

## 12<sup>e</sup> Internationale Chemieolympiade, Linz 1980, Oostenrijk

### theorie

### Opgave 1 Fotodissociatie van chloor

De dissociatie van moleculair chloor is een endotherm proces,  $\Delta H = 343,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Licht kan voor dissociatie zorgen.

- Bij welke golflengte kan men een dissociërend effect van licht verwachten?
- Kan dit effect ook verkregen worden met licht waarvan de golflengte kortere of langer is dan de berekende kritische golflengte?
- Hoe groot is de energie van het foton met de kritische golflengte?

Als licht dat dissociatie van chloor kan bewerkstelligen invalt op een mengsel van chloor en waterstof, wordt er waterstofchloride gevormd. Het mengsel wordt bestraald met een kwiklamp (UV);  $\lambda = 253,6 \text{ nm}$ ). De lamp heeft een vermogen van 10 watt. Door het gasmengsel wordt (in een vat van 10 liter) een hoeveelheid van 2 % van de toegevoerde energie geabsorbeerd. Gedurende 2,5 seconde straling wordt 65 mmol HCl gevormd.

- Hoe groot is de kwantumopbrengst (het aantal moleculen van het product per geabsorbeerd foton)?
- Hoe kun je de verkregen waarde (kwalitatief) interpreteren? Beschrijf het reactiemechanisme.

### Opgave 2 Watergasevenwicht

De homogene gasreactie  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  wordt de watergasreactie genoemd.

- Bereken m.b.v. de reactie-enthalpie  $\Delta H_{1000}^{\circ} = 35040 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  en de reactie-entropie  $\Delta S_{1000}^{\circ} = 32,11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  de gibbsenergie  $\Delta G_{1000}^{\circ}$  voor de watergasreactie bij 1000 K.
- Bereken de waarde van de evenwichtsconstante  $K_p$  van de watergasreactie bij 1000 K.
- Bereken de waarden van de evenwichtsconstanten  $K_x$  en  $K_c$  ( $x$  = molfractie;  $c$  = concentratie in  $\text{mol L}^{-1}$ ) bij dezelfde temperatuur (opmerking: het gas gedraagt zich ideaal).

Een gasmengsel met 35 vol%  $\text{H}_2$ , 45 vol% CO en 20 vol%  $\text{H}_2\text{O}$  damp wordt verhit tot 1000 K.

- Bereken de samenstelling van het gasmengsel bij evenwicht.

Met behulp van de waarde van de reactie-enthalpie  $\Delta H_{1000}^{\circ}$  en de waarden van de molaire warmte  $C_p^{\circ}$  (geldig in het temperatuurgebied van 100 K tot 1400 K) kun je de reactie-enthalpie  $\Delta H_{1400}^{\circ}$  bij 1400 K berekenen.

$$\text{Er geldt dat } \int_a^b (c_1 + c_2 x) dx = c_1 (b - a) + 0,5 c_2 (b^2 - a^2)$$

$$\Delta H_{1000}^{\circ} = 35040 \text{ J}$$

$$C_p^{\circ}(\text{CO}_2) = 42,31 + 10,09 \cdot 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p^{\circ}(\text{H}_2) = 27,40 + 3,20 \cdot 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p^{\circ}(\text{CO}) = 28,34 + 4,14 \cdot 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 30,09 + 10,67 \cdot 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Bereken m.b.v. de waarde van de reactie-enthalpie  $\Delta H_{1000}^{\circ}$  en de waarden van de molaire warmte  $C_p^{\circ}$  (geldig in het temperatuurgebied van 100 K tot 1400 K) de reactie-enthalpie  $\Delta H_{1400}^{\circ}$  bij 1400 K.

Wat kun je nu op grond van je bevindingen met betrekking tot  $\Delta H^{\circ}$  zeggen over de verschuiving van het watergasevenwicht met toenemende temperatuur?

### Opgave 3 Chemie van ionen, stoichiometrie, redoxreacties

Een witte, kristallijne vaste stof geeft de volgende reacties.

- De vlam van een bunsenbrander vertoont een intens gele kleur
- Een oplossing in water is neutraal; druppelsgewijs toevoegen van zwaveligzuur (een  $\text{SO}_2$ -oplossing) geeft een diep bruine oplossing die ontkleurt in aanwezigheid van een overmaat zwaveligzuur.
- Bij toevoegen van  $\text{AgNO}_3$ -oplossing aan de ontkleurde oplossing van 2. en na aanzuren met  $\text{HNO}_3$ , ontstaat een geel neerslag dat na toevoegen van  $\text{NH}_3$  onoplosbaar is, maar dat makkelijk opgelost kan worden door toevoegen van  $\text{CN}^-$  of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

4. Als men een oplossing in water van de vaste stof behandelt met KI en verdund zwavelzuur, ontstaat een diepbruine oplossing die door toevoegen van zwaveligzuur of van Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oplossing ontkleurt.
  5. 0,100 g van de vaste stof wordt opgelost in water en er wordt 0,5 g KI en een paar mL verdund zwavelzuur aan toegevoegd. De gevormde diepbruine oplossing wordt getitreerd met 0,1000 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oplossing tot de oplossing volledig ontkleurd is. Het verbruik is 37,40 mL.
- f. Welke elementen bevat de vaste stof?
  - g. Welke verbindingen blijken op grond van reacties 1. en 4. aanwezig te zijn? Bereken hun molecuulmassa's.
  - h. Geef de ionenvergelijkingen van reacties 2. en 4. voor de gegeven verbindingen.
  - i. Ga op grond van reactie 5. na welke verbinding aanwezig is.

## Opgave 4 Organische chemie, stereochemie

Carbonzuur **A** met een brutoformule C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> geeft twee geometrische isomeren, *cis-A'* en *trans-A''*.

Hydrogenering met Pt/H<sub>2</sub> geeft bij beide stereo-isomeren hetzelfde racemische carbonzuur **B**. **B** kan gescheiden worden in de enantiomeren (+)-**B** en (-)-**B**.

**A'** en **A''** reageren snel met een mol broom in CCl<sub>4</sub> in het donker bij 20 °C tot **B**.

- a. Geef de structuurformules van **A** en **B**.
- b. Geef de ruimtelijke formules van **A'** en **A''**, de Fischerprojectieformules van de enantiomeren van **B** (laat (+) en (-)-tekens buiten beschouwing).
- c. Hoeveel stereo-isomeren **C** worden er tegelijkertijd gevormd bij reactie van **A'** of **A''** met broom?
- d. Geef in het kort uitleg bij dit antwoord.
- e. Geef de Fischerprojecties en een Newmanprojectie (conformatie) van alle stereo-isomeren **C**. Geef de paren enantiomeren en diastereomeren aan.

