NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

**OPGAVEN VOORRONDE 1**

**(de week van)**

**woensdag 2 februari 2005**

* **Deze voorronde bestaat uit 15 vragen verdeeld over 4 opgaven**
* **De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 punten**
* **De voorronde duurt maximaal 3 klokuren**
* **Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5e druk (of 4e druk)**
* **Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert**



1. Bittere amandelen (19 punten)

Verbindingen met een carbonylgroep (C=O) in de moleculen kunnen additie ondergaan. Een voorbeeld van zo’n additiereactie is die met waterstofcyanide, HCN. Bij deze additiereactie bindt het waterstofatoom van het HCN molecuul aan het zuurstofatoom van de C=O binding en het C atoom van het HCN molecuul aan het C atoom van de C=O binding.

1. Geef de vergelijking van de additiereactie van waterstofcyanide aan propanon. Gebruik structuurformules voor alle betrokken stoffen. 4
2. Geef de systematische naam van het product van de reactie uit de vorige vraag. Maak daarbij gebruik van binastabel 66D (103C). 4

Bekend uit vele detectiveromans is de ‘geur van bittere amandelen’. Wanneer een detective bij een slachtoffer van een misdrijf die geur constateert, kan hij de conclusie trekken dat het gif blauwzuur, waterstofcyanide, in het spel is. Waterstofcyanide is namelijk één van de eindproducten van de enzymatische hydrolyse van de stof amygdaline, die voorkomt in bittere amandelen. Deze hydrolyse is voor het eerst beschreven in 1837 door de Duitse chemici Liebig en Wöhler.

De enzymatische hydrolyse van amygdaline verloopt in drie stappen, die hieronder worden beschreven.

Stap 1, die plaatsvindt onder invloed van het enzym amygdaline-hydrolase, is de hydrolyse van amygdaline. Hierbij ontstaan uit een molecuul amygdaline een molecuul glucose en molecuul van een stof genaamd prunaline:

amygdaline + water → glucose + prunaline

Stap 2, die plaatsvindt onder invloed van het enzym prunaline-hydrolase, is de hydrolyse van prunaline. Uit een molecuul prunaline ontstaan nog een molecuul glucose en een molecuul van de stof mandelonitril:

prunaline + water → glucose + mandelonitril

Stap 3, die plaatsvindt onder invloed van het enzym hydroxynitril-lyase, is de ontleding van mandelonitril. Hierbij ontstaan uit een molecuul mandelonitril een molecuul benzaldehyd en een molecuul waterstofcyanide:

mandelonitril → benzaldehyd + waterstofcyanide

Zowel bij stap 1 als bij stap 2 wordt een etherbinding (C–O–C) verbroken. Toch worden deze reacties door verschillende enzymen gekatalyseerd.

1. Geef een verklaring voor het feit dat de reactie van stap 1 door een ander enzym wordt gekatalyseerd dan de reactie van stap 2. 2

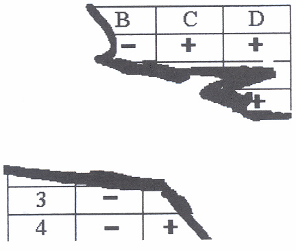
Stap 3 is het omgekeerde van de in het begin van deze opgave gepresenteerde additie van een waterstofcyanidemolecuul aan een C=O binding.

Mede met behulp van in deze opgave verstrekte gegevens zijn de structuurformules van mandelonitril, prunaline en amygdaline af te leiden.

1. Geef de structuurformules van mandelonitril, prunaline en amygdaline. Gebruik voor glucose de schematische structuurformule HO−C6H10O4−OH en gebruik indien nodig binastabel 66A (103A). 5
2. Geef de molecuulformule van amygdaline. 4
3. Een cadeautje (12 punten)

De school krijgt van een gulle gever een achttal poedervormige stoffen: Ag, Fe, Cu, Mg, AgNO3, Fe(NO3)2, Cu(NO3)2 en Mg(NO3)2. Helaas zijn de etiketjes op de potjes niet meer leesbaar.

