# Voorronde 1996

## Opgaven

woensdag 14 februari 1996

 Deze voorronde bestaat uit 28 vragen

 De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 punten

 De tijdsduur van de voorronde is maximaal 3 klokuren

 Benodigde hulpmiddelen: - BINAS tabellenboek

- rekenapparaat

 In de kantlijn is vóór elke vraag het aantal punten vermeld dat een juist antwoord op die vraag oplevert

 Bij dit werk hoort een antwoordblad

OPGAVE 1

*Bij deze opgave hoort een antwoordblad.*

Een buffer is een oplossing met een zuur/basekoppel dat er voor zorgt dat de pH van de oplossing bij toevoegen van kleine hoeveelheden zuur of base aan die oplossing nauwelijks verandert. De kwaliteit van een bepaalde bufferoplossing kan worden uitgedrukt in de buffercapaciteit .

 = 

6  Leg met behulp van de formule voor de buffercapaciteit uit of  in het geval van een goede buffer groot of klein moet zijn en vermeld de eenheid van  in het diagram op het antwoordblad.

Men kan een buffer bereiden door zoutzuur toe te voegen aan ammonia.

4  Leg onder meer met behulp van een reactievergelijking uit dat je op deze manier een buffer kunt maken.

In het diagram op het antwoordblad is op de x-as het aantal ml zoutzuur uitgezet, dat aan ammonia wordt toegevoegd, waarin 2,03 mmol ammoniak aanwezig is. Op de y‑as staat de buffercapaciteit  van het mengsel.

In een bepaald mengsel zit 5,0 ml zoutzuur verwerkt. Bij het voorzichtig indampen van dit mengsel blijft een vaste stof over.

3  Geef de formule en de hoeveelheid in mmol van deze vaste stof.

3  Bepaal met behulp van de grafiek en de definitie van  hoeveel mmol KOH aan dit mengsel moet worden toegevoegd om een pH-verandering van 0,05 te bewerkstelligen.

4  Leg uit of het mogelijk is met deze ammonia/zoutzuurmengsels een goede buffer met pH = 4,5 te maken.

OPGAVE 2

*Bij deze opgave hoort een antwoordblad.*

Bij de letters **A**, **B**, **D**, **E**, **F**, **G**, **J**, **K** en **L** in het schema op het antwoordblad horen stoffen.

9  Vul de tabel op het antwoordblad in. Let goed op de toestandsaanduidingen in het schema.

OPGAVE 3

Het linker bekerglas van de hiernaast getekende opstelling is gevuld met een oplossing van broom en kaliumbromide, het rechter bekerglas met water. Het verbindingsstuk is gevuld met een elektrolyt en zo gemaakt dat er geen vloeistof van het ene bekerglas naar het andere kan stromen. In ieder bekerglas bevindt zich een koolstofstaaf, aangeduid met A en B. Een leerling moet met deze opstelling een elektrische cel maken door in het water een stof op te lossen. Hij heeft de keuze uit de stoffen kaliumchloride en kaliumjodide.

4  Leg uit welke van deze stoffen de leerling in het water moet oplossen.

Hij verbindt vervolgens de beide koolstofstaven van deze elektrische cel door een geleidende draad.

3  Leg uit of de elektronen door deze draad van A naar B stromen of omgekeerd.

Na enige tijd is de elektrische cel uitgeput. De vloeistof in het linker bekerglas is echter nog duidelijk bruin gekleurd.

4  Geef de verklaring voor het uitgeput zijn van deze cel.

Het is mogelijk de cel weer op te laden door de beide koolstofstaven aan te sluiten op de polen van een spanningsbron.

3  Leg uit welke koolstofstaaf, A of B, op de positieve pool van de spanningsbron moet worden aangesloten.

OPGAVE 4

In basisch milieu kunnen twee aldehydemoleculen met elkaar reageren tot een aldol. Een aldol is een verbinding die zowel een aldehyde als een alcohol is. Bij deze reactie wordt een nieuwe binding gevormd tussen het koolstofatoom van de aldehydegroep in het ene molecuul en het koolstofatoom naast dat van de aldehydegroep (een -koolstofatoom) in het andere molecuul.