## Opgave 5 Anorganische Chemie

Bij alkalische hydrolyse (294 K en 97400 Pa) van 20 mg deels gemethyleerd disilaan Si<sub>2</sub>H<sub>6-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> ontstaat 27,8 mL waterstof.

- a. Waarom reageert de Si-Si-binding van disilaan bij hydrolyse?
- b. Waarom reageren de Si-H-bindingen van disilaan bij hydrolyse?
- c. Bereken de substitutiegraad *x* van het gemethyleerde disilaan.
- d. Geef de volledige reactievergelijking van de hydrolyse.
- e. Hoeveel isomeren kan de berekende verbinding vormen? Geef van elk isomeer de structuurformule.

## Opgave 6 Organische chemie, syntheses

Benzaldehyd en malonzuur reageren in pyridine bij 80 °C. Hierbij ontstaan onder meer CO<sub>2</sub> en verbinding **A** met een opbrengst van ongeveer 80 % van de theoretische waarde.

Katalytische hydrogenering van 1,48 g **A** op platina bij kamertemperatuur en normale druk levert **B**. Daarbij wordt 0,25 liter waterstof verbruikt.

Bij reactie van **B** met een polyfosforzuur (Friedel-Crafts omstandigheden) wordt verbinding **C** geïsoleerd samen met twee zure, isomere nevenproducten. Deze nevenproducten **Da** en **Db** kunnen in grotere hoeveelheden gevormd worden bij een hoge concentratie van **B** in het reactiemedium en kunnen onderdrukt worden bij verdunnen.

Elementanalyse van **C** geeft 81,8 % koolstof en 6,1 % waterstof; de overeenkomstige waarden voor **Da** en **Db**, identiek binnen de experimentele fout, zijn 76,6 % en 6,4 %.

Voor neutralisatie van een hoeveelheid van 2,82 g **Da**, evenals **Db**, is ongeveer 100 mL 0,1 M kaliumhydroxide nodig.

**C** kan gezuiverd worden door destillatie (kp. 243–245 °C bij *p*<sub>o</sub>) en heeft dan een smeltpunt van 40 °C; de dichtheid is 1,09 g cm<sup>-3</sup>. Massaspectrometrie levert een molecuulmassa van 132 op.

Gebruik de gegeven informatie om de volgende vraagstukken op te lossen.

- a. de structuurformule van **A**.
- b. de structuurformule van **B**.
- c. de structuurformule van **C**.
- d. de structuurformules van **Da** en **Db**.
- e. Geef een alternatieve syntheroute voor **A**, waarbij je de simpelste uitgangsstoffen gebruikt en waarbij minstens een C-C-binding gevormd wordt.
- f. Geef een alternatieve syntheroute voor **B**, waarbij je de simpelste uitgangsstoffen gebruikt en waarbij minstens een C-C-binding gevormd wordt.

- g. Geef structuurformules voor de producten van de volgende reacties.
- h.  $C + \text{hydroxylamine (met zure katalyse)} \rightarrow$
- i.  $C + \text{fenylmagnesiumbromide (C}_6\text{H}_5\text{MgBr)} \text{ en daarna opwerking onder zure omstandigheden} \rightarrow$
- a)  $C + \text{benzaldehyd} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+ \rightarrow$

## uitwerkingen theorie

### Opgave 1 Fotodissociatie van chloor

a.  $\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1}$ ; uit  $\Delta H = N_A \cdot h \cdot \nu_1$  volgt:

$$\lambda_1 = \frac{c \cdot N_A \cdot h}{\Delta H} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34}}{2 \times 436 \cdot 10^5} = 4,91 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 491 \text{ nm}$$

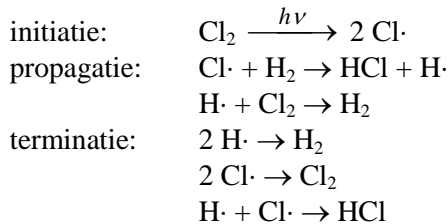
- b. Licht met korte golflengte is effectief. De fotonen hebben een grotere energie dan nodig, terwijl de fotonen van licht met langere golflengte te weinig energie hebben om dissociatie te bewerkstelligen.

c.  $E_1 = h \nu_1 = \frac{hc}{\lambda_1} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{4,91 \cdot 10^{-7}} = 4,03 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

- d. De kwantumopbrengst  $\Phi = \frac{\text{aantal gevormde HCl-moleculen}}{\text{aantal geadsorbeerde fotonen}}$

$$\Phi = \frac{\frac{n_{\text{HCl}} \cdot N_A}{E_{\text{tot}}}}{\frac{hc}{\lambda_2}} = \frac{\frac{6,5 \cdot 10^{-2} \times 6,02 \cdot 10^{23}}{0,2 \times 2,5}}{\frac{6,6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{2,536 \cdot 10^{-7}}} = 6,1 \cdot 10^4; \text{ de energie-instroom} = 10 \times 0,02 = 0,2 \text{ W}$$

- e. De waargenomen kwantumopbrengst is gebaseerd op een kettingmechanisme.



### Opgave 2 Watergasevenwicht

a.  $\Delta H_{1000}^\circ = 35040 \text{ J}$

$$\Delta S_{1000}^\circ = 32,11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{1000}^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 35040 - 1000 \times 32,11 = 2930 \text{ J}$$

b.  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$

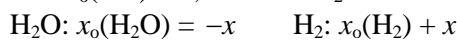
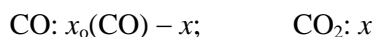
$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-2930}{8314} = -0,352418$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; K_p = 0,7030$$

- c. Omdat het aantal mol tijdens de reactie niet verandert, is de reactie onafhankelijk van concentratie en druk; er geldt:  $K_x = K_p = K_c$  (dimensieloos). Volumefractie en molfractie zijn bij een ideaal gas aan elkaar gelijk.