Een leerling krijgt de opdracht de inhoud van de potjes te onderzoeken. Hij bereidt daartoe van een beetje van de stoffen oplossingen door toevoeging van demiwater. De stoffen die oplossen nummert hij met 1, 2, 3, 4. Hij concludeert dat de oplossingen de vier zouten moeten bevatten en dat de andere vier stoffen de metalen zijn. De metalen geeft hij aan met A, B, C, D. Aan elk van de vier oplossingen voegt hij vervolgens wat van de metalen toe. In geval van een reactie noteert hij '+', anders vult hij'−' in bijgaande tabel.

Toen hij klaar was met zijn opdracht, was hij heel blij (hij kon nu met behulp van zijn ingevulde tabel en binastabel 48 elk stofje achterhalen) totdat hij een flesje geconcentreerd zwavelzuur omstootte. Daardoor werd het papiertje met zijn tabel grotendeels vernietigd. Slechts twee stukjes van zijn tabel bleven gespaard. Andere leerlingen lachten hem uit en wreven hem onder zijn neus dat hij ook verzuimd had op de kleuren te letten. Na schooltijd zocht hij zijn vriendin en klasgenote op, die toevallig die dag ziek thuis was. Hij vertelde haar over zijn mislukking. En zij vroeg hem of zij de overgebleven stukjes mocht zien. Later op de avond belde zij hem op en vertelde dat ze met de overgebleven stukjes wel degelijk tot een eindresultaat kon komen en dat ze twee hokjes met nog aanwezige informatie zelfs kon missen. Ook de kleuren van de verkregen stoffen en van de verkregen oplossingen waren daarbij helemaal niet nodig.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | A | B | C | D |
| 1 |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |

1. Leg uit hoe zijn vriendin tot een eindresultaat kwam en geef de formules van de stoffen A, B, C, D, 1, 2, 3, 4. Neem aan dat onder de omstandigheden waarbij de proefjes werden uitgevoerd, nitraat niet als oxidator optreedt. 12
2. Methanolproductie (34 punten)

Methanol wordt in een continuproces bereid door reactie van koolstofmonooxide met waterstof:

CO(g) + 2 H2(g)  CH3OH(g)

Koolstofmonooxide en waterstof worden aan de reactor toegevoerd in de molverhouding 1 : 2.

Als katalysator wordt een mengsel van zinkoxide en chroom(III)oxide gebruikt.

De reactie vindt plaats bij 575 K en 180 bar. Onder deze omstandigheden bedraagt het rendement 60%.

Bijproducten bij deze methanolbereiding zijn water, ethanol en 1-propanol. Het reactiemengsel wordt gebracht op 298 K en 1 bar en in een zogenaamde separator gescheiden in een vloeistof- en een gasfase. Methanol wordt tenslotte verkregen door destillatie bij 1 bar.

Gegevens

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *p* = 1 bar | smeltpunt (K) | kookpunt (K) | dichtheid bij 298 K en 1 bar in kg m−3 |
| methanol | 175 | 338 | 0,79⋅103 |
| ethanol | 156 | 352 |  |
| 1-propanol | 146 | 370 |  |
| water | 273 | 373 |  |

* 1 mol ideaalgas heeft bij 298 K en 1 bar een volume van 24,5 liter.
* De soortelijke warmte: CO(g): 1,05 kJ kg−1 K−1

H2(g): 14,3 kJ kg−1 K−1

De soortelijke warmte is niet afhankelijk van temperatuur en druk.