Twee moleculen propanal vormen zo 3‑hydroxy‑2‑methylpentanal (het koolstofatoom van de aldehydegroep is nummer 1).

4  Geef de structuurformule van 3‑hydroxy‑2‑methylpentanal.

Twee moleculen ethanal reageren tot een aldol met de volgende structuurformule.



3  Geef de systematische naam van het zo gevormde aldol.

Bij verhitting vindt in het aldol van vraag 8 eliminatie van water (dehydratatie) plaats. Hierbij wordt een onverzadigd aldehyde gevormd.

5  Geef de structuurformules van alle isomeren die bij deze dehydratatie kunnen ontstaan.

In een mengsel van ethanal en propanal kunnen vier verschillende aldolen gevormd worden.

4  Hoeveel verschillende aldolen kunnen gevormd worden in een mengsel van methanal en butanal? Licht je antwoord toe.

OPGAVE 5

Vele metaaloxiden zijn niet-stoechiometrische verbindingen, ook wel bertholliden genoemd. Een voorbeeld is nikkel(II)oxide. Dit kan weergegeven worden met de formule NixO, waarin 0 < x < 1. De afwijking van de ideale samenstelling NiO wordt veroorzaakt door defecten in de kristalstructuur. Enkele roosterplaatsen die normaal door Ni2+ bezet moeten worden, zijn dan leeg. Elektroneutraliteit wordt in dat geval verkregen door middel van enkele nikkelionen met lading 3+.

Een analyse van een monster nikkeloxide met onbekende samenstelling vindt als volgt plaats:

Het monster wordt opgelost in 50 cm3 kokend zoutzuur met een concentratie van 0,2 molL−1. Nikkel(III) oxideert dan chloride tot chloorgas.

) Het ontstane gas wordt geleid in 50 cm3 kaliumjodide-oplossing. Chloor en jodide reageren dan tot chloride en jood. Het gevormde jood wordt getitreerd met een oplossing van natriumthiosulfaat, Na2S2O3. Hierbij wordt jodide en tetrathionaat, S4O62− gevormd. Voor deze titratie is 9,95 cm3 thiosulfaatoplossing nodig met een concentratie van 0,0200 molL−1.

) Aan de ontstane oplossing van nikkeloxide in zoutzuur wordt, nadat het chloorgas is ontweken, een overmaat ammonia toegevoegd en de oplossing wordt verdund tot 100,0 cm3. Hoeveelheden van 20,00 cm3 van deze verdunde oplossing worden getitreerd met 0,01000 M EDTA-oplossing. Gemiddeld is 47,8 cm3 van de EDTA-oplossing nodig. Bij deze titratie ontstaat een complex ion van nikkel(II) met EDTA in de molverhouding 1:1.

7  Geef de reactievergelijking van de reactie tussen:

) nikkel(III) en chloride

) chloor en jodide

) jood en thiosulfaat

3  Bereken hoeveel mmol Ni3+ het monster bevatte.

De formule van het nikkeloxide kan geschreven worden als NixO of als Ni(II)yNi(III)zO.

5  Bereken x in de formule NixO

2  Bereken y en z in de formule Ni(II)yNi(III)zO

3  Welke fractie van de roosterplaatsen met nikkelionen is leeg in het onderzochte monster nikkeloxide, uitgaande van nikkel(II)oxide met een perfecte kristalstructuur?

OPGAVE 6

Moleculen met een hydrofiel (waterminnend) gedeelte en een hydrofoob (watervrezend) gedeelte noemt men amfifiel. Zulke moleculen vormen in waterige oplossingen micellen, bolvormige aggregaten (klompjes) waarbij de hydrofobe gedeelten naar binnen gekeerd zijn om contact met water te vermijden. Micellen beginnen zich te vormen als de concentratie een bepaalde waarde bereikt die karakteristiek is voor elk amfifiel, de kritische micelvormingsconcentratie k.m.c. Bij concentraties lager dan deze k.m.c. is het amfifiel alleen aanwezig in de vorm van afzonderlijke moleculen (monomeren). Wanneer de concentratie van het amfifiel groter wordt dan de k.m.c. worden micellen gevormd uit het extra toegevoegde amfifiel. De concentratie van het monomeer is dan gelijk aan de k.m.c. ongeacht de totale hoeveelheid toegevoegd amfifiel.

