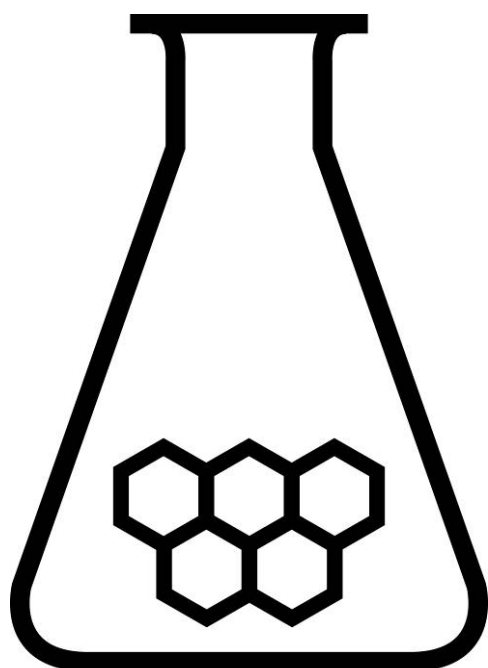


NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

EINDTOETS THEORIE

Universiteit Twente
Enschede

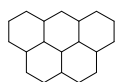
maandag 12 juni 2006, opgaven



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**



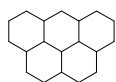
- Deze eindtoets bestaat uit 28 deelvragen verdeeld over 6 opgaven
- Gebruik voor elke opgave een apart antwoordvel, voorzien van naam
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 120 punten
- De eindtoets duurt maximaal 4 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5^e druk (of 4^e druk)
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert



1. Puur goud

(19 punten)

- Goud (Au) kristalliseert in een vlakgecentreerde kubische (FCC) structuur.
- ☐ 1 Maak een schets van een eenheidscel met de FCC-structuur. 2
 - ☐ 2 Hoeveel Au-atomen bevinden zich in één eenheidscel? Leg je antwoord uit. 2
 - De lengte a van de ribbe van de eenheidscel is afhankelijk van de atoomstraal r van een goudatoom.
 - ☐ 3 Leid de betrekking af tussen de lengte a van de ribbe van de eenheidscel en de atoomstraal r van Au? 3
 - ☐ 4 Bereken de atoomstraal r van goud met behulp van de dichtheid en de atoommassa van goud (Binas). 5
 - Goud vertoont bij bepaalde omstandigheden een faseovergang van de FCC-structuur naar de BCC- (lichaamsgecentreerd kubisch) structuur. De ribbe van de eenheidscel verandert dan van lengte.
 - ☐ 5 Bereken de relatieve verandering van de lengte van de ribbe van een eenheidscel in % bij de faseovergang van FCC naar BCC. 7



2. Pure explosieve kracht

(29 punten)

2,4,6-Trinitrotolueen is een zeer explosieve stof die bekend staat onder de afkorting TNT. TNT wordt bereid door reactie ("nitrering") van toluene met nitreerzuur (een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur in de verhouding 3 : 1).