* De reactiewarmte (reactie-enthalpie) bedraagt: −l,29⋅105 J per mol CH3OH

1. Op de bijlage staat de apparatuur voor dit proces weergegeven. Teken met behulp van uitsluitend de gegeven apparatuur (elk getekend apparaat wordt één keer gebruikt!) een overzichtelijk apparatuurschema voor het beschreven proces, doe dit op de overgebleven ruimte op de bijlage. Er hoeft geen rekening gehouden te worden met eventuele recirculatie. 12
2. Schrijf op welke stoffen op de genummerde punten 1 t/m 5 (zie bijlage) door de leidingen stromen. 7
3. Bereken hoeveel m3 waterstof (298 K, 1 bar) in dit proces nodig is voor de productie van 1,00 m3 methanol (298 K, 1 bar). 5
4. 1. Leg uit waarom het eigenlijk beter zou zijn de reactie te laten plaatsvinden bij 298 K (en 180 bar) in plaats van bij 575 K (en 180 bar). Neem aan dat zich in de reactor het evenwicht heeft ingesteld. 4

2. Leg uit waarom de methanolsynthese toch plaatsvindt bij 575 K (en 180 bar) in plaats van bij 298 K (en 180 bar). Neem aan dat zich in de reactor het evenwicht heeft ingesteld.

1. Ga door middel van een berekening na of de reactiewarmte per 1,00 ton methanol voldoende is om de daarvoor benodigde koolstofmonooxide en waterstof te verwarmen van 298 K tot 575 K. Houd hierbij geen rekening met de koolstofmonooxide en waterstof die nodig zijn voor de vorming van de bijproducten. 6
2. Zeewater (35 punten)

De concentraties van calcium-, magnesium-, natrium-, chloride- en sulfaationen in zeewater worden bepaald. Ter vereenvoudiging mag je aannemen dat er behalve de hiervoor genoemde ionsoorten geen andere ionsoorten in zeewater voorkomen.

De volgende bepalingen worden uitgevoerd.

1. 10,00 mL zeewater loopt door een kationenwisselaar (hierin worden alle positieve ionen uitgewisseld tegen H+). De uitloop wordt getitreerd met 11,76 mL 0,5000 M natronloog.
2. 10,00 mL zeewater wordt verdund tot 100,0 mL. 10,00 mL van deze verdunde oplossing wordt getitreerd met 6,210 mL 0,08600 M zilvernitraatoplossing, waarbij onder deze omstandigheden sulfaat niet meereageert. Enkele druppels kaliumchromaat(K2CrO4)oplossing dienen als indicator.
3. Een indicatorbuffertablet (dit bevat een geschikte indicator en buffer voor de titratie) wordt toegevoegd aan 10,00 mL zeewater. De oplossing wordt getitreerd met 12,60 mL 0,05000 M EDTA-oplossing (eigenlijk een oplossing van het natriumzout van EDTA (Na2H2Y): H2Y2− reageert een-op-een met de tweewaardig positieve ionen (binastabel 47).
4. Een overmaat ammoniumoxalaat wordt aan 100,0 mL zeewater toegevoegd. Hierbij ontstaat een neerslag van calciumoxalaat. Het neerslag wordt afgefiltreerd en opgelost in overmaat warm verdund zwavelzuur. De verkregen oplossing wordt getitreerd met 24,00 mL 0,02000 M kaliumpermanganaatoplossing.
5. Geef de reactievergelijkingen voor de uitgevoerde bepalingen. Gebruik 'RH*n*' als symbool voor de met zuur geladen kationenwisselaar en de bij de beschrijving van bepaling 3 gebruikte notaties voor EDTA. 10

Noteer je antwoord als volgt:

reactie(s) in bepaling 1: …

reactie(s) in bepaling 2: …

reactie(s) in bepaling 3: …

reactie(s) in bepaling 4: …

1. Bereken de concentraties van de bovengenoemde ionen in het zeewater in mol L−1. 16

Bij de uitvoering van de zilvernitraattitratie worden enkele druppels kaliumchromaatoplossing als indicator gebruikt.