- d. De oorspronkelijke samenstelling van het gas:  $x_o(\text{CO}) = 0,45$ ,  $x_o(\text{H}_2) = 0,35$ ,  $x_o(\text{H}_2\text{O}) = 0,20$ ,  $x_o(\text{CO}_2) = 0,00$

Stel de molfractie gevormd  $\text{CO}_2$  bij evenwicht gelijk aan  $x$ , dan verkrijgt men de evenwichtsconcentraties uit:



$$K_p = \frac{x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2)} = \frac{(x_o(\text{CO}) - x) \cdot (x(\text{H}_2\text{O}) - x)}{x \cdot (x_o(\text{H}_2) + x)} = 0,703$$

$$(x_o(\text{CO}) - x)(x_o(\text{H}_2\text{O}) - x) = K(x_o(\text{H}_2) + x)x, \text{ waarin } K = K_x$$

$$x_o(\text{CO}) \cdot x_o(\text{H}_2\text{O}) - x(x_o(\text{H}_2\text{O}) + x_o(\text{CO})) + x^2 = K \cdot x \cdot x_o(\text{H}_2) + K \cdot x^2$$

$$x^2(1 - K) - x\{x_0(\text{H}_2\text{O}) + x_0(\text{CO}) + K \cdot x_0(\text{H}_2)\} + x_0(\text{CO}) \cdot x_0(\text{H}_2\text{O}) = 0$$

Bij substitutie van de numerieke waarden levert dit op

$$x^2(1 - 0,703) - x\{0,20 + 0,45 + 0,703 \cdot 0,35\} + 0,45 \cdot 0,20 = 0$$

$$0,297 x^2 - 0,89605x + 0,09 = 0$$

$$x^2 - 3,01703x + 0,303030 = 0$$

$$\text{(met abc-formule)} \quad x_{1,2} = 1,508515 \pm \sqrt{1,972588} \Rightarrow x = 0,104(027)$$

(Het plusteken leidt tot een oplossing zonder fysische betekenis)

$$x(\text{CO}) = 0,346, \quad x(\text{CO}_2) = 0,104$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 0,096 \quad x(\text{H}_2) = 0,454$$

$$e. \quad \Delta C_p^\circ = C_p^\circ(\text{CO}) + C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) - C_p^\circ(\text{CO}_2) - C_p^\circ(\text{H}_2) = -11,28 + 1,52 \cdot 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{1400}^\circ = \Delta H_{1000}^\circ + \int_{1000}^{1400} \Delta C_p^\circ dT = \Delta H_{1000}^\circ + \int_{1000}^{1400} (c_1 + c_2 T) dT$$

$$\Delta H_{1000}^\circ + c_1(1400 - 1000) + 0,5 c_2 (1,96 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^6) =$$

$$\Delta H_{1000}^\circ - 11,28 \cdot 400 + 1,52 \cdot 10^{-3} \times 4,8 \cdot 10^5 = 35040 - 4512 + 729,6 = 31257,6$$

$$\Delta H_{1400}^\circ = 31258 \text{ J}$$

Op grond van de Van 't Hoff reactie-isobaar

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

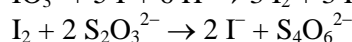
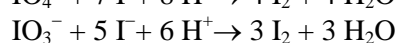
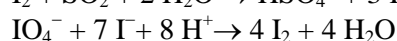
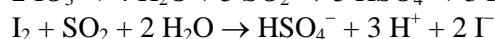
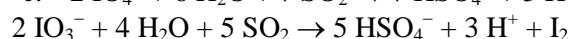
neemt  $\ln K_p$  toe met toenemende temperatuur bij een positieve (endotherme) reactiewarmte: d.w.z. het evenwicht verschuift bij toenemende temperatuur richting de reactieproducten CO en H<sub>2</sub>O

### Opgave 3 Chemie van ionen, stoichiometrie, redoxreacties

a. De oplossing moet Na en I bevatten: de gele vlamkleur van de bunsenbrander duidt op aanwezigheid van Na; een geel zilverzout dat slechts met een sterk complexerend agens, zoals CN<sup>-</sup> of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> moet AgI zijn.

b. reacties 1) en 4) wijzen op een Na-zout van een zuurstofhoudend zuur met jood: zowel SO<sub>2</sub> als I<sup>-</sup> worden geoxideerd, waarbij in het eerste geval I<sup>-</sup> gevormd wordt met als intermediair I<sub>2</sub> (of I<sub>3</sub><sup>-</sup>, bruine oplossing) en in het tweede geval I<sub>2</sub> (of I<sub>3</sub><sup>-</sup>). NaIO<sub>3</sub> en NaIO<sub>4</sub> komen in aanmerking omdat de oplossing neutraal is.

$$M(\text{NaIO}_3) = 197,90 \text{ g mol}^{-1} \text{ en } M(\text{NaIO}_4) = M(\text{NaIO}_3) + M(\text{O}) = 213,90 \text{ g mol}^{-1}$$



d. experiment; 0,1000 g verbinding  $\hat{=}$   $3,740 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$

1. hypothese: de verbinding is NaIO<sub>3</sub>

$$1 \text{ mol NaIO}_3 \hat{=} 197,90 \text{ g NaIO}_3 = 6 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$0,1000 \text{ g NaIO}_3 \hat{=} \frac{0,1000 \times 6}{197,90} = 3,032 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

De hypothese is onjuist

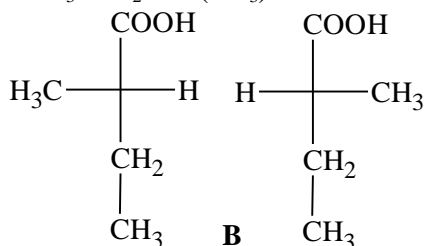
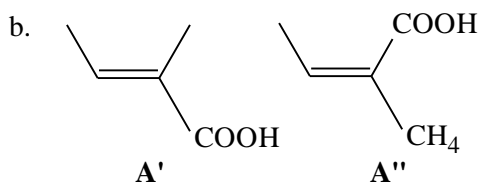
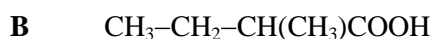
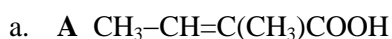
e. hypothese: de verbinding is NaIO<sub>4</sub>

$$1 \text{ mol NaIO}_4 \hat{=} 213,90 \text{ g NaIO}_4 = 8 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$0,1000 \text{ g NaIO}_3 \hat{=} \frac{0,1000 \times 8}{213,90} = 3,740 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

