de structuurformule (zie hiernaast)



$\frac{1}{1}$
 $\frac{1}{2}$

□3 Maximumscore 8

- Bij $A_1 = 0,445$ is Fe volledig gecomplexeerd.

$$\epsilon_{\text{Fe-Fen}} = \frac{A_1}{[\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}]} = \frac{0,445}{4,0 \cdot 10^{-5}} = 1,11 \cdot 10^4$$

- Bij $A_2 = 0,330$ is Fe volledig gecomplexeerd

$$[\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}] = \frac{0,330}{1,11 \cdot 10^4} = 2,97 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

- Uit de grafiek blijkt dat V_{Fen} in het snijpunt $0,56 \text{ cm}^3$ is.

$$[\text{Fen}]_{\text{tot}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,56}{50} = 1,23 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

- $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}} - [\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}] = 4,00 \cdot 10^{-5} - 2,97 \cdot 10^{-5} = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
- $[\text{Fen}'] = [\text{Fen}]_{\text{tot}} - [\text{Fen}]_{\text{complex}} = 1,23 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 2,97 \cdot 10^{-5} = 3,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

$$\beta'_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Fen}']^3} = \frac{2,97 \cdot 10^{-5}}{1,03 \cdot 10^{-5} \cdot (3,39 \cdot 10^{-5})^3} = 7,4 \cdot 10^{13}$$

- juiste evenwichtsvergelijking
- juiste berekening

$\frac{1}{1}$

□4 Maximumscore 5

$$\text{Dan moet } \frac{[\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \beta'_3 [\text{Fen}']^3 = \frac{99,9}{0,1} = 999$$

- juiste uitdrukking voor $[\text{Fen}']$
- invullen van de uitdrukking en berekening

$\frac{1}{1}$

$$[\text{Fen}'] = \sqrt[3]{\frac{999}{7,4 \cdot 10^{13}}} = 2,38 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$\frac{1}{1}$

$$[\text{Fen}]_{\text{tot}} = 2,38 \cdot 10^{-4} + 0,999 \cdot 4,0 \cdot 10^{-5} \cdot 3 = 3,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$\frac{1}{1}$

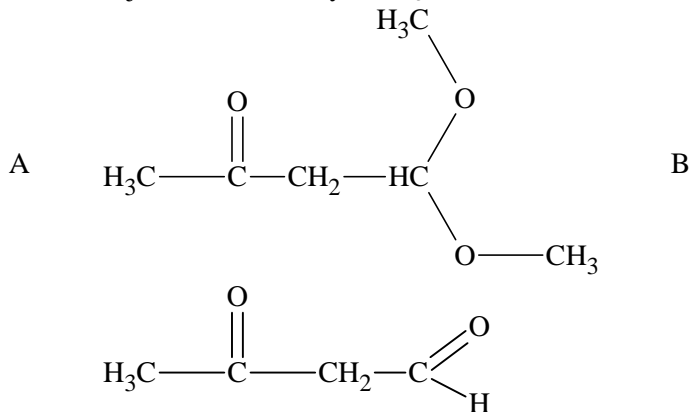
$$V_{\text{Fen}} = \frac{3,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 50 \text{ cm}^3}{1,1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} = 1,6 \text{ cm}^3$$

1

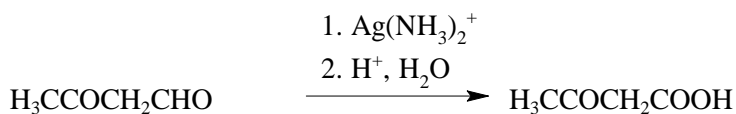
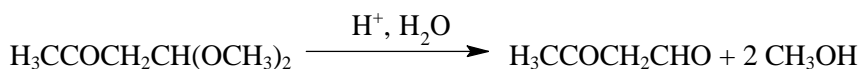
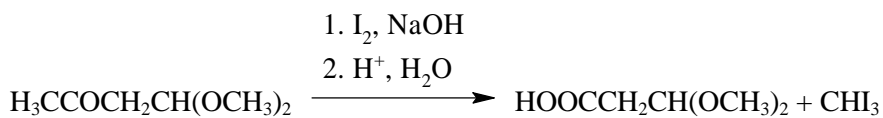
■ Opgave 2 (maximaal 7 punten)

