

Voorronde 1990

Opgaven

woensdag 7 februari

Opgave 1

8 punten

In een luchtdroger kan men lucht drogen: de lucht wordt watervrij gemaakt door adsorptie van de waterdamp in een bed met moleculaire zeef (= een synthetisch zeoliet dat bepaalde gassen selectief adsorbeert). Om de lucht uiteindelijk niet te droog te maken (de zeef houdt namelijk alle watermoleculen vast) wordt een gedeelte van de lucht langs het bed gevoerd (= bypass). De lucht bevat voor droging 0,030 mol H₂O per mol droge lucht. De eis die aan de lucht wordt gesteld is, dit gehalte te verminderen tot 0,010 mol H₂O per mol droge lucht.

- 1 Maak een stroomschema van deze luchtdroger. 2
- 2 Bereken de hoeveelheid water die verwijderd moet worden (in kmol h⁻¹), als de totale hoeveelheid te behandelen lucht 500 kmol h⁻¹ is (berekend op droge lucht). 2
- 3 Bereken de fractie van de lucht die door de bypass moet gaan. 2

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

- 4 Hoeveel uur duurt het totdat 900 kg moleculaire zeef verzadigd is aan water? 2

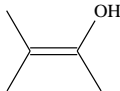
Opgave 2 9 punten

Een organische verbinding heeft de volgende samenstelling in massa%:

koolstof: 66,6 waterstof: 11,2 zuurstof: 22,2

1,000 g van deze verbinding heeft in dampvorm een volume van 444 cm³ bij 101 kPa en 112 °C.

- 5 Bepaal de molecuulformule van deze verbinding. 4
- 6 Teken 10 structuurisomeren (dus geen stereo-isomeren) met deze molecuulformule. (Géén

verbindingen met de groep , want die zijn niet stabiel). 5

Opgave 3 19 punten

Een meer in west-Zweden krijgt jaarlijks ongeveer 1,0·10⁷ m³ regenwater. De pH van het regenwater is 3,00 vanwege daarin opgelost ammoniumwaterstofsulfaat, NH₄HSO₄.

- 7 Bereken hoeveel ton ammoniumwaterstofsulfaat jaarlijks via het regenwater in het meer terecht komt.

$pK_2(\text{NH}_4^+) = 9,24$; $pK_2(\text{HSO}_4^-) = 1,92$ 7

Het meer werd in 1985 met kalk behandeld. Een jaar later leverde een wateranalyse het volgende resultaat:

deeltje	concentratie (mg dm ⁻³)	deeltje	concentratie (mg dm ⁻³)
Ca ²⁺	40	HCO ₃ ⁻	25
SO ₄ ²⁻	77	H ₂ CO ₃	14

- 8 Bereken de pH van het water in het meer op het tijdstip van de analyse. 6

Het volume van het meer is 8,0·10⁷ m³. Neem aan dat dit volume constant blijft ten gevolge van verdamping. Verwaarloos afname van de concentratie opgeloste stoffen als gevolg van uitstroom en afgifte van koolstofdioxide aan de lucht. Een harde wind zorgt voor een goede menging van regenwater met het water in het meer.

- 9 Hoe lang duurt, het voordat de verzuring van het meer zijn kritieke waarde, pH = 4,50 bereikt heeft?

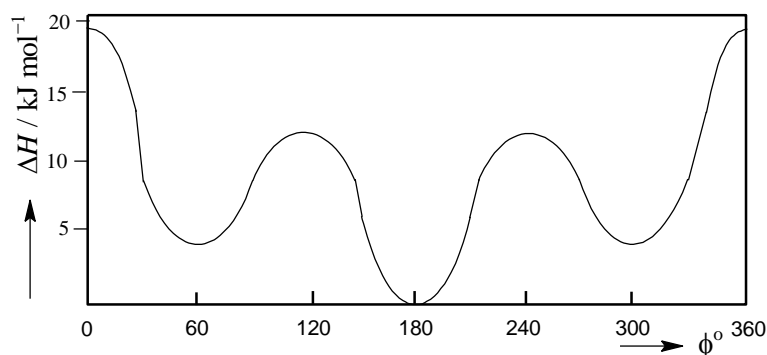
6

Opgave 4 10 punten

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



Door rotatie rond de C_2-C_3 -as gaan conformatie-isomeren in elkaar over. Hieronder vind je het bijbehorend enthalpiediagram.



