

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 β .

$$\beta = \frac{\text{aantal mmol toegevoegd KOH}}{\text{pH verandering}} = \frac{\Delta x}{\Delta \text{pH}}$$

6. 1 ◇ Leg met behulp van de formule voor de buffercapaciteit uit of β in het geval van een goede buffer groot of klein moet zijn en vermeld de eenheid van β in het diagram op het antwoordblad.

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

4. 2 ◇ 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 β 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. 3 ◇ Geef de formule en de hoeveelheid in mmol van deze vaste stof.
3. 4 ◇ Bepaal met behulp van de grafiek en de definitie van β hoeveel mmol KOH aan dit mengsel moet worden toegevoegd om een pH-verandering van 0,05 te bewerkstelligen.
4. 5 ◇ 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.

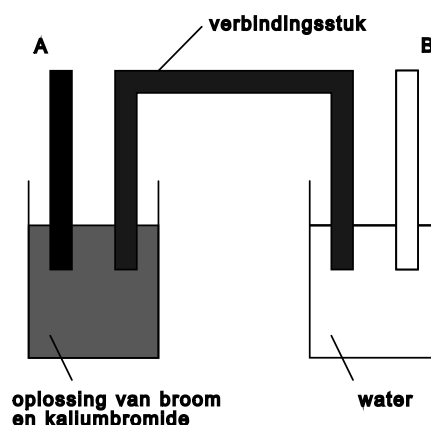
Bij de letters **A, B, D, E, F, G, J, K** en **L** in het schema op het antwoordblad horen stoffen.

9. 6 ◊ Vul de tabel op het antwoordblad in. Let goed op de toestandsaanduidingen in het schema.



OPGAVE 3

Het linker bekglas van de hiernaast getekende opstelling is gevuld met een oplossing van broom en kaliumbromide, het rechter bekglas met water. Het verbindingsstuk is gevuld met een elektrolyt en zo gemaakt dat er geen vloeistof van het ene bekglas naar het andere kan stromen. In ieder bekglas 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. 7 ◊ 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. 8 ◊ 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 bekglas is echter nog duidelijk bruin gekleurd.

4. 9 ◊ 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. 10 ◊ Leg uit welke koolstofstaaf, A of B, op de positieve pool van de spanningsbron moet worden aangesloten.



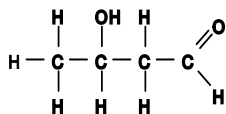
OPGAVE 4

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 α -koolstofatoom) in het andere molecuul.

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

4. 11 ◊ Geef de structuurformule van 3-hydroxy-2-methylpentanal.

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



3. 12 ◊ 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. 13 ◊ 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. 14 ◊ 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 Ni_xO , waarin $0 < x < 1$. De afwijking van de ideale samenstelling NiO wordt veroorzaakt door defecten in de kristalstructuur. Enkele roosterplaatsen die normaal door Ni^{2+} 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 cm^3 kokend zoutzuur met een concentratie van $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Nikkel(III) oxideert dan chloride tot chloorgas.

- 1) Het ontstane gas wordt geleid in 50 cm^3 kaliumjodide-oplossing. Chloor en jodide reageren dan tot chloride en jood. Het gevormde jood wordt getitreerd met een oplossing van natriumthiosulfaat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Hierbij wordt jodide en tetrathionaat, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ gevormd. Voor deze titratie is $9,95 \text{ cm}^3$ thiosulfaatoplossing nodig met een concentratie van $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$.
- 2) Aan de ontstane oplossing van nikkeloxide in zoutzuur wordt, nadat het chloorgas is onttrokken, een overmaat ammonia toegevoegd en de oplossing wordt verdund tot $100,0 \text{ cm}^3$. Hoeveelheden van $20,00 \text{ cm}^3$ van deze verdunde oplossing worden getitreerd met $0,01000 \text{ M}$ EDTA-oplossing. Gemiddeld is $47,8 \text{ cm}^3$ van de EDTA-oplossing nodig. Bij deze titratie ontstaat een complex ion van nikkel(II) met EDTA in de molverhouding 1:1.