□5 Maximumscore 8

- piek bij 1710 cm^{-1} A heeft C=O 1
- jodoformreactie A is methylketon $\rightarrow \text{CHI}_3(\text{s})_{\text{geel}}$ 1
- geen Tollen's A is geen aldehyd 1
- $A \rightarrow B$ met verdund zuur geeft Tollen's \Rightarrow aldehyd A is acetaal (hemiacetaal is niet stabiel) 1
- formule A ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$) – methylketon (CH_3CO) – kleinste acetaal ($\text{CH}(\text{OCH}_3)_2 = \text{CH}_2$; volgens NMR zit CH_2 naast C 1
- De formule van A is dus: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ 2
- B is het bijbehorende aldehyd: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHO}$ 1



□6 Maximumscore 8

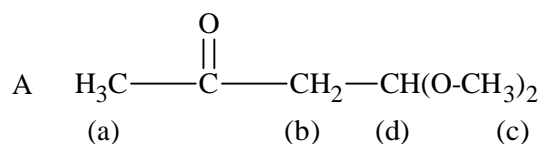


- elk juist reactieproduct 1
- per juiste set reagentia 1

□7 Maximumscore 1

Gegevens uit het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum van A

shift δ	opsplitsing	aantal H
2,1	s	3 (a)
2,6	d	2 (b)
3,2	s	6 (c)
4,7	t	1 (d)



■ Opgave 3

□8 Maximumscore 12

Uit vergelijking (a) volgt:

$$K_1 = \frac{[H^+][^+H_3NCH_2COO^-] + [H_2NCH_2COOH]}{[^+H_3NCH_2COOH]} = \quad \underline{1}$$

$$\frac{[H^+][^+H_3NCH_2COO^-]}{[^+H_3NCH_2COOH]} + \frac{[H^+][H_2NCH_2COOH]}{[^+H_3NCH_2COOH]} = \quad \underline{1}$$

$$K_{11} + K_{12} = 10^{-2,35} \quad (1) \quad \underline{1}$$

Uit vergelijking (b) volgt

$$K_2 = \frac{[H^+][H_2NCH_2COO^-]}{[^+H_3NCH_2COO^-] + [H_2NCH_2COOH]} = \quad \underline{1}$$

$$\frac{1}{\frac{1}{K_{22}} + \frac{1}{K_{21}}} = \quad \underline{1}$$

$$10^{-9,78} \quad (2) \quad \underline{1}$$

$$K_{11} \cdot K_{22} = K_{12} \cdot K_{21} \text{ (en } K_{12} = 10^{-7,70}) \quad \underline{1}$$

substitueren in vergelijking (1) ($K_1 = K_{11} + K_{12}$) geeft $K_{11} = 10^{-2,35}$
 substitueren in vergelijking (2) levert

$$K_{21} = 10^{-4,43} \quad \underline{1}$$

$$K_{22} = 10^{-9,78} \quad \underline{1}$$

$$K_2 = \frac{[^+H_3NCH_2COO^-]}{[H_2NCH_2COOH]} = \frac{K_{11}}{K_{12}} = \quad \underline{1}$$

$$10^{5,35} \quad \underline{1}$$

□9 Maximumscore 2

Het iso-elektrische punt met als voornaamste deeltjes $^+H_3NCH_2COO^-$ en H_2NCH_2COOH

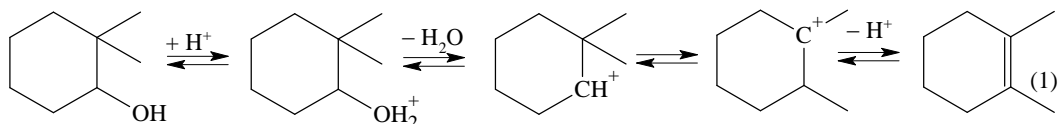
$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \quad \underline{1}$$

$$\frac{2,35 + 9,78}{2} = 6,06 \quad \underline{1}$$

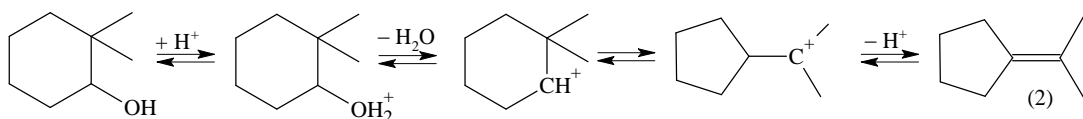
■ Opgave 4 (maximaal 16 punten)