Hierin is $\Delta H = H_w - H_s$. H_w is de enthalpie-inhoud van een willekeurig conformatie-isomeer en H_s is de enthalpie-inhoud van het meest stabiele conformatie-isomeer. ϕ is de hoek waarover gedraaid is ten opzichte van de begintoestand.

- 10 Neem de x-as (diagram) over en geef daarin op de juiste plaats, in Newmanprojectie, de conformatie-isomeren die corresponderen met de toppen en dalen en de bijbehorende draaiingshoek ϕ in $^\circ$.
- 11 Geef een verklaring voor de symmetrie van het diagram.
- 12 Schets het overeenkomstige enthalpiediagram voor ethaan.

3

3

4

Opgave 5 12 punten

Een oplossing bevat chloride en bromide. Men laat deze oplossing reageren met een overmaat zilvernitraatoplossing. De massa van het verkregen neerslag bedraagt na drogen 1,52 g. Vervolgens verhit men dit neerslag in een stroom van chloorgas tot constante massa. Het massaverlies bedraagt dan 0,087 g.

- 13 Bereken de massaverhouding van bromide en chloride in de oorspronkelijke oplossing.

12

Opgave 6 32 punten

Als gevolg van overbemesting stijgt de concentratie nitraat in het grondwater in de gebieden met veel bio-industrie onrustbarend snel. De grondwaterwinning voor drinkwater komt daardoor in moeilijkheden. Op verschillende locaties is de maximaal toelaatbare concentratie ($50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$) nagenoeg bereikt. Gelukkig is het niet overal zo ernstig. Het nitraatgehalte van drinkwater kan onder meer colorimetrisch bepaald worden. Daarvoor is het nodig nitraat kwantitatief om te zetten in een gekleurde verbinding. Hier volgen twee methodes.

- I. Nitraationen vormen in geconcentreerd zwavelzuur nitroniumionen, NO_2^+ . Een nitroniumion kan als elektrofiel deeltje een substitutiereactie geven met 2-hydroxybenzeencarbonzuur (salicylzuur). Hierbij wordt een nitroverbinding gevormd met de molecuulformule $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_5$, die in sterk basisch milieu ($\text{pH} > 10$) intensief geel gekleurd is.
- II. Nitraat kan gereduceerd worden tot ammoniak d.m.v. aluminium (meestal als Devarda's legering) in sterk alkalisch milieu. Ammoniak vormt met Nessler's reagens (een zwak alkalische oplossing van tetrajodomercuraat(II), HgI_4^{2-}) een bruin gekleurde verbinding $\text{Hg}_2\text{I}_3\text{NH}_2$, die, fijn verdeeld, in de vloeistof blijft zweven

ad methode I: 5,00 ml monster drinkwater mengt men met kleine overmaat salicylzuur. Daarna voegt men 2,0 ml 18 M zwavelzuuroplossing toe. Na 10 minuten wordt 15 ml 10 M natronloog toegevoegd.

Het mengsel wordt gekoeld en tot 100,00 ml aangevuld met gedemineraliseerd water (demiwater). Deze oplossing geeft in een colorimeter een extinctie 0,18. Met dezelfde colorimeter en op dezelfde wijze is onderstaande ijklijn bepaald.

- 14 Bereken het nitraatgehalte in het monster drinkwater in mg L^{-1} . 2

Om na te gaan aan welk C-atoom van bovengenoemde nitroverbinding de nitrogroep gesubstitueerd is, is het verhelderend enkele grensstructuren te tekenen van benzeencarbonzuur en van fenol; verbindingen, waarin mesomerie een belangrijke rol speelt.

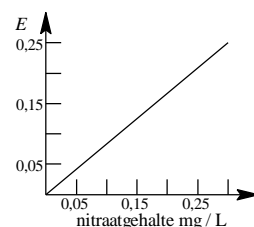
- 15 Teken drie grensstructuren van fenol waarin ladingen voorkomen. Geef daarin ook duidelijk de formele ladingen aan. 3

- 16 Teken drie grensstructuren van benzeencarbonzuur met eveneens lading op de benzeenkern. Geef daarin ook duidelijk de ladingen aan. 3

- 17 Geef nu aan op welke plaats(en) in de benzeenkern van salicylzuur, substitutie van het elektrofiële nitronium plaats zal vinden.