7. 15 ◊ Geef de reactievergelijking van de reactie tussen:

- i) nikkel(III) en chloride
- ii) chloor en jodide
- iii) jood en thiosulfaat

3. 16 ◊ Bereken hoeveel mmol Ni^{3+} het monster bevatte.

De formule van het nikkeloxyde kan geschreven worden als Ni_xO of als $\text{Ni(II)}_y\text{Ni(III)}_z\text{O}$.

5. 17 ◊ Bereken x in de formule Ni_xO

2. 18 ◊ Bereken y en z in de formule $\text{Ni(II)}_y\text{Ni(III)}_z\text{O}$

3. 19 ◊ Welke fractie van de roosterplaatsen met nikkelionen is leeg in het onderzochte monster nikkeloxyde, uitgaande van nikkel(II)oxyde 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 C_{12}E_5 bepaald. De formule van het amfifiel C_{12}E_5 is:



Van een voorraadoplossing van C_{12}E_5 met een concentratie van $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ wordt $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ toegevoegd aan $100,0 \text{ cm}^3$ water in een calorimeter. De temperatuurstijging is dan $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ K}$. 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 C_{12}E_5 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. 20 ◊ Bereken de hoeveelheid vrijgekomen warmte na toevoeging.

2. 21 ◊ Bereken het aantal mol C_{12}E_5 dat overgaat van micelvorm naar monomeer.

2. 22 ◊ Bereken de enthalpieverandering, ΔH_E als 1 mol C_{12}E_5 overgaat van de micelvorm naar de monomeervorm.

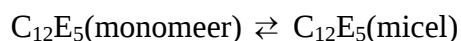
2. 23 ◊ Is deze enthalpieverandering positief of negatief? Verklaar je antwoord.

Een volgende toevoeging van $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ van de voorraadoplossing geeft een temperatuurstijging met $0,74 \cdot 10^{-4} \text{ K}$. Een derde toevoeging van $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ geeft geen verdere temperatuurstijging meer.

3. 24 $\diamond$ Bereken hoeveel mol C_{12}E_5 overgaat van de micelvorm in de monomeervorm bij de tweede toevoeging.

3. 25 $\diamond$ Bereken de kritische micelvormingsconcentratie k.m.c. voor C_{12}E_5 .

Het evenwicht tussen beide vormen van C_{12}E_5 wordt gegeven door:



De micellen mogen opgevat worden als een afzonderlijke fase met een constante samenstelling. Hierdoor staat $[\text{C}_{12}\text{E}_5(\text{micel})]$ niet in de evenwichtsvoorwaarde. Deze concentratie is al opgenomen in K . De evenwichtsvoorwaarde luidt:

$$K = \frac{1}{[\text{C}_{12}\text{E}_5(\text{monomeer})]}$$

3. 26 $\diamond$ Bereken met behulp van BINAS, 36 C de verandering van de gibbsenergie bij standaardomstandigheden, ΔG° als 1 mol monomeer C_{12}E_5 overgaat in de micelvorm.
2. 27 $\diamond$ Bereken met behulp van BINAS, 36 C en de in vraag 22 en 26 berekende waarden de entropieverandering onder standaardomstandigheden, ΔS° als 1 mol monomeer C_{12}E_5 overgaat in de micelvorm.

Uit een juist antwoord op vraag 27 moet blijken dat de entropieverandering ΔS° van de micelvorming positief is.