Met behulp van een heel gevoelige calorimeter worden thermodynamische gegevens voor de micelvorming van een amfifiel C12E5 bepaald. De formule van het amfifiel C12E5 is: C12H25‑(O‑CH2‑CH2)5‑OH

Van een voorraadoplossing van C12E5 met een concentratie van 0,500 mol L−1 wordt  
8,0**⋅**10−3 cm3 toegevoegd aan 100,0 cm3 water in een calorimeter. De temperatuurstijging is dan 1,25**⋅**10−4 K. Je mag aannemen dat alle vrijgekomen warmte is ontstaan uit de dissociatie van de micellen die in de voorraadoplossing aanwezig zijn. De hoeveelheid monomeer in de voorraadoplossing is verwaarloosbaar omdat de concentratie ervan ver boven de k.m.c. is. De concentratie C12E5 in de calorimeter ligt na toevoeging onder de k.m.c. De warmtecapaciteit van de calorimeter met het water is 452 J K−1. De temperatuur in de meter is 298 K.

2  Bereken de hoeveelheid vrijgekomen warmte na toevoeging.

2  Bereken het aantal mol C12E5 dat overgaat van micelvorm naar monomeer.

2  Bereken de enthalpieverandering, *H*E als 1 mol C12E5 overgaat van de micelvorm naar de monomeervorm.

2  Is deze enthalpieverandering positief of negatief? Verklaar je antwoord.

Een volgende toevoeging van 8,0**⋅**10−3 cm3 van de voorraadoplossing geeft een temperatuurstijging met 0,74**⋅**10−4 K. Een derde toevoeging van 8,0**⋅**10−3 cm3 geeft geen verdere temperatuurstijging meer.

3  Bereken hoeveel mol C12E5 overgaat van de micelvorm in de monomeervorm bij de tweede toevoeging.

3  Bereken de kritische micelvormingsconcentratie k.m.c. voor C12E5.

Het evenwicht tussen beide vormen van C12E5 wordt gegeven door:

C12E5(monomeer)  C12E5(micel)

De micellen mogen opgevat worden als een afzonderlijke fase met een constante samenstelling. Hierdoor staat [C12E5(micel)] niet in de evenwichtsvoorwaarde. Deze concentratie is al opgenomen in *K*. De evenwichtsvoorwaarde luidt:

*K* = 

3  Bereken met behulp van BINAS, 36 **C** de verandering van de gibbsenergie bij standaardomstandigheden, *G*E als 1 mol monomeer C12E5 overgaat in de micelvorm.

2  Bereken met behulp van BINAS, 36 **C** en de in vraag 22 en 26 berekende waarden de entropieverandering onder standaardomstandigheden, *S*E als 1 mol monomeer C12E5 overgaat in de micelvorm.

Uit een juist antwoord op vraag 27 moet blijken dat de entropieverandering *S*o van de micelvorming positief is.

2  Geef aan de hand van een beschrijving van de micelvorming een verklaring voor het positief zijn van deze entropieverandering.

**EINDE VOORRONDE**

**antwoordblad bij voorronde NCO 1996**

**NAAM:**

**diagran bij opgave 1**



**schema bij opgave 2**



**tabel bij opgave 2**

|  |  |
| --- | --- |
| letter | formule van de stof |
| **A + B**  **D**  **E**  **F + G**  **J**  **K + L** |  |