· Steeds per juiste stap in elk mechanisme 1

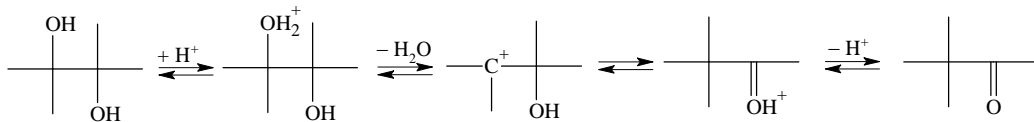
□10 Maximumscore 4



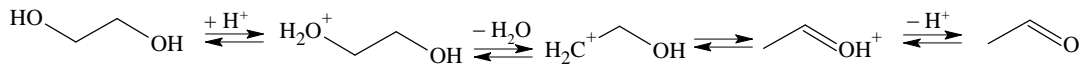
□11 Maximumscore 4



□12 Maximumscore 4



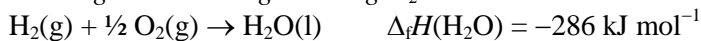
□13 Maximumscore 4



■ Opgave 5 (maximaal 17 punten)

□14 Maximumscore 5

Volledige verbranding van 1 kg H_2



$$\cdot \frac{1000 \text{ g}}{2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 1,42 \cdot 10^5 \text{ kJ} \quad \underline{2}$$

Volledige verbranding van 1 kg C

$$\cdot \frac{1000 \text{ g}}{12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 3,28 \cdot 10^4 \text{ kJ} \quad \underline{2}$$

$$\cdot \text{Bij de volledige verbranding van 1 kg } H_2 \text{ komt } \frac{1,42 \cdot 10^5}{3,28 \cdot 10^4} = 4,33 \text{ maal zoveel warmte vrij als}$$

bij de volledige verbranding van 1 kg C 1

□15 Maximumscore 6

$$\cdot \text{Volume van de eenheidscel} = a^2 c \cdot \sin 120^\circ = \quad \underline{2}$$

$$\cdot (5,11 \cdot 10^{-10} \text{ cm})^2 \cdot (3,97 \cdot 10^{-10} \text{ cm}) \times 0,866 = 8,98 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \quad \underline{1}$$

$$\text{Massa van de eenheidscel} = (138,9 + 5 \times 58,71) \text{ u} \times 1,66 \cdot 10^{-24} \frac{\text{g}}{\text{u}} = 7,18 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

$$\cdot \text{berekening massa in u} \quad \underline{1}$$

$$\cdot \text{omrekening u naar g} \quad \underline{1}$$

$$\cdot \text{dichtheid van LaNi}_5 = \frac{7,18 \cdot 10^{-22} \text{ g}}{8,98 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 7,99 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad \underline{1}$$

□16 Maximumscore 2

$$\text{Dichtheid van H: } \frac{1,008 \times 6 \text{ u} \times 1,66 \cdot 10^{-24} \frac{\text{g}}{\text{u}}}{8,98 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 0,112 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

□17 Maximumscore 4

Dichtheid van H_2 onder standaardomstandigheden:

$$\cdot pV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \quad \underline{1}$$

$$\cdot \frac{1,00 \cdot 10^5}{8,31 \times 298} = 40,4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad \underline{1}$$

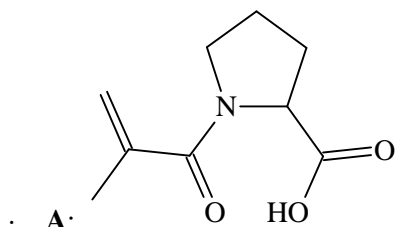
$$\cdot 40,4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \times 2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 81,4 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} = 8,14 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad \underline{1}$$