- 18 Geef nu de structuurformule(s) van het geel gekleurde deeltje in het sterk alkalische milieu ($\text{pH} > 10$). 2

- 19 Toon aan dat in de gegeven omstandigheden aan de voorwaarde $\text{pH} > 10$ voldaan is. 4



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

- 20 Stel van deze reactie de halfreacties op en geef de reactievergelijking. 4

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

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

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

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

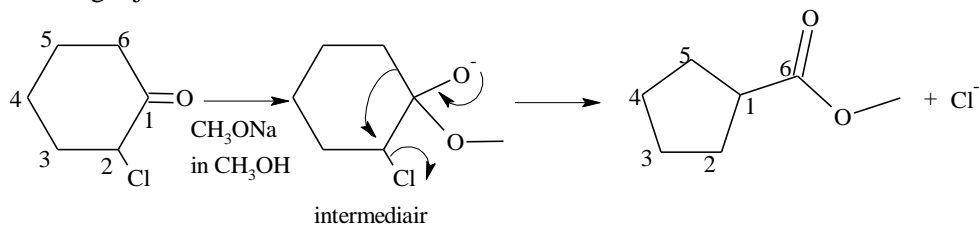
- 21 Construeer de ijkljn op bijgaand millimeterpapier en bereken dan het nitraatgehalte in het monster drinkwater in mg L^{-1} .

7

Opgave 7 10 punten

2-chloorcyclohexanon (A) ondergaat bij behandeling met natriummethanolaat in methanol een reactie waarbij methylcyclopentylmethanoaat (B) wordt gevormd.

Een mogelijk reactiemechanisme is:



Wanneer in A koolstofatoom nr 2 wordt gemerkt met ^{14}C , wordt, na reactie, het C-atoom in B teruggevonden op de 1-positie (50 %) en op de 2- (of 5-)positie (50%).

- 22 Geef aan waarom het gegeven mechanisme niet in overeenstemming is met de resultaten van het ^{14}C -experiment.
- 23 Geef de structuurformule van een intermediair dat wèl een verklaring biedt voor het ^{14}C -experiment.

4

6

Einde Voorrunde NCO90

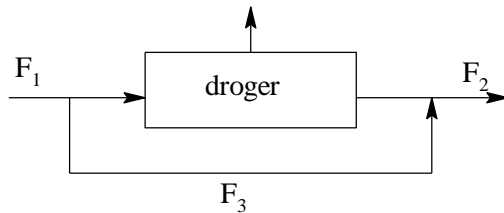
Uitwerking

Om u behulpzaam te zijn bij de correctie van het gemaakte werk bieden wij u hierbij mogelijke uitwerkingen (in grote lijnen) aan van de opgaven. Overigens betekent dit niet dat de gegeven uitwerking de enig goede is. Andere oplossingen zijn soms zeer wel mogelijk. Dat hangt af van de vindingrijkheid van de kandidaten.

Opgave 1

8 punten

- 1 maximaal 2 punten



- 2 maximaal 2 punten

$$500 \cdot (0,030 - 0,010) = 10 \text{ kmol H}_2\text{O/h}$$

- 3 maximaal 2 punten

Stel x = fractie lucht door bypass

Waterbalans: alle water in F_2 = alle water in F_3

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

- 4 maximaal 2 punten

$$20/100 \cdot 900 = 180 \text{ kg H}_2\text{O kan opgenomen worden} \Rightarrow 180/(10 \cdot 18) = 1,0 \text{ h.}$$

Opgave 2 9 punten

- 5 maximaal 4 punten

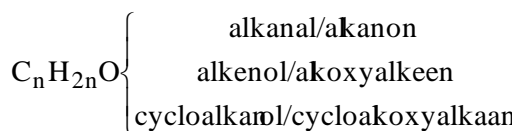
$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{101 \cdot 10^3 \cdot 444 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 385} = 1,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\frac{1,00 \text{ g}}{1,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = 71,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