## Antwoordmodel

De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 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

 maximumscore 6 punten

* Een goede buffer zal bij een niet al te grote hoeveelheid toegevoegd KOH nauwelijks een pH-verandering te zien geven. 2
* In de formule van de buffercapaciteit zal de noemer klein zijn bij een tamelijk grote teller 1
*  moet dus groot zijn 1
* De eenheid (zie antwoordblad) is mmol (want pH heeft geen dimensie) 2

 maximumscore 4 punten

H3O+ + NH3 → H2O + NH4+

* juiste vergelijking 2
* notie dat base NH3 in overmaat aanwezig moet zijn 1
* Daarbij ontstaat een oplossing met een zwakke base en zijn geconjugeerd zuur: een bufferoplossing 1

 maximumscore 3 punten

* NH4Cl 1
* 5,0 ml 0,100 M zoutzuur – 0,50 mmol H3O+ 1
* (Er is overmaat ammonia) Er ontstaat dus 0,50 mmol NH4Cl 1

 maximumscore 3 punten

*  = 0,88 ± 0,02 2
* aantal mmol toegevoegd KOH = 0,88×0,05 = 0,044 ± 0,001 mmol 1

 maximumscore 4 punten

* De pH van een NH3/NH4+ buffer = 9,24 ± 1,00 2
* Bij lage pH (4,5) zou er nagenoeg geen base, NH3 meer aanwezig zijn om de invloed van zure toevoegingen tegen te gaan 2

of (indien berekening is gegeven):

* [H3O+] = 10−4,5 = 3,2**⋅**105 1
* verhouding [NH3]/[NH4+] = 5,8**⋅**10−10 / 3,2**⋅**10−5 = 1,8**⋅**10−5 2
* het mengsel bevat te weinig base om de invloed van zure toevoegingen tegen te gaan òf deze verhouding ligt te ver van de ongeveer 1 : 1 die bij goede buffers aanwezig is 1

PGAVE 2

 **maximumscore 9 punten**

|  |  |
| --- | --- |
| **A + B**  **D**  **E**  **F + G**  **J**  **K + L** | H+ en Cl−  Na2CO3  H2  Zn2+ en Cl−  AgCl  Zn2+ en NO3− |

* elke juiste formule 1

*Eventueel vermelde toestandsaanduidingen en coëfficiënten dienen niet beoordeeld te worden.*

OPGAVE 3

 maximumscore 4 punten

* (beide zouten kunnen niet met kaliumbromide reageren,) de te kiezen stof moet (dus) met broom reageren 1
* Br2 is een oxidator (redoxkoppel Br−/Br2 met *V*o = 1,09) 1
* I− (redoxkoppel I−/I2 met *V*o is 0,53 V) is betere reductor dan Br− of Cl- is een slechtere reductor dan Br- 1
* hij moet dus kaliumjodide oplossen 1

 maximumscore 3 punten

* I− levert elektronen en/of Br2 neemt elektronen op 2
* elektronenstroom gaat dus van B naar A 1

 maximumscore 4 punten

* als de stroomlevering stopt, is de reactie afgelopen, dus één der reactanten moet op zijn 2
* (vloeistof in linker bekerglas is nog gekleurd,) er is dus nog broom over 1
* jodide in rechter bekerglas is op 1

*Een antwoord in de zin van: een evenwicht stelt zich in, maximaal* 2

 maximumscore 3 punten

* er moet dan weer jodide gemaakt worden 1
* in rechter halfcel I2 + 2 e− → 2 I− 1
* (B moet met de negatieve,) A met de positieve pool verbonden worden 1

of

* stroomrichting moet omgekeerd worden 1
* de elektronen moeten van A naar B 1
* A moet dus met de positieve pool verbonden worden 1

OPGAVE 4

11 maximumscore 4 punten

 of H5C2CH(OH)CH(CH3)CHO

* keten van 4 C-atomen 1
* methylgroep juist en op de juiste plaats 1
* hydroxide- en aldehydegroep juist en op de juiste plaats 1
* overige H-atomen juist 1

 maximumscore 3 punten

3‑hydroxybutanal

* juiste naam stam en achtervoegsel 1
* juiste naam voorvoegsel 1
* juiste nummering voorvoegsel 1

 maximumscore 5 punten



* indien drie juiste structuurformules zijn gegeven 5
* indien twee juiste structuurformules zijn gegeven 3
* indien één juiste structuurformule is gegeven 1