Synthese van TNT

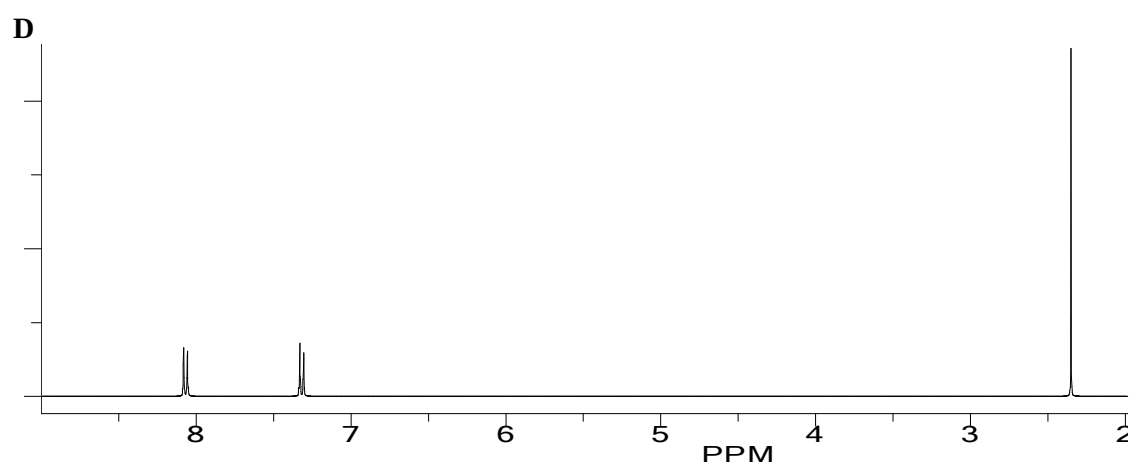
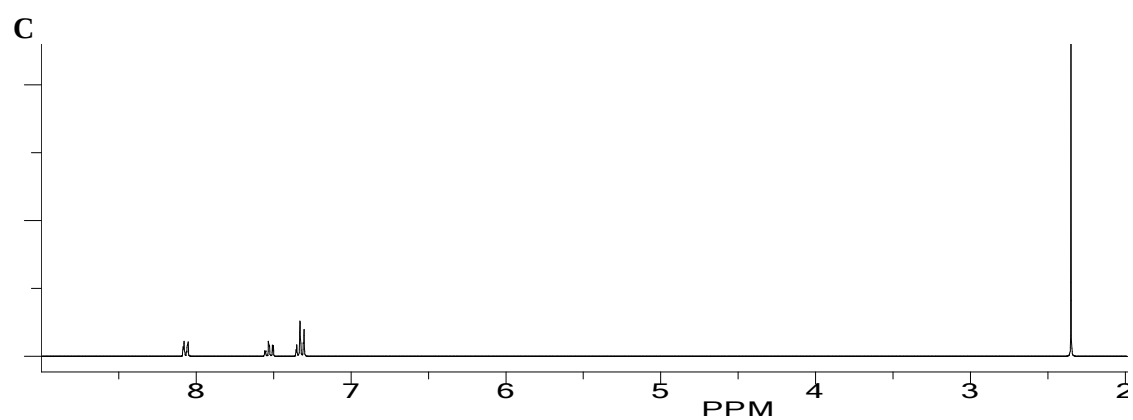
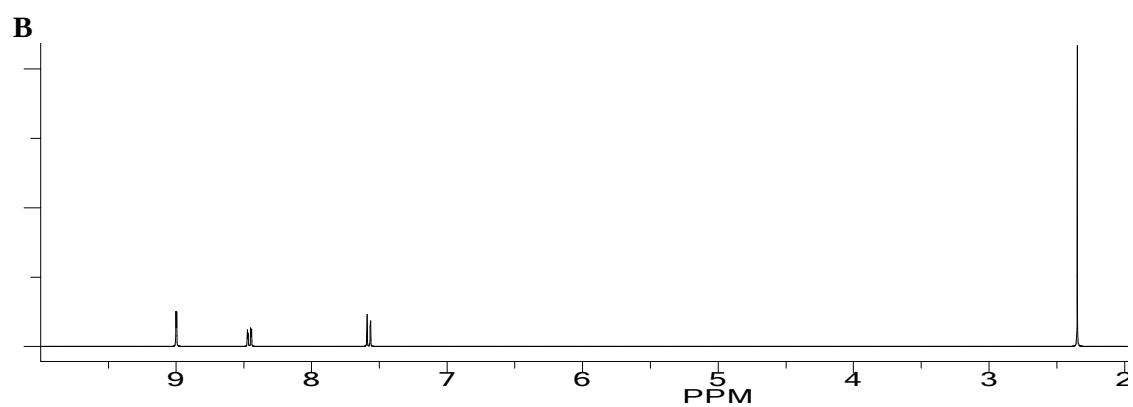
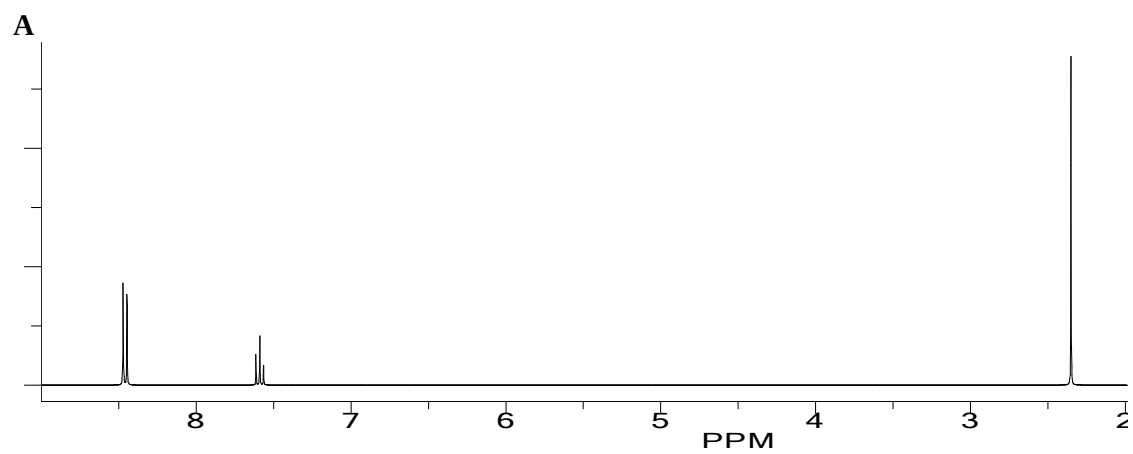
In nitreerzuur zit o.a. nitronium NO_2^+ .