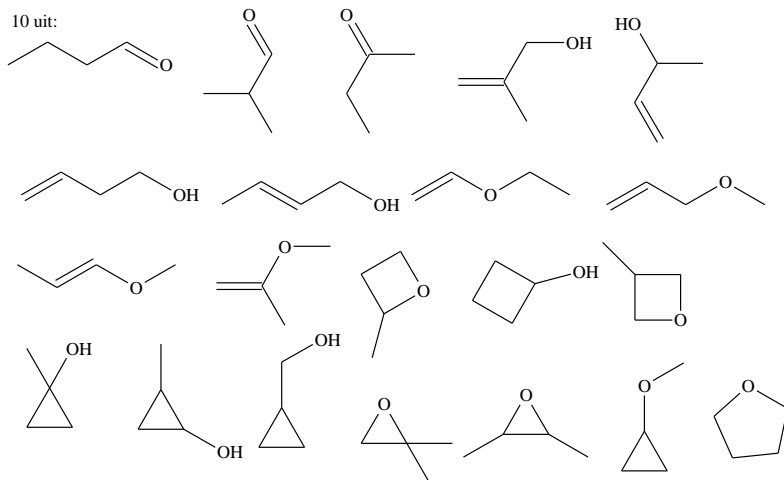
71,3 g verbinding bevat $0,666 \cdot 71,3 = 47,5$ g C, $0,112 \cdot 71,3 = 7,99$ g H en 15,8 g H₂O

1 mol verbinding bevat $47,5/12,0 = 4$ mol C, $7,99/1,00 = 8$ mol H en $15,8/16,0 = 1$ mol O \Rightarrow C₄H₈O

- 6 maximaal 5 punten



voor elk juist isomeer 0,5 punt, maximaal 5



Opgave 3 19 punten

□ 7 maximaal 7 punten

· $pK_z(\text{HSO}_4^-) \gg pK_z(\text{NH}_4^+) \Rightarrow$ bijdrage NH_4^+ verwaarloosbaar. 2

$$\cdot K_z(\text{HSO}_4^-) = 1,20 \cdot 10^{-2} = \frac{(1,0 \cdot 10^{-3})^2}{[\text{HSO}_4^-]_0 - 1,00 \cdot 10^{-3}} \quad 3$$

1.1.1.1 Als -term in bovenstaande uitdrukking niet aanwezig is: 0 punten

· $[\text{HSO}_4^-]_0 = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 1
 · 1 L regenwater bevat $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 115,1 \text{ g mol}^{-1} = 0,12 \text{ g}$; 1 m^3 regenwater bevat $0,12 \cdot 10^{-3}$ ton; $1,0 \cdot 10^7 \text{ m}^3$ regenwater bevat $1,2 \cdot 10^3$ ton 1

□ 8 maximaal 6 punten

· HCO_3^- en H_2CO_3 bepalen de pH: buffer 2

· $[\text{H}^+] = K_z(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{\text{zuur}}{\text{gec. base}}$; $\text{pH} = \text{p}K_z(\text{H}_2\text{CO}_3) - \log \frac{\text{zuur}}{\text{gec. base}}$ 2

$$\cdot 6,36 - \log \frac{14/62}{25/61} = 6,36 - \log 0,551 = 6,62 \quad 2$$

□ 9 maximaal 6 punten

· Bij $\text{pH} = 4,5$ is er geen sprake meer van een buffermengsel. Met goede verwaarlozing is alle HCO_3^- omgezet volgens: $\text{HSO}_4^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ 2

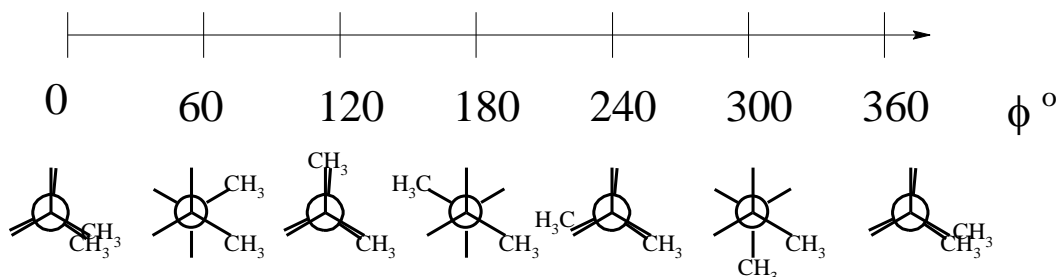
· $25 \text{ mg dm}^{-3} = 25 \text{ g m}^{-3} \Rightarrow$ er is omgezet: $8,0 \cdot 10^7 \cdot 25/61 = 3,28 \cdot 10^7 \text{ mol HCO}_3^- (\text{HSO}_4^-)$ 2