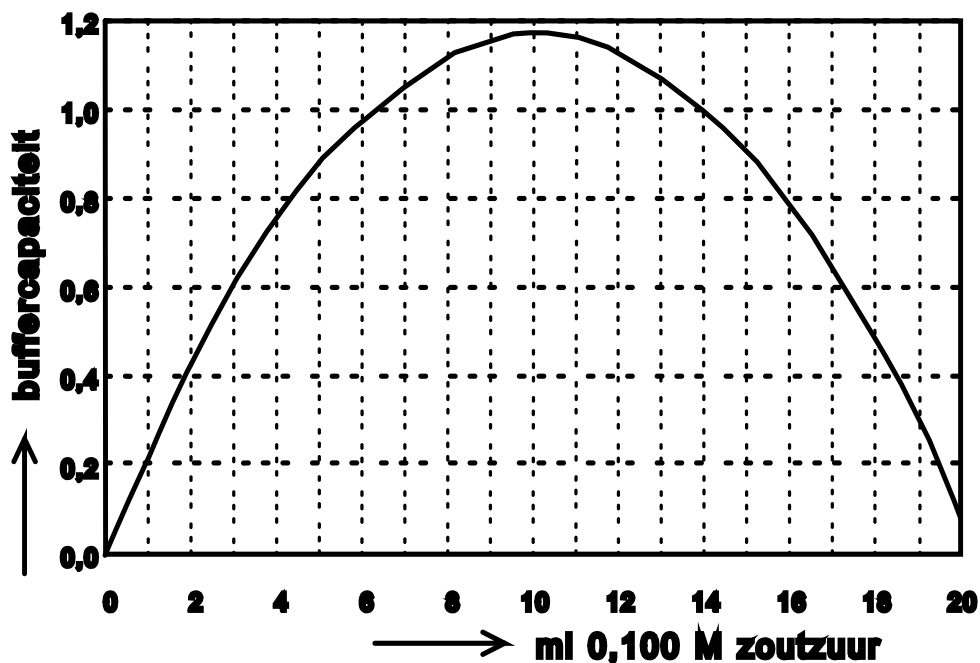
2. 28 $\diamond$ Geef aan de hand van een beschrijving van de micelvorming een verklaring voor het positief zijn van deze entropieverandering.

EINDE VOORRONDE

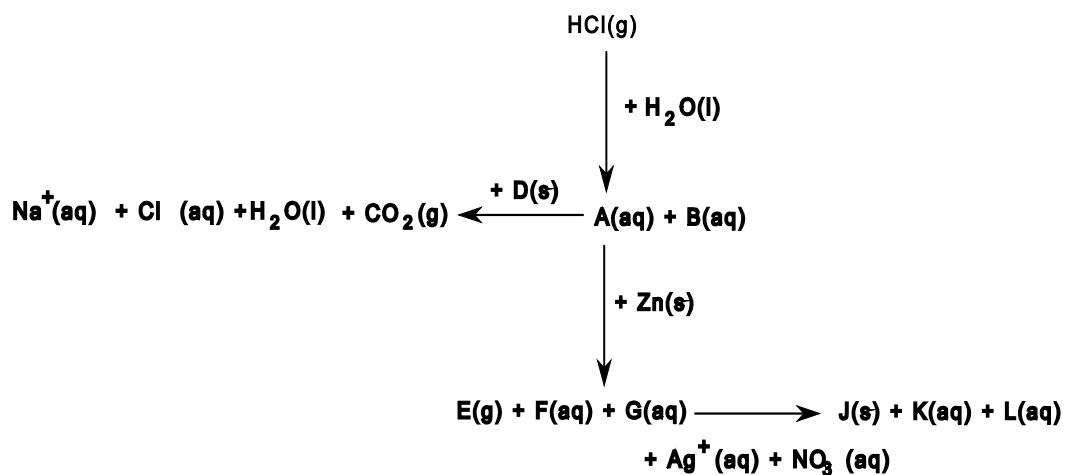
NAAM:

diagram bij opgave 1

eenheid van :



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.