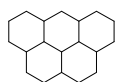
- ☐ 6 1. Geef de reactievergelijking van de vorming van dit deeltje. 6
- 2. Welke rol speelt zwavelzuur bij deze vorming?
- 3. Volgens welk mechanisme vindt de eigenlijke nitrering plaats? (Geef alleen de naam van het mechanisme).
- De nitrering van toluene verloopt in drie stappen: achtereenvolgens ontstaan er mono- di- en tri-nitrotoluenen.
- ☐ 7 1. Leg uit welke regio-isomeren van mono- en dinitrotolueen ontstaan als intermediären in de synthese van TNT. 5
- 2. Is TNT uiteindelijk een mengsel van isomere trinitrotoluenen of is het één isomeer (een pure stof)?
- ☐ 8 Leg uit welke van de drie nitreringsstappen het *langzaamst* verloopt: de introductie van de eerste, de tweede, of de derde nitrogroep. 2

Spectroscopie

Op de volgende pagina vind je de ^1H -NMR-spectra (A-D) van mogelijke intermediären van de TNT synthese: twee mononitrotolueenisomeren en twee dinitrotolueenisomeren. De MS-spectra van de verbindingen van de *bovenste* twee NMR-spectra (A, B) geven een *even* molecuulionpiek. De MS-spectra van de verbindingen van de *onderste* twee NMR-spectra (C, D) geven een *oneven* molecuulionpiek.

- ☐ 9 1. Welke twee spectra horen bij welke twee mononitrotolueenisomeren? Leg je antwoord uit. 14
- 2. Zet bij elk NMR-signaal om welk proton(groep) het gaat.
- 3. Beschrijf het spectrum van de derde (niet of nauwelijks gevormde) mononitrotolueenverbinding.
- 4. Zet nu bij elk NMR-signaal van de twee resterende spectra om welk proton(groep) het gaat.
- 5. Beschrijf het spectrum van (het niet gevormde) 3,5-dinitrotolueen.
- Helaas is de NMR-meting van TNT met een klap voortijdig tot een eind gekomen (misschien was het eindproduct te puur).
- ☐ 10 Schets het NMR-spectrum van TNT zoals je verwacht dat het eruit zou moeten zien. Inclusief integralen en multipliciteiten. 2





3. Enzym, puur voor de snelheid

(18 punten)

Het enzym succinoxidase bindt een atoom zuurstof aan een molecuul barnsteenzuur (succinic acid). De gevormde verbinding ondergaat een spontane afsplitsing van water. Hierbij wordt fumaarzuur gevormd.

- 11 Geef van beide reacties de reactievergelijking in structuurformules.

4

De volgende reactiesnelheden zijn gemeten voor deze enzymatische reactie. De enzymconcentratie in de oplossing was $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Het enzym volgt Michaelis-Mentenkinetiek ($V = \frac{V_{\text{max}}[S]}{K_M + [S]}$).

[S] (mmol L ⁻¹)	V (μmol L ⁻¹ s ⁻¹) bij 20°C	V (μmol L ⁻¹ s ⁻¹) bij 40°C
0,33	0,50	2,41
0,50	0,62	2,99
1,00	0,79	3,81
2,00	0,99	4,78
10,00	1,17	5,65

- 12 1. Maak een Lineweaver-Burkplot ($1/V$ versus $1/[S]$) van de gegevens bij beide temperaturen.
2. Bepaal voor beide temperaturen de Michaelis-Menten constante K_M en de maximale snelheid V_{max} .
- 13 Bepaal de waarden van de snelheidsconstanten k_{kat} bij de twee temperaturen.
- 14 Bereken de activeringsenergie voor deze reactie.