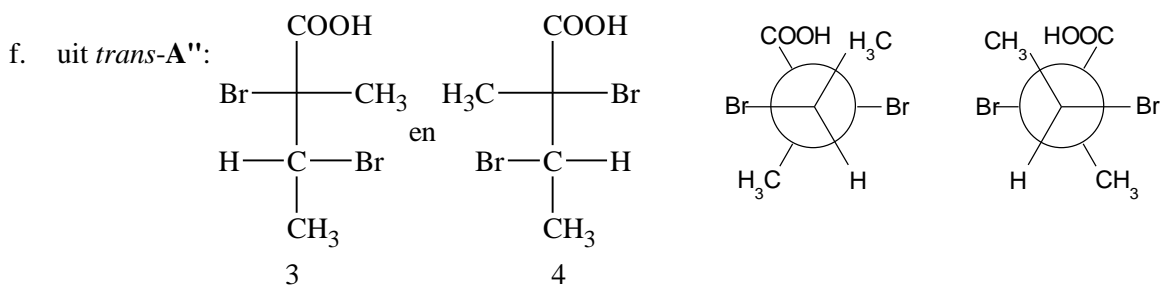
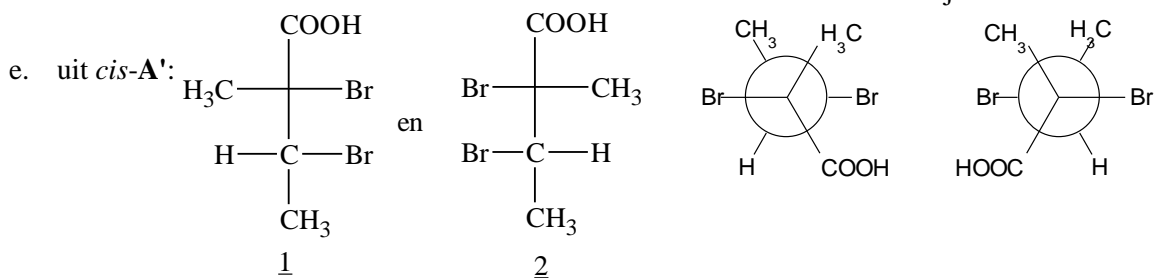
De verbinding is NaIO<sub>4</sub>

## Opgave 4 Organische chemie, stereochemie



c. Altijd twee (zie e): 1 tot 4

d. Additie van broom aan het alkeen geeft onder de gegeven omstandigheden *trans*. Bij additie worden twee (niet-identieke) asymmetrische C-atomen (chirale centra) gevormd, hetgeen bij elkaar  $2^2 = 4$  stereo-isomeren levert waarvan er telkens twee enantiomeer zijn.

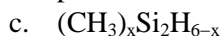


1 en 2 of 3 en 4 zijn enantiomeren. 1 t.o.v. 3 en 4 en 2 t.o.v. 3 en 4 zijn diastereomeren.

## Opgave 5 Anorganische Chemie

a. De Si-Si-binding is coördinatieonverzadigd en heeft dus de neiging met nucleofiele reagentia te reageren met verbreken van de binding.

b. Zoals bij alle verbindingen met negatief gepolariseerd waterstof reageert deze binding ook met protonen van water onder vorming van elementair waterstof.



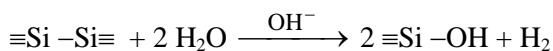
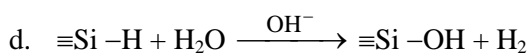
$$\text{molecuulmassa: } 2 \text{ Si} + (6-x)\text{H} + x \text{ CH}_3 = 56,172 + 1,008(6-x) + 15,035 x = 62,22 + 14,027 x$$

$$\text{gewicht monster: } 20 \text{ mg} = \frac{20}{62,22 + 14,027 x}$$

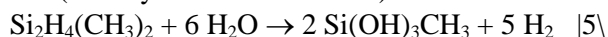
$$\text{gevormd waterstof: } n(\text{mmol}) = \frac{pV(\text{mL})}{RT} = \frac{0,974 \times 27,8}{0,08314 \times 294}$$

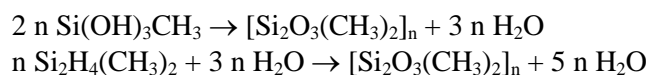
(SiH) (SiSi)

$$(6-x+1) \times \frac{20}{62,22 + 14,027 x} = \frac{0,974 \times 27,8}{0,08314 \times 294} \Rightarrow x = 1,9999, \text{ dus substitutiegraad} = 2$$

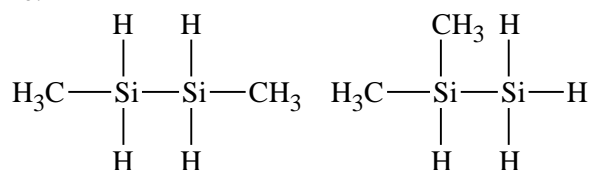


dus (voor symmetrisch isomeer):