· 1 m^3 regenwater bevat 1,08 mol HSO_4^- (zie □ 7) 1

· nodig $3,08 \cdot 10^7 / 1,08 = 3,04 \cdot 10^7 \text{ m}^3$. Dit komt overeen met 3,0 jaar. 1

Opgave 4 10 punten

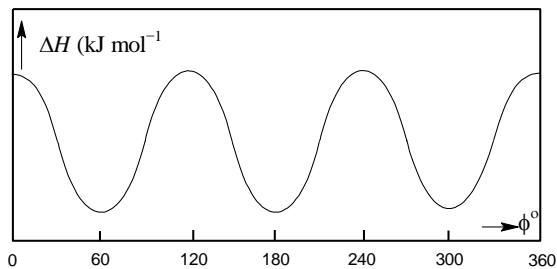
□ 10 maximaal 3 punten



- 11 maximaal 3 punten

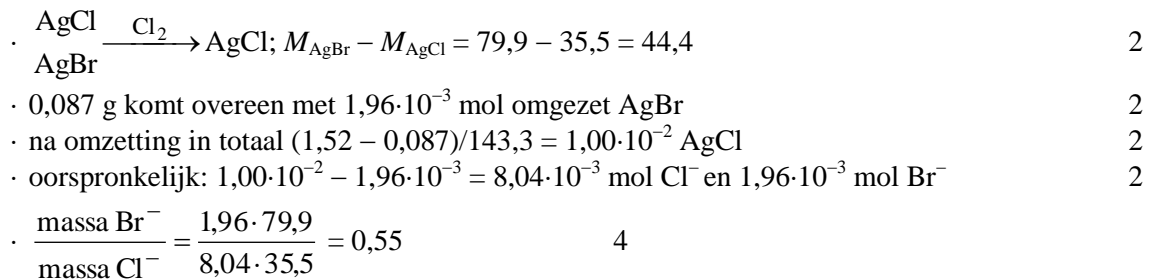
De conformatie-isomeren die horen bij $(180 - x)^\circ$ zijn gespiegeld t.o.v. die bij $(180 + x)^\circ$; de grafiek heeft dus ook een spiegelas bij 180° .