1. Leg de werking van deze indicator uit. Maak daarbij o.a. gebruik van binastabel 65 B (65A). 3

In het binnenland kun je niet altijd beschikken over zeewater (voor bijvoorbeeld een zeeaquarium). Iemand heeft de beschikking over de volgende zouten:

NaCl, Na2SO4⋅10H2O, CaCl2⋅6H2O, MgCl2⋅6H2O, MgSO4⋅7H2O

Hij wil nu een liter zeewater maken met de samenstelling zoals in binastabel 64A (43) (alleen de in deze opgave genoemde ionen). Daartoe moet hij berekenen hoeveel mol van elk van de bovengenoemde zouten tot een liter moet worden opgelost. Hij stelt de hoeveelheden van de zouten die nodig zijn als volgt: *a* mol NaCl; *b* mol Na2SO4⋅10H2O; *c* mol CaCl2⋅6H2O; *d* mol MgCl2⋅6H2O en *e* mol MgSO4⋅7H2O en maakt een stelsel van vijf vergelijkingen waaruit hij deze vijf onbekenden kan oplossen.

1. Geef het bedoelde stelsel van vijf vergelijkingen waaruit *a*, *b*, *c*, *d* en *e* zijn op te lossen. 6

### Bijlage bij opgave 3 Naam:



NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

**CORRECTIEMODEL VOORRONDE 1**

**(de week van)**

**woensdag 2 februari 2005**

1. **Deze voorronde bestaat uit 15 vragen verdeeld over 4 opgaven**
2. **De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 punten (geen bonuspunten)**
3. **Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert**
4. **Bij de correctie van het werk moet bijgaand antwoordmodel worden gebruikt. Daarnaast gelden de algemene regels, zoals die bij de correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt.**
5. Bittere amandelen (19 punten)
6. maximaal 4 punten



* de structuurformule van propanon en waterstofcyanide juist 2
* de structuurformule van het reactieproduct juist 1
* formules aan de juiste kant van de pijl 1

1. maximaal 4 punten

2-hydroxy-2-methylpropaannitril

* propaan als stam 1
* nitril als achtervoegsel 1
* hydroxy en methyl als voorvoegsels 1
* juiste plaatsaanduidingen 1

*Indien een van de volgende namen is gegeven: 2-hydroxy-2-propaancarbonitril; 2-methyl-2-hydroxypropaannitril; 2-cyaan-2-propanol* 3

1. maximaal 2 punten

De geometrie rondom de C−O−C binding in een amygdalinemolecuul is kennelijk anders de geometrie rondom de C−O−C binding in een prunalinemolecuul. Daardoor 'passen' deze moleculen niet in hetzelfde enzym.

òf

Enzymreacties zijn zeer stereospecifiek en dus sterk afhankelijk van het soort substraat.

*Indien slechts is geantwoord dat de geometrieën rond de etherbinding verschillen* 1

1. maximaal 5 punten

(benzaldehyd + waterstofcyanide → mandelonitril, analoog aan reactie bij 1; mandelonitril + glucose → prunaline + H2O; prunaline + glucose → amygdaline + H2O)

* mandelonitril:  2
* prunaline:  2
* amygdaline:  1

1. maximaal 4 punten

C20H27NO11

* H juist 2
* C juist 1
* N en O juist 1

1. Een cadeautje (12 punten)
2. maximaal 12 punten

De sleutel tot de oplossing is het aantal reacties dat de metalen met de zoutoplossingen geven. Gebruik de standaardelektrodepotentialen.

* Zilver reageert met geen enkele zoutoplossing, koper met één (AgNO3), ijzer met twee (AgNO3, Cu(NO3)2) en magnesium met drie (AgNO3, Cu(NO3)2 en Fe(NO3)2). 2
* Magnesiumnitraat reageert met geen enkele van de gegeven metalen, ijzernitraat met één (Mg), kopernitraat met twee (Fe en Mg) en zilvernitraat met drie (Fe, Mg, Cu). 2

Uit de resten van de tabel blijkt:

|  |  |
| --- | --- |
| B, C, D reageert minstens eenmaal | A = zilver |
| 1, 3, 4 reageert minstens eenmaal | 2 = magnesiumnitraat |
| 1 reageert niet met zilver (A), maar verder tweemaal | 1 = koper(II)nitraat |
| koper(II)nitraat reageert niet met zilver(A), noch met koper | B = koper |
| koper (B) reageert alleen met zilvernitraat | 4 = zilvernitraat |
| dan blijft over | 3 = ijzer(II)nitraat |
| ijzer(II)nitraat (3) reageert alleen met magnesium | D = magnesium |
| blijft over | C = ijzer |