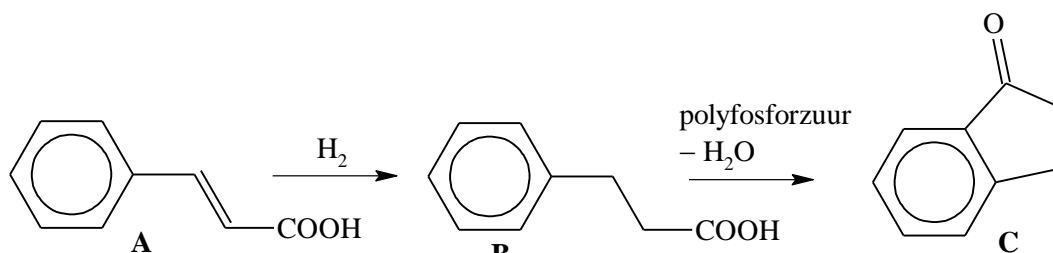




e. 2



## Opgave 6 Organische chemie, syntheses

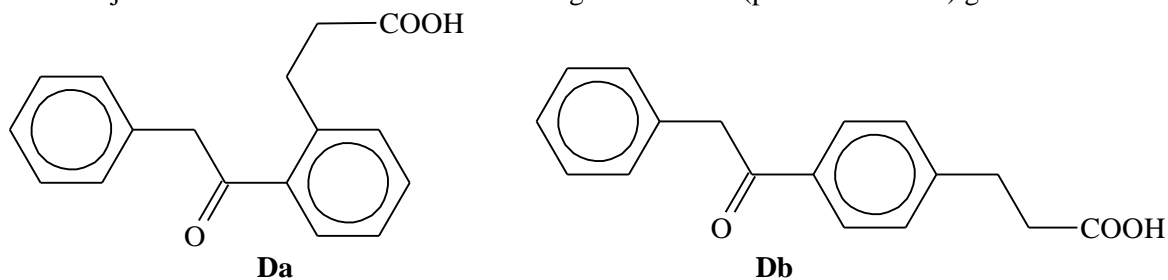


a. condensatie

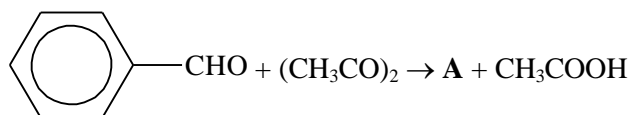
b. hydrogenering

c. intramoleculaire ringsluiting

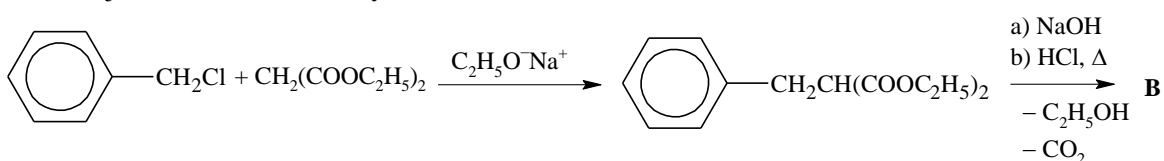
d. 4. Bij de additie aan **C** worden de verbindingen **Da** en **Db** (positie-isomeren) gevormd.



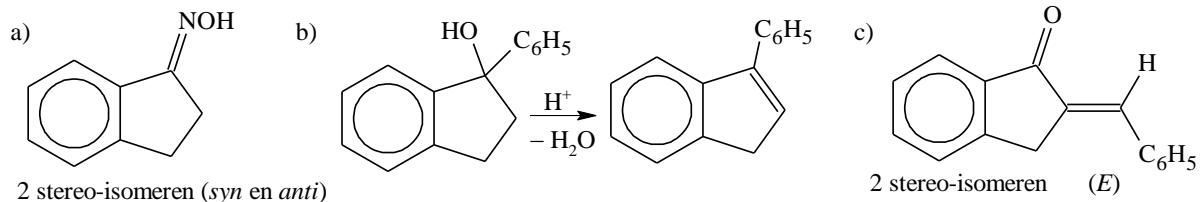
e. 5. bijv. Perkinreactie: behandeling van benzaldehyd met azijnzuuranhydride



f. 6. bijv. met de malonestersynthese



g. 7. reacties a) b) en c) zijn typerend voor een carbonylgroep







## Opgave 1 Kwalitatieve organische analyse

In 4 reageerbuizen zitten 4 verschillende, natuurlijk voorkomende, stoffen. Zoek hieruit 2 stoffen die basisbestanddelen zijn van diervoeders en voedsel voor de mens. Alleen deze twee dienen geïdentificeerd te worden. Geef de naam en structuurformule van die twee stoffen op basis van verbrandingsproefjes, oplosbaarheidproefjes, identificatie van de karakteristieke groepen en een smeltpuntbepaling.

Bij wijze van hulp het volgende.

- tabel met smeltpunten, een Thiele apparaat voor de smeltpuntbepaling, een oplosbaarheidsschema en de volgende reagentia:
- diethylether, NaHCO<sub>3</sub> (5 %), NaOH (2 M), HCl (2 M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> conc., ethanol, Tollens' reagens (een ammoniakale zilveroplossing), Fehlings oplossing I en II, fenyldiazine hydrochloride, β-naftol, NaNO<sub>2</sub> (vast), Ca(OH)<sub>2</sub> verz., FeCl<sub>3</sub> (5 %), ijs, 2,4-dinitrofenylhydrazine, ninhydrineoplossing (1 % alk.), Seliwanoffs reagens (resorcinol/HCl), floroglucine.

Gevraagd: een exacte beschrijving van de experimenten, reactievergelijkingen (of reactieschema's, als een vergelijking niet mogelijk is) van de reacties ter identificatie, de namen en structuurformules van de twee onderzochte stoffen.

### Aanhangsel 1

Bepaling van het smeltpunt met het Thieleapparaat.

Breng een fijn gepoederd monster in een capillair, dat aan een zijde verzegeld is, tot een hoogte van 2 – 4 mm. Dompel het capillair onder in het monster om het te vullen. Verwijder de stof aan de buitenkant nauwgezet en tik de stof in het capillair naar beneden. Breng dan het capillair in de opening zodat het capillair op hoogte zit van het kwikreservoir. Een geschikte hoogkokende siliconenolie wordt gebruikt voor warmteoverdracht.

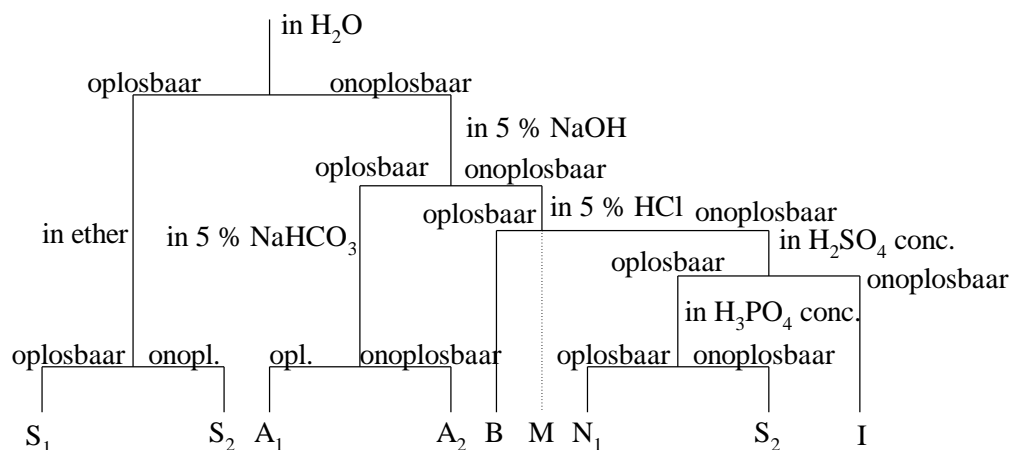
Bepaal eerst ongeveer het smeltbereik, voordat je het smeltpunt nauwkeurig bepaalt. Verwarm volgens de figuur met ongeveer 5 °C/min. Voor de exacte bepaling breng je een ander monster ongeveer 10 °C onder het gemeten smeltpuntbereik met ongeveer 5 °C/min. Verwarm dan langzaam met 1–2 °C/min tot de stof volledig gesmolten is. Het smeltpunt is de temperatuur waarbij de stof juist helder vloeibaar is.