- 12 maximaal 4 punten



■ Opgave 5 12 punten

- 13 maximaal 2 punten

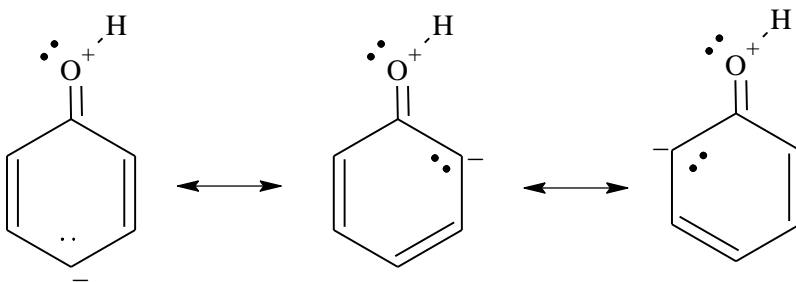


■ Opgave 6 32 punten

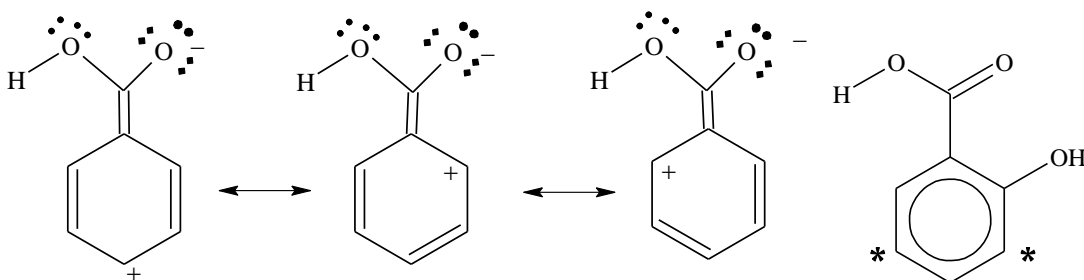
- 14 maximaal 2 punten

$$100/5 \cdot 0,22 = 4,4 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$$

- 15 maximaal 3 punten



- 16 maximaal 3 punten

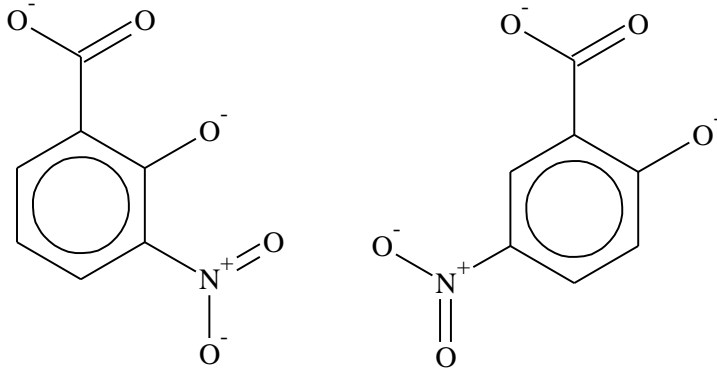


- 17 maximaal 2 punten

elektrofiel NO_2^+ valt op meest negatieve plaats in de ring aan, hier aangegeven met *.

- 18 maximaal 4 punten

Bij $\text{pH} > 10$ is zowel de fenolische groep ($\text{p}K_z = 9,89$) als de carboxylgroep ($\text{p}K_z = 4,20$) geïoniseerd:



2 correcte formules met O^- , COO^- en NO_2 ; Eén formule: 2 punten

- 19 maximaal 4 punten

· 2,0 mL 18 M zwavelzuur $\therefore 36 \cdot 2 = 72 \text{ mmol H}^+$ 2

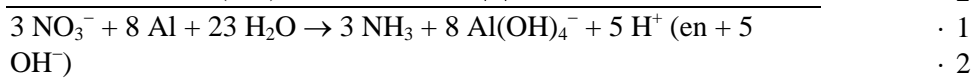
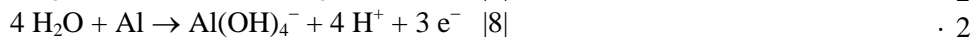
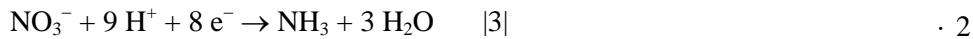
15 mL 10 M natronloog $\therefore 150 \text{ mmol OH}^-$

· over: 78 mmol OH^- 1

De hoeveelheid OH^- die nodig is voor reactie met nitrosalicylzuur is verwaarloosbaar klein.

· 78 mmol $\text{OH}^-/100 \text{ mL} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 0,78 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = 0,11 \Rightarrow \text{pH} = 13,89$ 1

- 20 maximaal 7 punten



- 21 maximaal 7 punten

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

Oplossing A: 1 mL bevat $1,002 \cdot 10^{-2} \text{ mg NO}_3^-$

$E = 0,50 \therefore 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mg NO}_3^-/9 \text{ mL}$

monster drinkwater: $10/9 \cdot 10 \cdot 10^2 \cdot 2,50 \cdot 10^{-2} = 27,8 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$

■ Opgave 7 10 punten

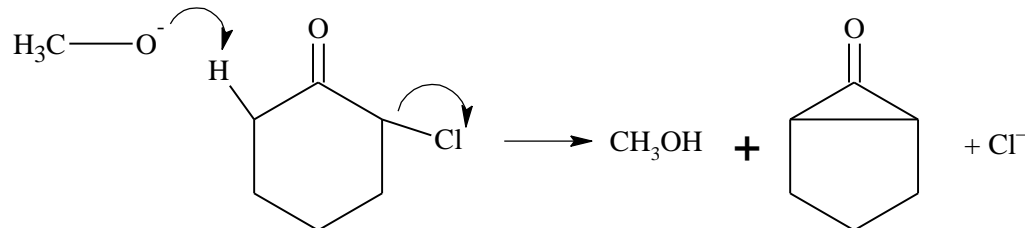
- 22 maximaal 4 punten

Alle ^{14}C zou gevonden worden op C-atoom nr 1 in B.

- 23 maximaal 6 punten

· 25% in 2- of 5-positie en 50% in 1-positie \Rightarrow intermediair moet symmetrisch zijn. 3

· $\text{H}_3\text{C}-\text{O}^-$ 3



totaal aantal punten toets is 90 (score) + 10 = 100 punten