8

3

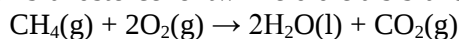
3



4. Brandstofcel laat milieu puur

(17 punten)

Er is een brandstofcel ontwikkeld die als brandstof methaan gebruikt. Daarin verloopt de reactie:



De volgende gegevens zijn beschikbaar ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$):

	$\Delta_f H^\theta$ (kJ mol ⁻¹)	S^θ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
CH ₄ (g)	-74,81	186,26
O ₂ (g)		205,14
H ₂ O (l)	-285,83	69,91
CO ₂ (g)	-393,51	213,74

- 15 Bereken voor de gegeven reactie $\Delta_r H^\theta$
- 16 1. Bereken voor de gegeven reactie $\Delta_r S^\theta$.
2. Verklaar het teken van de uitkomst van □16 1.
Neem aan dat de reactie plaatsvindt bij STP.
- 17 Hoeveel elektrische arbeid kan deze cel maximaal verrichten per mol methaan?
- 18 Hoeveel afvalwarmte produceert de cel minimaal per mol methaan?
- 19 1. Geef de vergelijking van de halfreactie aan de minpool.
2. Bereken de celspanning van de cel.

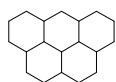
3

5

3

2

4



5. Alles uit puur pentyn

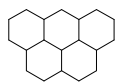
(18 punten)

2-Pentyn (reactant) kan met behulp van verschillende reagentia (hierna aangegeven bij de vragen 20 t/m 24) allerlei reactieproducten vormen.

Geef in elk van onderstaande gevallen het bijbehorende reactieschema van de vorm

reactant $\xrightarrow{\text{reagentia}}$ product(en). Als *E/Z*-isomerie een belangrijke rol speelt teken je de structuurformules in een geschikte ruimtelijke weergave. Geef, als er meer dan één product ontstaat, de structuurformule van elk product en motiveer bij vraag 21 en 22 ook welk product het hoofdproduct is.

- | | | |
|-----------------------------|---|---|
| ☐ 20 | H_2/Pd , CaCO_3 , hydrochinon | 2 |
| ☐ 21 | HBr (in polair milieu; molverhouding reactant/reagens = 1:1) | 6 |
| ☐ 22 | HBr (in polair milieu; molverhouding reactant/reagens = 1:2) | 5 |
| ☐ 23 | $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$, buffer met $\text{pH} = 7$ | 2 |
| ☐ 24 | $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HgSO}_4$ | 3 |



6. Puur rekenen

(19 punten)

Bij een bepaalde temperatuur T voegt men aan een overmaat $\text{MgF}_2(\text{s})$ water toe. Er stelt zich dan een evenwicht in waarvan de evenwichtsconstante K gegeven wordt door:

$$K = \frac{[\text{MgF}^+]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]} = 63$$

Dan blijkt er 0,13 g $\text{MgF}_2(\text{s})$ per liter te zijn opgelost.

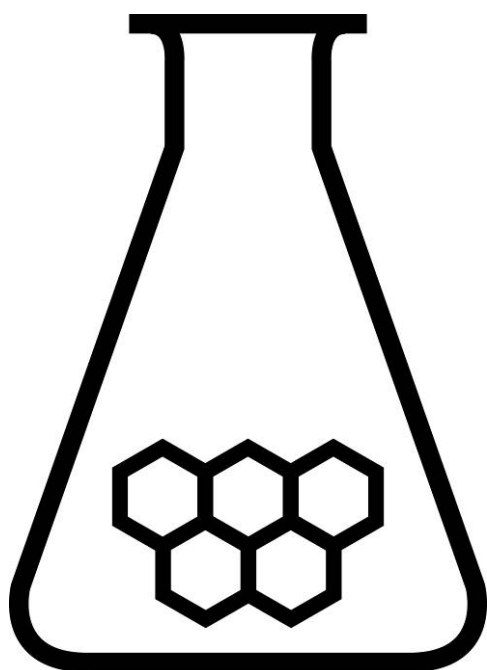
- | | | |
|-----------------------------|---|---|
| ☐ 25 | Bereken de concentraties in mol L^{-1} van $\text{F}^-(\text{aq})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{MgF}^+(\text{aq})$ en toon door berekening aan dat het oplosbaarheidsproduct $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$ bij deze temperatuur gelijk is aan $2,4 \cdot 10^{-8}$. | 9 |
| | De vorming van HF mag je buiten beschouwing laten. | |
| ☐ 26 | Leg met behulp van BINAS uit dat je de vorming van HF buiten beschouwing mag laten. | 2 |
| ☐ 27 | Bereken de oplosbaarheid van MgF_2 bij temperatuur T in mg L^{-1} in een oplossing van HF en F^- met een evenwichtsconcentratie $[\text{F}^-] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. | 4 |
| ☐ 28 | Bereken de oplosbaarheid bij temperatuur T in mg L^{-1} van CaF_2 in een oplossing met $[\text{F}^-] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ als gegeven is dat de oplosbaarheid van CaF_2 in zuiver water bij deze temperatuur gelijk is aan 16 mg L^{-1} . In de oplossing treft men geen complex ion CaF^+ aan. | 4 |

NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

EINDTOETS THEORIE

gehouden aan de
Universiteit Twente
Enschede

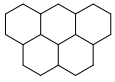
maandag 12 juni 2006, antwoordmodel



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**



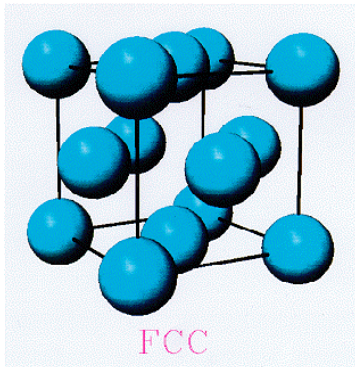
- Deze voorronde bestaat uit 28 deelvragen verdeeld over 6 opgaven
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 120 punten (geen bonuspunten)
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert
- Bij de correctie van het werk moet bijgaand antwoordmodel worden gebruikt. Daarnaast gelden de algemene regels, zoals die bij de correctievoorschriften voor het CE worden verstrekt. Consequente toepassing van een fout antwoord op een vorige vraag wordt, mits beantwoording niet aanzienlijk eenvoudiger wordt, goed gerekend.



1 Puur goud

(19 punten)

□1 maximaal 2 punten



- kubus met op elk hoekpunt Au
- Au in midden van elk vlak

1
1

□2 maximaal 2 punten

$$6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$$

- een atoom in vlak hort bij twee kubussen, een atoom op het hoekpunt bij acht
- er zijn 6 atomen in vlakken en 8 op de hoekpunten plus de berekening

1
1

□3 maximaal 3 punten

- atomen raken elkaar (via de (110)-vector, de diagonaal): $4 \times r$ in de diagonaal van een vlak
- diagonaal van zijvlak = $a\sqrt{2}$
- conclusie: $4r = a\sqrt{2}$ ofwel $a = 2r\sqrt{2}$

1
1
1

□4 maximaal 5 punten

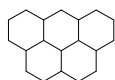
- De dichtheid van goud is $19,3 \text{ g cm}^{-3}$. De atoommassa van Au is $196,97 \text{ g mol}^{-1}$
- dichtheid is $196,97 / 19,3 = 10,2 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 1,69 \cdot 10^{-29} \frac{\text{m}^3}{\text{atoom Au}}$
- Er zitten 4 atomen in een eenheidscel $\Rightarrow$ volume eenheidscel = $6,77 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$
- ribbe $a = \sqrt[3]{0,0677 \text{ nm}^3} = 0,407 \text{ nm}$
- atoomstraal van Au is dan $\frac{1}{4}a\sqrt{2} = 0,144 \text{ nm}$

1
1
1
1
1

□5 maximaal 7 punten

- In een BCC-structuur is de relatie tussen atoomstraal en ribbe $a\sqrt{3} = 4r$ of $r = \frac{1}{4}a\sqrt{3}$
- Het volume van een atoom is $\frac{4}{3}\pi r^3$
- er zitten 2 atomen in een eenheidscel met ribbe a
- In een FCC-structuur is de relatie tussen atoomstraal en ribbe $a\sqrt{2} = 4r$, dus $r = \frac{1}{4}a\sqrt{2}$. Het volume van een atoom is $\frac{4}{3}\pi r^3$, en er zitten 4 atomen in een eenheidscel met ribbe a .
- Het percentage gevulde ruimte in een BCC-structuur is $2 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{1}{4}\sqrt{3}\right)^3 = 68,0\%$
- in een FCC-structuur is dit $4 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{1}{4}\sqrt{2}\right)^3 = 74,0\%$
- De volumeverandering is $74/68 = 1,088$. Dus 8,8% volumevergroting
- $\sqrt[3]{8,8} = 2,1\%$ in één lengterichting