### Aanhangsel 2

aldehyden	smpt	kkpt			
pentanal	–	103	acroleïne	–	52
benzaldehyd	–	179	furfurol	–	161
salicylaldehyd	–	196	<i>o</i> -chloorbenzaldehyd	11	214
<i>o</i> -nitrobenzaldehyd	44	–	<i>α</i> -naftaldehyd	34	–
<i>p</i> -dimethylaminobenzaldehyd	74	–	vanilline	81	–
alcoholen					
<i>tert</i> -butanol	25	82	1-propanol	–	97
<i>n</i> -pentanol	–	136	1,2-ethaandiol	–	197
cyclohexylalcohol	–	160	1,4-butaandiol	–	230
trifenylcarbinol	165	–	glycerol	–	290
aminen					
diethylamine	–	56	morfoline	–	130
cyclohexylamine	–	134	<i>α</i> -naftylamine	50	300
aniline	–	184	<i>p</i> -broomaniline	66	–
difenylamine	54	–	<i>m</i> -nitroaniline	114	–
<i>o</i> -fenyleendiamine	102	–	<i>p</i> -aminofenol	186 o	–
zuren					
palmitinezuur	63	–	<i>n</i> -valeriaanzuur (pentaanzuur)	–	186
stearinezuur	70	–	oliezuur	14	222
oxaalzuur(.2 H <sub>2</sub> O)	101	–	amandelzuur	118	–
acetylsalicylzuur	135	–	benzeencarbonzuur	122	–

ftaalzuur	203	–	malonzuur	135	–
anthranilzuur	146	–	S-naphtoic acid	185	–
glycine	232 o	–	p-hydroxybenzeencarbonzuur	215	–
halogeenderivaten					
1-broombutaan	–	100	1,4-dichloorbenzeen	53	–
joodcyclohexaan	–	179	p-broomtolueen	28	185
trichlooretheen	–	67	hexachloorbenzeen	230	
ketonen					
diethylketon	–	102	methyl isobutylketon	–	118
cyclohexanon	–	156	acetofenon	20	202
benzofenon	49	–	p-broomacetofenon	51	–
benzil	95	–	dl-kamfer	178	–
koolhydraten					
D-ribose	95 o	–	β-maltose	165	–
α-D-glucose	146 o	–	β-D-fructose	104	–
sacharose	180	–	α-lactose	223	–
koolwaterstoffen					
heptaan	–	99	2-penteen	–	36
cis-decaline	–	194	cyclohexeen	–	84
cumol	–	151	difenyl	70	–
anthraceen	216	–	styreen	–	146
mercaptanen-thiofenolen					
n-amylmercaptaan	–	126	p-thiokresol	–	200
thiofenol	–	169	p-broomthiofenol	74	–
fenolen					
p-kresol	36	200	o-nitrofenol	45	–
α-naftol	94	–	resorcinol	110	–
pyrocatechol	105	–	β-naftol	123	–
picrinezuur	122	–	floroglucine	218	–
zuurderivaten					
acetyl bromide	–	77	aceetamide	82	
butaanzuurchloride	–	102	N-methylaceetanilide	102	
4-nitrobenzylchloride	73	–	ureum	132	
ethylbutanoaat	–	121	natriummethanoaat	255	
diethylmalonaat	–	199	aluminiumacetaat	200–320 o	
cetylpalmitaat	54	–	bariumpropanoaat	ca. 300	

o achter getal geeft een ontledingspunt aan  
aanhangel 3  
oplosbaarheidschema



S <sub>1</sub>	stoffen met hogere vluchtigheid: Alle laagmoleculaire alcoholen, aldehyden, ketonen, zuren, aminen, nitrillen en zuurchloriden
S <sub>2</sub>	stoffen met lage vluchtigheid, vaak zonder ontleding te destilleren: polyolen, zouten, hydroxy-aldehyden en -ketonen, koolhydraten, amino- en hydroxyzuren
A <sub>1</sub>	stoffen met lage vluchtigheid: hogere moleculaire zuren, nitrofenolen
A <sub>2</sub>	stoffen met hoog kookpunt: fenolen, primaire en secundaire nitroverbindingen, sulfonamiden, zwakke zuren
B <sub>1</sub>	stoffen met hoge kookpunten, te destilleren met stoomdestillatie: basische verbindingen, aminen (met maximaal enkele arylgroepen), hydrazine
M	stoffen met lage vluchtigheid: neutrale verbindingen, tertiaire nitroverbindingen, nitroaniline, azo- en azoxyverbindingen, nitrito-, nitraat-, zwavelzure- en fosforzure esters.
N <sub>1</sub>	stoffen met kleine vluchtigheid: alcoholen, aldehyden, methylketonen en esters met minder dan 9 C-atomen, neutrale verbindingen, ethers, olefinen.
N <sub>2</sub>	stoffen met zeer lage vluchtigheid: alcoholen, aldehyden, ketonen, esters en thioalcoholen met meer dan 9 C-atomen, neutrale verbindingen, ethers, olefinen
I	stoffen met laag kookpunt: inerte verbindingen, koolwaterstoffen, halogeenalkanen.

aanhangsel 4

bereiding van de reagentia

Tollens reagens:

Meng 0,5 mL 2 M NaOH + 1 mL 0,1 M AgNO<sub>3</sub> in 2 M NH<sub>3</sub>

Fehlings oplossingen;

I: 1,73 g kristall. CuSO<sub>4</sub> in 25 mL H<sub>2</sub>O

II: 8,5 g Seignettezout + 2,5 g NaOH in 25 mL H<sub>2</sub>O

Seliwanoffs reagens:

125 mg resorcinol wordt opgelost in 250 mL verd. HCl (83 mL HCl conc. + 167 mL H<sub>2</sub>O); bereid slechts de noodzakelijke hoeveelheid.

fenylhydrazineoplossing

0,5 g fenylhydrazine-hydrochloride + 0,5 mL ijsazijn in 2 mL H<sub>2</sub>O schudden tot heldere oplossing.

2,4-dinitrofenylhydrazine-oplossing

Voeg aan 0,4 g 2,4-dinitrofenylhydrazine 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. toe en vervolgens onder roeren of schudden 3 mL H<sub>2</sub>O. Voeg aan de warme oplossing 10 mL 95 % ethanol toe.

### uitwerking

In de 4 reageerbuizen zat zuiver natriumchloride, D-fructose, palmitinezuur (hexadecaanzuur) en vanilline. D-fructose, bestanddeel van rietsuiker en palmitinezuur als bestanddeel van de meeste dierlijke en plantaardige vetten, moeten onderzocht worden.

a) fructose

smeltbereik: 102 – 105 °C

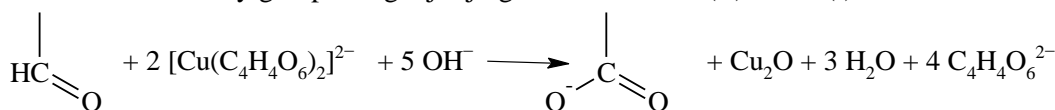
Verbrandingstest: Verkoolt bij verbranden met caramelgeur.