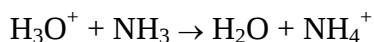


OPGAVE 1

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
- β moet dus groot zijn 1
- De eenheid (zie antwoordblad) is mmol (want ΔpH heeft geen dimensie) 2

2 ○ maximumscore 4 punten



- juiste vergelijking 2
- notie dat base NH_3 in overmaat aanwezig moet zijn 1
- Daarbij ontstaat een oplossing met een zwakke base en zijn geconjugeerd zuur: een bufferoplossing 1

3 ○ maximumscore 3 punten

- NH_4Cl 1
- 5,0 ml 0,100 M zoutzuur – 0,50 mmol H_3O^+ 1
- (Er is overmaat ammonia) Er ontstaat dus 0,50 mmol NH_4Cl 1

4 ○ maximumscore 3 punten

- $\beta = 0,88 \pm 0,02$ 2
- aantal mmol toegevoegd KOH = $0,88 \times 0,05 = 0,044 \pm 0,001$ mmol 1

5 ○ maximumscore 4 punten

- De pH van een $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ buffer = $9,24 \pm 1,00$ 2
- Bij lage pH (4,5) zou er nagenoeg geen base, NH_3 meer aanwezig zijn om de invloed van zure toevoegingen tegen te gaan 2

of (indien berekening is gegeven):

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,5} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ 1
- verhouding $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 5,8 \cdot 10^{-10} / 3,2 \cdot 10^{-5} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ 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

6 ◊ maximumscore 9 punten

A + B	H^+ en Cl^-
D	Na_2CO_3
E	H_2
F + G	Zn^{2+} en Cl^-
J	AgCl
K + L	Zn^{2+} en NO_3^-

- elke juiste formule 1
- *Eventueel vermelde toestandsaanduidingen en coëfficiënten dienen niet beoordeeld te worden.*



OPGAVE 3

7 ◊ maximumscore 4 punten

- (beide zouten kunnen niet met kaliumbromide reageren,) de te kiezen stof moet (dus) met broom reageren 1
- Br_2 is een oxidator (redoxkoppel Br^-/Br_2 met $V^\circ = 1,09$) 1
- I^- (redoxkoppel I^-/I_2 met V° is $0,53$ V) is betere reductor dan Br^- of Cl^- is een slechtere reductor dan Br^- 1
- hij moet dus kaliumjodide oplossen 1

8 ◊ maximumscore 3 punten

- I^- levert elektronen en/of Br_2 neemt elektronen op 2
- elektronenstroom gaat dus van B naar A 1

9 ◊ 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

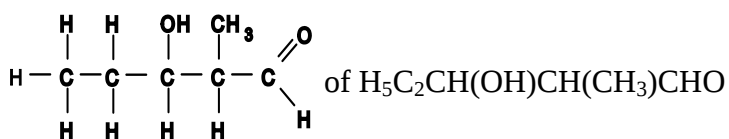
10 ◊ maximumscore 3 punten

- er moet dan weer jodide gemaakt worden 1
- in rechter halfcel $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$ 1
- (B moet met de negatieve,) A met de positieve pool verbonden worden of 1
- 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



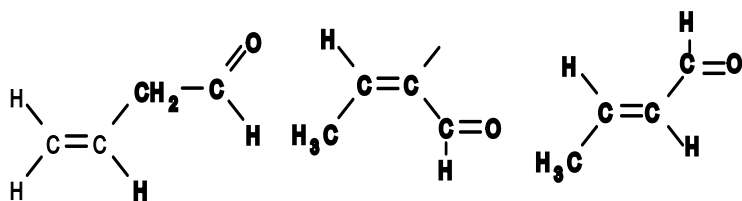
- keten van 4 C-atomen 1
- methylgroep juist en op de juiste plaats 1
- hydroxide- en aldehydegroep juist en op de juiste plaats 1
- overige H-atomen juist 1

12 ◊ maximumscore 3 punten

3-hydroxybutanal

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

13 ◊ 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*

14 ◊ maximumscore 4 punten

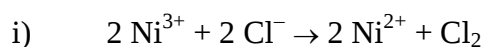
Twee verschillende aldolen, want

- 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 α -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

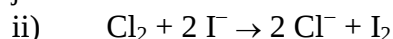


OPGAVE 5

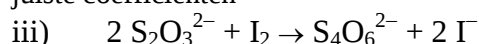
15 ◇ maximumscore 7 punten



- Ni^{3+} links en Ni^{2+} rechts 1
- juiste vermelding andere deeltjes links en rechts 1
- juiste coëfficiënten 1