* elke juiste conclusie 1

1. Methanolproductie (34 punten)
2. maximaal 12 punten



* voor elk apparaat (10×) op de juiste plaats 1
* verwarming- en condensorlus bij destillatie 1
* CO-stroom en H2-stroom vóór reactor samenvoegen 1

*Wanneer een tekening is gegeven waarin één fornuis is gebruikt en de CO-stroom en H2-stroom voor dat ene fornuis samenkomen, dit goed rekenen.*

1. maximaal 7 punten

* ① CO en H2 1
* ② methanol, ethanol, 1-propanol en water 2
* ③ methanol 2
* ④ ethanol, 1-propanol en water 1
* ⑤ CO en H2 1

1. maximaal 5 punten

* Stoichiometrisch 2 mol H2 =^ 1 mol CH3OH 1
* opbrengst 60 % dus 2 mol H2 =^ 0,60 mol CH3OH 1
* 1,0 mol CH3OH =^  = 3,3 mol H2 1
* 1,0 m3 CH3OH (298 K, 1 bar) =^ 0,79⋅103 kg =^  = 25 kmol 1
* 3,3 × 25 kmol H2 =^^ 3,3 × 25 × 24,5 m3 = 2,0⋅103 m3 waterstof (afgerond op 2 significante cijfers) 1

1. maximaal 4 punten

* 1. Reactiewarmte< 0 1
* ⇒ bij temperatuurverlaging verschuiving naar de exotherme kant. Hier dus naar rechts 1
* ⇒ hogere opbrengst. 1
* 2. Evenwichtsinstelling verloopt bij lage *T*  te langzaam, of de reactiesnelheid is bij hogere *T* groter 1

1. maximaal 6 punten

* CO + 2 H2 → CH3OH ⇒ 28 g CO =^ 4 g H2 =^ 32 g CH3OH 1
* 875 kg CO =^ 125 kg H2 =^ 1000 kg CH3OH 1
* reactiewarmte = −1,29⋅105 J mol−1 CH3OH = −4,03⋅106 kJ / ton CH3OH 1
* rendement is 60% dus op te warmen:  1,46⋅103 kg CO en  2,08⋅103 kg H2 1
* Nodig voor opwarmen 298 K → 575 K: 1

CO: 1,46⋅103 ⋅ 277 ⋅ 1,05 kJ = 4,25⋅105 kJ

H2: 2,08⋅103 ⋅ 277 ⋅ 14,3 kJ = 8,25⋅105 kJ

totaal  12,5⋅105 kJ

* dit is (absoluut) minder dan 4,03⋅106 kJ → door reactie wordt voldoende energie geleverd. 1

of:

* 1,00 ton CH3OH is  mol 1
* dit levert 3,12·104×1,29·105 = 4,03·109 J of 4,03·106 kJ 1
* voor 3,12·104 mol CH3OH is nodig 3,12·104×28,01×10–3 = 874 kg CO en 2×3,12·104×2,016×10−3 = 126 kg H2 1
* rendement is 60% dus op te warmen  kg CO en  kg H2 1
* 1,5·103 kg CO opwarmen van 298 K tot 575 K vergt 1,5·103×277×1,05 = 4,4·105 kJ  
  2,1·102 kg H2 opwarmen van 298 K tot 575 K vergt 2,1·102×277×14,3 = 8,3·105 kJ  
  dus totaal nodig 12,7·105 kJ 1
* dit is minder dan 4,03·106 kJ, dus door de reactie wordt voldoende energie geleverd 1

*Wanneer bij de berekening een (of meer) uitkomst(en) in een onjuist aantal significante cijfers is (zijn) opgegeven, dit niet aanrekenen.*