De dichtheid in $\text{LaNi}_5 = \frac{0,112}{8,14 \cdot 10^{-5}} = 1,38 \cdot 10^3$ maal zo groot als die in de gasfase

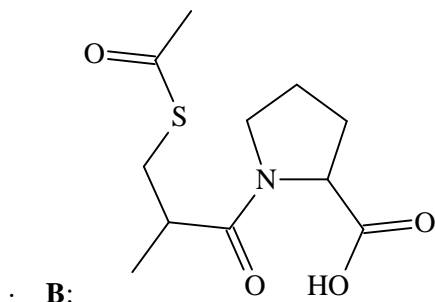
1

■ Opgave 6 (maximaal 11 punten)

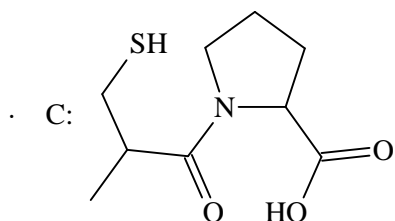
□18 Maximumscore 9



substitutie 3

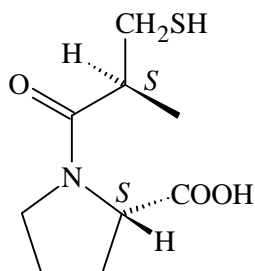


additie 3



solvolyse thio-ester 3

□19 Maximumscore 2



■ Opgave 7 (maximaal 16 punten)

□20 Maximumscore 8

Voor de algemene reactie $0 = \sum_B \nu_B B$ gelden de volgende thermodynamische betrekkingen:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f H^\circ(B); \Delta_r S^\circ = \sum_B \nu_B S^\circ(B); \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

De numerieke gegevens voor reactie(1) en (2) zijn als volgt:

	$\Delta_r H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_r G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
Reactie (1)	-104,9	-79,6	-81,2
Reactie (2)	-1322,9	-29,6	-1314,2

- Per kolom berekende Δ -waarden 1

Uit de vergelijking \square

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ en bovenstaande gegevens volgt:

$$K_p^\circ(1) \quad K_p^\circ(2)$$

$$T_1 = 298 \text{ K} \quad 1,71 \cdot 10^{14} \quad \approx 10^{230}$$

- Per berekende K_p 1

Omdat $\Delta_r H^\circ$ en $\Delta_r S^\circ$ onafhankelijk zijn van de temperatuur, kan de evenwichtsconstante bij $T_2 = 503 \text{ K}$ berekend worden met

- $\Delta_r G^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ - T_2 \Delta_r S^\circ$ 1

$$\Delta_r G^\circ(T_2) \text{ kJ mol}^{-1} \quad K_p^\circ$$

$$\text{Reactie (1)} \quad -64,9 \quad 5,44 \cdot 10^6$$

$$\text{Reactie (2)} \quad -108,3 \quad \approx 10^{135}$$

- Per juiste K_p° 1

De volgende vergelijking kan ook voor de berekening van $K_p^\circ(T_2)$ gebruikt worden:

$$\ln \frac{K_r^\circ(T_2)}{K_r^\circ(T_1)} = -\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})}{T^2} dT = -\frac{\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$\square 21$ Maximumscore 2

Uit de bovenstaande berekening volgt:

- De reactie zal aflopend zijn omdat $\Delta_r G^\circ \ll 0$. Bij evenwicht zullen de reactanten vrijwel volledig zijn omgezet in de reactieproducten, vooral bij het verbrandingsproces. 1
- De reactie is sterk exotherm, omdat $\Delta_r H^\circ \ll 0$. Het evenwicht verschuift naar links bij hogere temperaturen. Deze verschuiving is des te groter voor de tweede reactie omdat $|\Delta_r H^\circ(1)| \ll |\Delta_r H^\circ(2)|$. Thermodynamisch gezien zullen de hoofdproducten bij evenwicht CO_2 en H_2O zijn. Het is daarom niet verstandig etheenoxide volgens deze methode te produceren. 1

$\square 22$ Maximumscore 3

Deze twee parallel verlopende reacties hebben dezelfde reactieorde.