- juiste deeltjes 1
- juiste coëfficiënten 1



- juiste deeltjes 1
- juiste coëfficiënten 1

16 ◇ maximumscore 3 punten

- $9,95 \text{ cm}^3 \times 0,0200 \text{ mol L}^{-1} = 0,199 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}$ 2
- $0,199 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-} - 0,199 \text{ mmol Ni}^{3+}$ 1

17 ◇ maximumscore 5 punten

- $47,8 \text{ cm}^3 \times 0,01000 \text{ mol L}^{-1} = 0,478 \text{ mmol EDTA}$ 1
- $\frac{0,478 \text{ mmol Ni}^{2+}}{20,00 \text{ cm}^3} \Rightarrow \text{totale hoeveelheid Ni} = 2,39 \text{ mmol}$ 1

totaal Ni: 2,39 mmol
 Ni^{3+} : 0,199 mmol

- Ni^{2+} : 2,19 mmol 1
- totaal $\text{O}^{2-} = 1,5 \cdot 0,199 (\text{Ni}^{3+}) + 2,19 (\text{Ni}^{2+}) = 2,49 \text{ mmol O}^{2-}$ 1
- $x = \frac{2,39}{2,49} = 0,960$ 1
- of, in plaats van laatste twee stippen
- berekening Ni 'tekort': (voor elk ontbrekend Ni-ion compenseren twee Ni^{3+} ionen:) $0,199 : 2 = 0,0995$ 1
- berekening x: $2,39 : (2,39 + 0,0995) = 0,960$ 1

18 ◇ maximumscore 2 punten

- $y = \frac{2,19}{2,49} = 0,880$ 1
- $z = \frac{0,199}{2,49} = 0,0799$ 1

19 ◇ maximumscore 3 punten

- Perfecte structuur: $\text{Ni}^{2+} : \text{O}^{2-} = 1 : 1$ 1
- Nu: $0,960 : 1$ 1
- Fractie leeg is 0,04 1



OPGAVE 6

20 ◇ maximumscore 2 punten

$$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ K} \times 452 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 5,65 \cdot 10^{-2} \text{ J}$$

- temperatuurverschil · warmtecapaciteit
- juiste berekening en eenheid

1

1

21 ◇ maximumscore 2 punten

$$8,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \times 0,500 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol C}_{12}\text{E}_5$$

22 ◇ maximumscore 2 punten

$$\Delta H_E = \frac{5,65 \cdot 10^{-2} \text{ J}}{4,0010^{-3} \text{ mmol}} = 14,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

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

23 ◇ maximumscore 2 punten

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

24 ◇ maximumscore 3 punten

$$\frac{0,74 \cdot 10^{-4}}{1,25 \cdot 10^{-4}} \cdot 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$$

25 ◇ maximumscore 3 punten

$$\text{k.m.c.} = \frac{(4,00 + 2,37) \cdot 10^{-3} \text{ mmol}}{100,0 \text{ cm}^3} = 6,37 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

26 ◇ maximumscore 3 punten

$$\cdot K = \frac{1}{6,37 \cdot 10^{-5}} = 1,57 \cdot 10^4$$

1

$$\cdot \Delta G_E = -RT \ln K_c = -8,31 \times 298 \ln 1,57 \cdot 10^4 = -23,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol monomeer}}$$

2

27 ◯ maximumscore 2 punten

$$\Delta H_E = 14,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol monomeer}}$$

$$\cdot \Delta S_E = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad 1$$

$$\cdot \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{(14,1 + 23,9) \cdot 10^3 \text{ J}}{\text{mol K}} = 128 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad 1$$

28 ◯ maximumscore 2 punten

De volgende verklaring is juist:

- rond de hydrofobe staart van C_{12}E_5 (monomeer) treedt verstarring op van de watermantel, een toestand met lage entropie 1
- bij de vorming van micellen wordt het contactoppervlak van C_{12}E_5 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.