1. Zeewater (35 punten)
2. maximaal 10 punten

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| bepaling 1 | met Na+: RH*n* + Na+ → RH*n*−1Na + H+  met Ca2+: RH*n* + Ca2+ → RH*n*−2Ca + 2 H+  H+ + OH− → H2O | 1  1  1 |
| bepaling 2 | Ag+ + Cl− → AgCl  overmaat Ag+: 2 Ag+ + CrO42− → Ag2CrO4 | 1  1 |
| bepaling 3 | H2Y2− + M2+ → MY2− + 2 H+ (M2+ = Mg2+ en/of Ca2+) | 1 |
| bepaling 4 | Ca2+ + C2O42− → CaC2O4 | 1 |
|  | CaC2O4 + 2 H+ → Ca2+ + H2C2O4 | 1 |
|  | 5 H2C2O4 + 2 MnO4− + 6 H+ → 2 Mn2+ + 10 CO2 + 8 H2O | 2 |

1. maximaal 16 punten

(Werkwijze

)

Berekening

**bepaling 1**

* *n*(H+) = *n*(Na+) + 2 *n*(Ca2+) + 2 *n*(Mg2+) 1
* *n*(H+) = *V*(NaOH) ⋅ *c*(NaOH): in 10 mL zeewater *n*(H+) = 0,5000 × 11,76⋅10−3 mol 1
* per L zeewater: [Na+] + 2 [Ca2+] + 2 [Mg2+] = 0,588 mol L−1 1

**bepaling 2**

* per L zeewater: *n*(Cl−) = 0,086 × 6,21⋅10−3 mol = 0,534⋅10−3 mol 1
* [Cl−] = 0,534 mol L−1 1

**bepaling 3**

H2Y4− + M2+ → MY2− + 2 H+

* *n*(Ca2+) + *n*(Mg2+) = 0,0500 × 12,60⋅10−3 mol = 0,63⋅10−3 mol 1
* [Ca2+] + [Mg2+] = 0,0630 mol L−1 1

**bepaling 4**

* *n*(Ca2+) = *n*(C2O42−) = 5/2 × *n*(MnO4−) 1
* in 100 mL zeewater *n*(Ca2+) = 5/2 × 0,0200 × 24,00⋅10−3 mol 1
* [Ca2+] = 0,0120 mol L−1 1

Verdere berekening

bepaling 2: [Cl−] = 0,534 mol L−1

* bepaling 1: 0,588 mol L−1 = [Na+] + 2 [Ca2+] + 2 [Mg2+] = [Cl−] + 2 [SO42−] 1
* 2 [SO42−] = (0,588 − 0,534) mol L−1 = 0,054 mol L−1 ⇒ [SO42−] = 0,027 mol L−1 1

bepaling 4: [Ca2+] = 0,0120 mol L−1

* bepaling 3: [Ca2+] + [Mg2+] = 0,0630 mol L−1 en [Ca2+] = 0,0120 mol L−1 1
* [Mg2+] = (0,0630 − 0,012) = 0,051 mol L− 1
* [Na+] + 2 [Ca2+] + 2 [Mg2+] =0,588 mol L−1 en 2 × ([Ca2+] + [Mg2+]) = 2 × 0,0630 mol L−1 1
* [Na+] = 0,462 mol L−1 1

1. maximaal 3 punten

* Zilverchloride(wit) en zilverchromaat (bruinrood) zijn slecht oplosbare zouten. De oplosbaarheid van zilverchloride is echter slechter dan die van zilverchromaat. 1
* Zilverchloride slaat tijdens de bepaling dus het eerst neer. 1
* De bruinrode kleur van zilverchromaat (zie binastabel 65B) verschijnt pas als alle zilverchloride volledig is neergeslagen. Zo kan zilverchromaat dienen als indicator. 1

1. maximaal 6 punten

* berekening [Ca2+], [Mg2+], [Na+], [Cl–] en [SO42–]: respectievelijk , , ,  en  1
* vergelijking voor Na+: *a* + 2*b* = 1
* vergelijking voor Cl–: *a* + 2*d* =  1
* vergelijking voor Ca2+: *c* =  1
* vergelijking voor SO42–: *b* + *e* =  1
* vergelijking voor Mg2+: *d* + *e* =  1