Uit de Arrheniusvergelijking $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$ volgt:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}$$

Hieruit verkrijgt men:

	$T_1 = 298 \text{ K}$	$T_2 = 503 \text{ K}$
$\frac{r_1}{r_2}$	1896	98,6
r_2		

- per berekende verhouding 1

$\square 23$ Maximumscore 3

- Vanwege $E_2 > E_1$ heeft etheenoxide kinetisch gezien een veel hogere opbrengst dan CO_2 . Een hogere temperatuur verhoogt de opbrengst aan CO_2 , maar niet die van etheenoxide. 1
- Zelfs bij $T_2 = 503 \text{ K}$ is $\frac{r_1}{r_2}$ gelijk aan 98,6 en kan men dus redelijk zuiver etheenoxide verkrijgen. 1
- De reactietemperatuur moet niet te hoog worden vanwege het feit dat reactie (2) dertien maal zo exotherm is als reactie (1). 1

■ Opgave 8 (maximaal 9 punten)

□24 Maximumscore 3

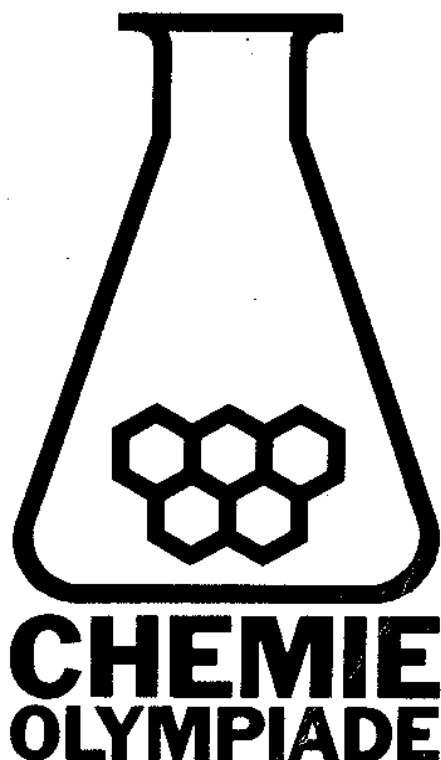
Re-zijde

□25 Maximumscore 2

Re-zijde

□26 Maximumscore 2

Pro- H_R



NATIONALE CHEMIEOLYMPIADE

PRACTICUMTOETS

Technische Universiteit Delft

faculteit der scheikundige technologie en der materiaalkunde

woensdag 14 juni 1995

13.30 – 17.30 u

De practicumtoets bestaat uit een drietal onderdelen:

≈ 1 h 1a Synthese van koper(I)chloride

≈ 1 h 1b Analyse van koper(I)chloride

(monster wordt door de assistenten uitgereikt)

≈ 1½ h 2 Bepaling van de concentratie fenol in water

(monster wordt door de assistenten uitgereikt)

- Lees elk onderdeel eerst goed door voordat met het praktisch werk wordt begonnen. Gun je hiervoor voldoende tijd.
- De wijze van werken (doelmatigheid, netheid, veiligheid) wordt ook meegenomen in de eindbeoordeling.

Veel succes!

PRACTICUMTOETS OPGAVE 1

Synthese en analyse van koper(I)chloride

Opstelling

250 mL rondbodemkolf, spiraalkoeler, bekeerglas 1000 mL, glasfilter, afzuigkolf

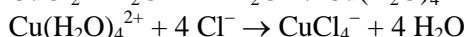
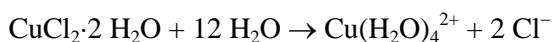
Chemicaliën

Koper(II)chloride, koperkrullen, geconcentreerd zoutzuur, (absolute) ether, (absolute) ethanol

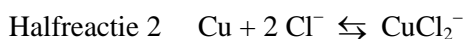
Bekijk de toegevoegde chemiekaarten in verband met de schadelijkheid van geconcentreerd zoutzuur en ether.