Oplosbaarheid: gemakkelijk oplosbaar in water, onoplosbaar in diethylether.

Identificatie van de karakteristieke groepen:

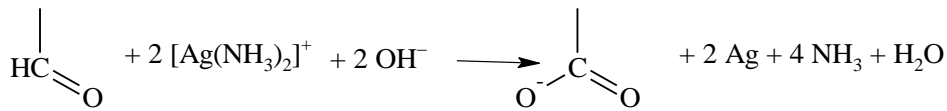
Aldehydgroep: 1. **met Fehlings reagens.**

Oxidatie tot carbonylgroep met gelijktijdig reductie van Cu(II) tot Cu(I)

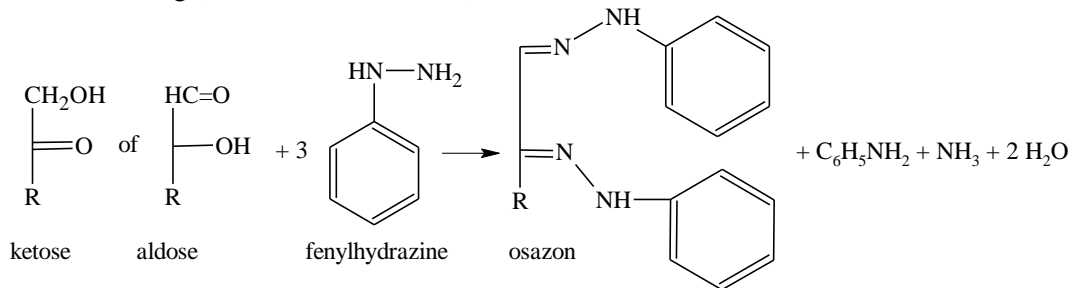


2. **met Tollens' reagens**

De oxidatie tot een carbonylgroep met gelijktijdige reductie van Ag(I) tot Ag.

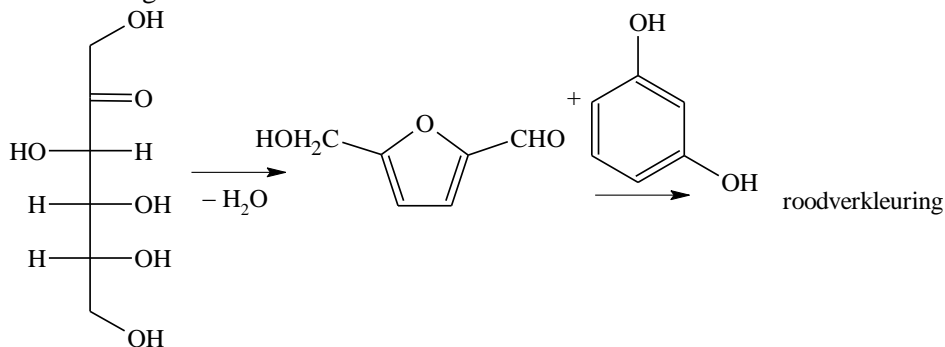


Osazonvorming (indicatie van monosacchariden)



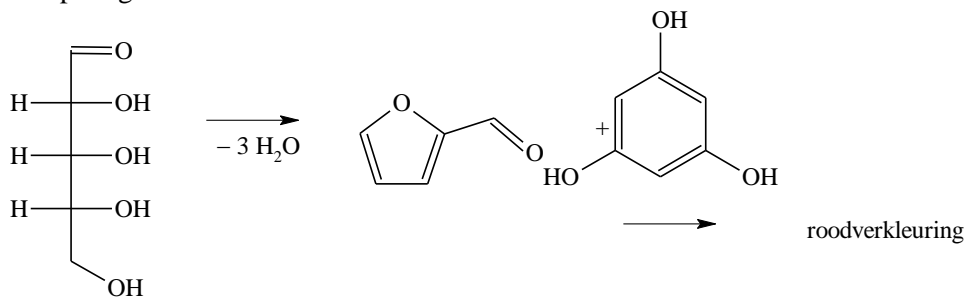
Test voor ketohexoses (Seliwanoff's reactie)

Ketohexoses vormen bij verhitten in zure oplossing 5-hydroxyfurfural dat met resorcinol condenseert tot een roodgekleurde stof.



Test voor pentoses (Tollens test)

Pentoses vormen daarentegen furfural in zure oplossing dat met floroglucine een roodgekleurd complex geeft.



Bovenstaande reacties, het oplosbaarheidsgedrag en het smeltbereik duiden op D-fructose, een bestanddeel van suikerriet. (Als je de configuratie geeft, gebruik dan een Fischerprojectie).

b) Palmitinezuur

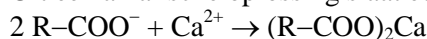
smeltbereik: 60 – 63 °C

verbrandingstest: brandt met gelig, licht rokende vlam.

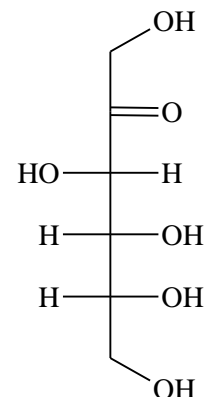
Oplosbaarheid: onoplosbaar in water, zeer goed oplosbaar in 2 M NaOH, minder goed in 5 % NaHCO<sub>3</sub>

Identificatie van de karakteristieke groepen:

Uit een alkalische oplossing slaat een kleurloze stof neer met Ca<sup>2+</sup>:



Op grond van ontvlambaarheid, een kleurloze stof bij neerslaan met Ca<sup>2+</sup> moet de stof een organisch zuur zijn. Het smeltbereik duidt op palmitinezuur = hexadecaanzuur, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-COOH.



## Opgave 2 Kwalitatieve anorganische analyse

In 10 preparatenflesjes zitten 10 verschillende monsters van zuiver metaal. Door te kijken naar de oplosbaarheid en door de volgende identificatie hoeven slechts de zes volgende elementen aangegeven te worden met hun monsternummer: calcium, ijzer, aluminium, zink, magnesium, tin.

Vermeld moet worden:

het symbool van het geïdentificeerde metaal en het bijbehorende nummer.