*per onjuiste of dubbele structuurformule één punt in mindering brengen met een maximum van twee*

 maximumscore 4 punten

Twee verschillende aldolen, want

* twee butanalmoleculen kunnen een aldolmolecuul geven 1
* een butanalmolecuul kan maar op één manier met een
* methanalmolecuul reageren 2
* twee methanalmoleculen kunnen niet samen een aldolmolecuul geven 1

of

* butanal heeft een -koolstofatoom, maar methanal heeft dat niet 1
* dus twee butanalmoleculen kunnen een aldolmolecuul geven, maar twee methanalmoleculen niet 1
* een butanalmolecuul kan maar op één manier met een methanalmolecuul reageren 2

OPGAVE 5

 maximumscore 7 punten

) 2 Ni3+ + 2 Cl− → 2 Ni2+ + Cl2

* Ni3+ links en Ni2+ rechts 1
* juiste vermelding andere deeltjes links en rechts 1
* juiste coëfficiënten 1

) Cl2 + 2 I− → 2 Cl− + I2

* juiste deeltjes 1
* juiste coëfficiënten 1

) 2 S2O32− + I2 → S4O62− + 2 I−

* juiste deeltjes 1
* juiste coëfficiënten 1

 maximumscore 3 punten

* 9,95 cm3 × 0,0200 molL−1 = 0,199 mmol S2O32− 2
* 0,199 mmol S2O32− – 0,199 mmol Ni3+ 1

 maximumscore 5 punten

* 47,8 cm3 × 0,01000 molL−1 = 0,478 mmol EDTA 1
* –  ⇒ totale hoeveelheid Ni = 2,39 mmol 1

totaal Ni: 2,39 mmol

Ni3+: 0,199 mmol

─────────────────────── −

* Ni2+: 2,19 mmol 1
* totaal O2− = 1,5**⋅**0,199 (Ni3+) + 2,19 (Ni2+) = 2,49 mmol O2− 1
*  1

of, in plaats van laatste twee stippen

* berekening Ni‘tekort’: (voor elk ontbrekend Ni-ion compenseren twee Ni3+ ionen:) 0,199 : 2 = 0,0995 1
* berekening x: 2,39 : (2,39 + 0,0995) = 0,960 1

 maximumscore 2 punten

*  1
* 1



 maximumscore 3 punten

* Perfecte structuur: Ni2+ : O2− = 1 : 1 1
* Nu: 0,960 : 1 1
* Fractie leeg is 0,04 1

OPGAVE 6

 maximumscore 2 punten

1,25**⋅**10−4 K × 452  = 5,65**⋅**10−2 J

* temperatuurverschil **⋅** warmtecapaciteit 1
* juiste berekening en eenheid 1

 maximumscore 2 punten

8,0**⋅**10−3 cm3 × 0,500  = 4,00**⋅**10−3 mmol C12E5

 maximumscore 2 punten

*H*E = 

Het al dan niet vermeld zijn van een negatief teken bij de uitkomst dient hier niet beoordeeld te worden.

 maximumscore 2 punten

De enthalpieverandering is negatief, omdat bij het proces warmte (energie) is vrijgekomen.

 maximumscore 3 punten

 2,37**⋅**10−3 mmol

 maximumscore 3 punten

k.m.c. = 

 maximumscore 3 punten

* *K* =  = 1,57**⋅**104 1
* *G*E = -*RT* ln *K*c = -8,31 × 298 ln 1,57**⋅**104 = -23,9  2

 maximumscore 2 punten

*H*E = 14,1 

* *S*E =  1
*  1

 maximumscore 2 punten

De volgende verklaring is juist:

* rond de hydrofobe staart van C12E5 (monomeer) treedt verstarring op van de watermantel, een toestand met lage entropie 1
* bij de vorming van micellen wordt het contactoppervlak van C12E5 met water veel kleiner. Hierdoor neemt de verstarring in de watermantel af (dus de entropie neemt dus toe) 1

Elke andere aannemelijke verklaring voor de toename van de entropie bij micelvorming mag worden goed gerekend.