Werkwijze synthese

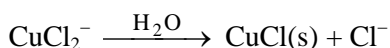
Breng alle $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ongeveer 21 gram) over in een mengsel van 100 mL geconcentreerd zoutzuur en 50 mL water. Neem de juiste hoeveelheid koper(II)chloride over van het etiket en schrijf dit op het antwoordvel. De volgende complexerende reacties treden nu op:



Kook deze oplossing gedurende $\frac{1}{2}$ uur in een refluxopstelling in *de zuurkast* met 16 g koperkrullen (staat klaar). Schrijf opnieuw de juiste hoeveelheid koper op het antwoordvel. De oplossing in de kolf zal na ongeveer 15 minuten kleurloos worden. De volgende reactie heeft nu plaats gevonden:



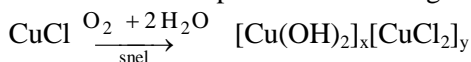
Decanteer de oplossing in een bekeerglas met 600 mL koud (kraan)water. Hierbij gebeurt het volgende:



Laat het ontstane witte neerslag bezinken. *Dit duurt ongeveer 15 min. In de tussentijd kunnen alvast de afzuigkolf met glasfilter, de ethanol en de ether worden klaargezet.*

Decanteer vervolgens drievierde van de bovenstaande oplossing.

Zuig nu het neerslag af over een glasfilter en was 3 maal met ongeveer 5 à 10 mL (absolute) ethanol en daarna met (absolute) ether (langzaam afzuigen) zodanig, dat het neerslag bij afzuigen niet in aanraking komt met lucht door tijdig nieuwe wasvloeistof toe te voegen. Dit voorkomt dat het product wordt omgezet volgens:



Alleen na de laatste wasbeurt met ether mag lucht door het neerslag gezogen worden. Vermijd tevens fel zonlicht tijdens het neerslaan en affiltreren.

Droog het preparaat tot een half uur voor het eind van de middag in een droogstoof bij 80°C. Bepaal na afkoeling de opbrengst door weging en vul deze in op het antwoordformulier.

Bereken tenslotte de opbrengst in mol % en geef deze op het antwoordformulier.

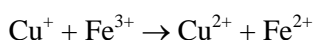
Beoordeling vindt plaats op basis van de opbrengst en de zuiverheid (te bepalen door de assistenten)

Werkwijze analyse

De zuiverheid wordt bepaald van een monster dat door de assistenten verstrekt wordt en dus *niet* van het eigen gesynthetiseerd product.

Door de assistenten is een ijzer(III)-oplossing bereid door het oplossen van 10,0 g ammoniumijzer(III)sulfaat in 100 mL 3M zwavelzuur.

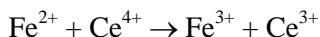
Weeg nauwkeurig 0,3 g koper(I)chloride af in een droge 250 mL erlenmeyer en pipetteer hierbij 25,00 mL van de ijzer(III) oplossing. Hierbij wordt Cu^+ omgezet in Cu^{2+} volgens:



Zwenk de inhoud totdat al het koper(I)chloride is opgelost.

Let op: Al het CuCl moet opgelost zijn! Gebruik eventueel een roerstaaf om het CuCl te verkleinen zodat het beter oplost

Voeg 1 à 2 druppels ferroïne indicator toe en titreer met standaard 0,1 M cerium(IV)sulfaat. Bij de titratie wordt het gevormde Fe^{2+} weer omgezet in Fe^{3+} :



Voer de titratie in *duplo* uit en vul de resultaten in op het antwoordformulier.

Herhaal de titratie met 25,00 mL van de ijzer oplossing, echter zonder de toevoeging van het koper(I)chloride. Deze blanco moet worden uitgevoerd om te controleren of de ijzeroplossing eventueel te oxideren componenten bevat. Dit moet ook in *duplo* uitgevoerd worden. Reken met het gemiddelde van de beide blancoresultaten verder. Geef de resultaten weer op het antwoordformulier.

Het verschil tussen de twee titraties geeft het volume van de 0,1 M cerium(IV)sulfaat dat gereageerd heeft met de bekende hoeveelheid koper(I)chloride. Bereken tenslotte de zuiverheid en geef opnieuw de resultaten.