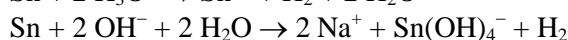
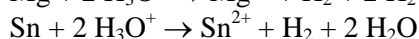
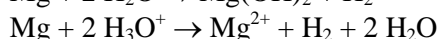
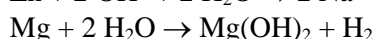
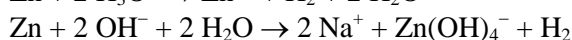
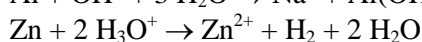
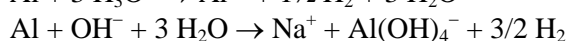
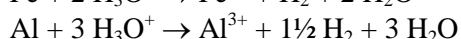
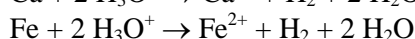
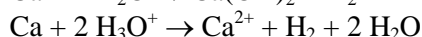
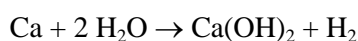
een reactievergelijking voor het oplossen van elk van de zes metalen

een eenduidig bewijs in woorden of een bewijs in de vorm van een reactievergelijking.

De volgende chemicaliën staan tot je beschikking:

HCl conc., HCl (2 M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 M), CH<sub>3</sub>COOH (2 M), NaOH (2 M), NH<sub>3</sub> (2 M), NH<sub>4</sub>SCN (0,2 M), CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> conc., 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,2 M), H<sub>2</sub>S (0,1 M), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,2 M), K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (0,2 M), morine (in CH<sub>3</sub>OH), chinalizarine (in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), urotropine (20 %), dithizon (in CCl<sub>4</sub>), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,2 M), demiwater.

Zie de lijst aan het eind.



Ca: wit neerslag met (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (in azijnzuur)

Fe: blauw met K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] of na oxidatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: blauw met K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], of rood met NH<sub>4</sub>SCN, of bruin neerslag met NaOH

Al: groene fluorescentie met morine (in verdund azijnzuur)

Zn: met H<sub>2</sub>S: wit neerslag (in azijnzuur) of met dithizon: roodverkleuring van de organische fase

Mg: met chinazilon: lichtblauwe vloeistof (alkalische oplossing)

Sn: met H<sub>2</sub>S: diepbruin neerslag (zwak zure oplossing) blauwe fluorescentie van de buitenkant van flesje gevuld met koud water ondergedompeld in een Sn<sup>2+</sup>-oplossing (aangezuurd met zoutzuur), in de vlam van een bunsenbrander ('licht test')

## Opgave 3 titrimetrische bepaling van kaliumperoxodisulfaat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

Principe

Een bepaalde overmaat Fe(II)-oplossing wordt toegevoegd aan het monster (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

De overmaat Fe(II)-wordt bepaald met een standaard KMnO<sub>4</sub>-oplossing.

Werkwijze

Bepaling van de concentratie van de Fe(II)-oplossing, [Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].

Breng in een erlenmeyer 25,0 mL Fe(II)-oplossing, 10 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ca. 3,7 mol L<sup>-1</sup>) en 10 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ca. 1 mol L<sup>-1</sup>) en titreer met de KMnO<sub>4</sub>-oplossing tot roze. De KMnO<sub>4</sub>-oplossing is exact 0,02 mol L<sup>-1</sup>. Twee titraties worden uitgevoerd en het verbruik van KMnO<sub>4</sub> genoteerd. Geef de gemiddelde waarde (= V<sub>1</sub>).

Bepaling van het peroxodisulfaat in het monster.

Het opgeloste monster in een maatkolf aanlengen tot 100 mL met demiwater en homogeniseren.

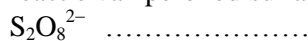
25,0 mL van deze oplossing wordt overgebracht in een erlenmeyer en gemengd met 10 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ca. 3,7 mol L<sup>-1</sup>), 10 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ca. 1 mol L<sup>-1</sup>) en 25,0 mL Fe(II)-oplossing. Laat het mengsel

5 minuten staan en titreer het met  $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$ -oplossing tot roze. Voer twee titraties uit en noteer het  $\text{KMnO}_4$ -verbruik. Geef de gemiddelde waarde (=  $V_2$ ).

Berekening en evaluatie

reactievergelijkingen. Geef de halfreacties met elektronenbalans en de totale reactievergelijking

reactie van peroxodisulfaat met Fe(II):



totaalreactie: .....

reactie van Fe(II) met permanganaat



totaalreactie: .....

De concentratie van de Fe(II)-oplossing

Geef het verbruik van de  $\text{KMnO}_4$ -oplossing (mL) voor 25,0 mL Fe(II)-oplossing (=  $V_1$ ); zie werkwijze 1.

bereken de concentratie Fe(II)-oplossing in  $\text{mol L}^{-1}$ .

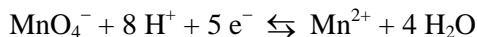
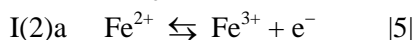
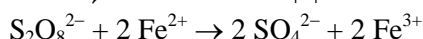
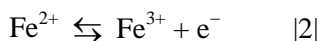
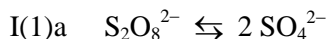
bepaling van  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Geef het verbruik van de  $\text{KMnO}_4$ -oplossing in de terugtitratie van de overmaat Fe(II)-oplossing in mL (=  $V_2$ ); zie werkwijze 2.

hoeveel mg  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ :  $270,33 \text{ g mol}^{-1}$

bereken de concentratie  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in de monsteroplossing in  $\text{mol L}^{-1}$ .

### uitwerking



II(1)  $V_1$  mL  $\text{KMnO}_4$  ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) / 25 mL Fe(II)

$$(2) \quad c(\text{Fe}) = \frac{V_1 \cdot 0,02 \cdot 5}{25} = \dots \text{ mol L}^{-1}$$

III(1)  $V_2$  mL  $\text{KMnO}_4$  ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) voor de terugtitratie

$$(2) \quad \alpha) \quad \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,02 \cdot 5}{1000} \cdot \frac{270,33}{2} = \dots \text{ mg K}_2\text{S}_2\text{O}_8$$

$$\beta) \quad \frac{25 \cdot c(\text{Fe}^{2+}) - V_2 \cdot 0,02 \cdot 5}{1000} \cdot \frac{270,33}{2} = \dots \text{ mg K}_2\text{S}_2\text{O}_8$$

$$(3) \quad \alpha) \quad \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,02 \cdot 5}{1000} \cdot \frac{40}{2} = \dots \text{ mol K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{L}$$

$$\beta) \quad \frac{25 \cdot c(\text{Fe}^{2+}) - V_2 \cdot 0,02 \cdot 5}{1000} \cdot \frac{40}{2} = \dots \text{ mol K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{L}$$