PRACTICUMTOETS OPGAVE 2

Bepaling van fenol in water

Opstelling

Twee erlenmeyers van 250 mL, buret met 0,1 M thiosulfaatoplossing

Chemicaliën

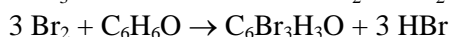
Fenoloplossing in water, kaliumjodide, kaliumbromide, 1/60 M kaliumbromaat oplossing, gestelde 0,1 M natriumthiosulfaat oplossing.

Bekijk de toegevoegde chemiekaarten in verband met de schadelijkheid van de stoffen.

Opmerking Fenol is blaartrekkend. Gebruik altijd een pipetteerballon

Werkwijze

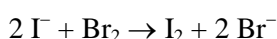
Deze bepaling moet in duplo uitgevoerd worden. Houd hier rekening mee met het pipetteren. Pipetteer 25,00 mL van de fenoloplossing in een 250 mL erlenmeyer. (Deze fenol oplossing wordt door de assistenten slechts éénmaal uitgereikt en is voldoende voor tenminste 2 titraties.) Voeg hieraan (pipet) 25,00 mL 1/60 M kaliumbromaat oplossing, 0,5 g kaliumbromide en 5 mL 3 M zwavelzuur toe. Hierdoor wordt in situ (ter plekke) broom gevormd, dat met fenol reageert tot tribroomfenol:



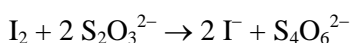
Het broom zal op de 2-, 4- en 6-plaats komen omdat de OH groep een zeer sterk ortho/para richtend effect heeft.

Opmerking: Sluit de erlenmeyer na toevoeging van de chemicaliën af met een stop. Broom is vrij vluchtig en zeer giftig

Voeg na 15 min 2,5 g kaliumjodide toe en sluit de erlenmeyer weer zo snel mogelijk. Hierbij wordt de overmaat Br_2 kwantitatief omgezet in I_2 :



Als alle kaliumjodide is opgelost, wordt de oplossing na ongeveer 5 minuten met 0,1 M thiosulfaat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) oplossing getitreerd totdat de oplossing licht geel is. Voeg 5 mL zetmeel oplossing toe als indicator en titreer verder totdat de oplossing kleurloos is. De titratie gaat volgens:



Voer de analyse *in duplo* uit en voer hierna een blanco *in duplo* uit om het exacte gehalte aan bromaat in mol L^{-1} te bepalen. Vul de resultaten in op het antwoordvel.

Indien je geen blanco gedaan hebt, neem dan aan dat de molariteit van de bromaat oplossing 0,0200 M is.

Bereken tenslotte de concentratie fenol in (mg/l) en geeft het resultaat weer op het antwoordblad.

ANTWOORDBLAD PRACTICUMTOETS

OPGAVE 1

Naam:

Synthese van koper(I)chloride

ruimte voor berekening opbrengst

Uitgangsstoffen	
massa koper(II)chloride	... g
massa koperkrullen	... g
Product	
massa koper(I)chloride	... g
opbrengst in mol% (berekening toevoegen)	... mol%
zuiverheid	...(in te vullen door assistent)

Ruimte voor berekening opbrengst

--

ANTWOORDBLAD PRACTICUMTOETS

OPGAVE I

Naam:

Analyse van koper(I)chloride

koper(I)chloride	massa ingewogen	titratie	zuiverheid (massa %) (berekening toevoegen)
1 ^e blanco		... mL	
2 ^e blanco		... mL	
gemiddelde blanco		... mL	
1 ^e maal	g	... mL	
2 ^e maal	g	... mL	

Ruimte voor berekening zuiverheid

1 ^e maal	2 ^e maal
---------------------	---------------------

ANTWOORDBLAD PRACTICUMTOETS

OPGAVE 2

Naam:

Bepaling van fenol in water

berekening bromaatconcentratie (blanco)

	titratie	gemiddeld	bromaatconcentratie (berekening toevoegen)
1° blanco	...mL	...mL	...mol/L
2° blanco	...mL		

ruimte voor berekening bromaatconcentratie

berekening fenolconcentratie

	titratie	gemiddeld	fenolconcentratie (berekening toevoegen)
1° maal	...mL	...mL	...mg/L
2° maal	...mL		

ruimte voor de berekening van de fenolconcentratie