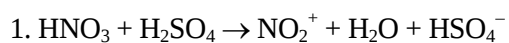
1
1
1
1
1
1
1
1



2 Pure explosieve kracht

(29 punten)

□6 maximaal 6 punten



- juiste formules links van de pijl 1
- juiste formules rechts + juiste coëfficiënten 1
- 2. (HNO_3 (het zwakste zuur) wordt geprotoneerd en valt uiteen in NO_2^+ en H_2O)
- hiervoor is sterk zuur nodig (zwavelzuur) 1
- dat heel goed water bindt. 1
- 3. (NO_2^+ reageert met de (π -wolk van de) benzeenring:)
- elektrofile 1
- aromatische substitutie ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) 1

□7 maximaal 5 punten

- 1. CH_3 is een (licht activerende,) ortho/para richtende substituent 1
- er ontstaat een mengsel van 2 (ortho) en 4 (para) nitrotolueen 1
- NO_2 is een (sterk desactiverende,) meta-richtende substituent 1
- er ontstaat een mengsel van 2,4 (ortho, para) dinitrotolueen en 2,6 (ortho, ortho) dinitrotolueen. 1
- 2. (uit het mengsel van 2,4 en 2, 6 dinitrotolueen ontstaat alleen 2,4,6 trinitrotolueen): het is het enige product. 1

□8 maximaal 2 punten

- de NO_2 groep is sterk deactiverend 1
- daarom verloopt de eerste nitroering het snelst, de tweede langzamer en de derde het langzaamst. 1

□9 maximaal 14 punten

- 1. Spectra C en D. MS geeft een oneven waarde voor de molecuulionpiek 1
- conclusie: er is een oneven aantal stikstofatomen in het molecuul (stikstofregel): C en D zijn de mononitrotolueen verbindingen. 1

of

- D geeft een dubbel doublet in aromaatsgebied 1
 - conclusie dat dit alleen voor de (tweevoudige symmetrie in) 4-nitrotolueen mogelijk is. 1
- Methylgroep bij hoog veld, lage ppm, bij eerste benadering niet karakteristiek voor toekenning*

2. Spectra C en D

- spectrum D laat 2 aromaatsignalen zien die beide een doublet zijn 1
- conclusie: op basis van symmetrie is dit het spectrum van 4-nitrotolueen 1
- spectrum C laat 4 aromaatsignalen zien met een patroon van doublet-triplet-triplet-doublet, waarvan de laatste twee elkaar onderling overlappen 1
- conclusie dat dit wijst op vier naast elkaar gelegen protonen. (formeel zijn de tripletten dubbele doubletten): het spectrum van 2-nitrotolueen 1

3. het spectrum van de derde mononitrotolueen

- dit is 3-nitrotolueen 1
- met vier aromaatsignalen: 1 singlet en 3 multipletten (twee doubletten en een triplet) en singlet in alifaatgebied 1

4. spectra A en B: dinitrotolueenverbindingen. (MS geeft een even waarde voor de molecuulionpiek, dus een even aantal stikstofatomen in molecuul (stikstofregel))

of

omdat D een dubbel doubletpatroon in aromaatsgebied geeft dat alleen voor 4-nitrotolueen mogelijk is. En dus zijn A en B de dinitroverbindingen

of

omdat A's aromaatspatroon van een singlet met doublet-doublet alleen voor een dinitroverbinding kan kloppen en niet voor een mono.)

Methylgroep bij hoog veld, lage ppm, bij eerste benadering niet karakteristiek voor toekenning

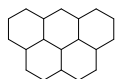
- Spectrum A laat 2 aromaatsignalen zien in een doublet-triplet patroon, waarvan de doublet een twee keer zo hoge intensiteit heeft. 1
- conclusie dat dit wijst op drie naast elkaar gelegen protonen met een tweevoudige symmetrie die de doubletprotonen identiek maakt: A is de 2,6-nitrotolueen
- er zijn zes dinitrotolueenisomeren waarvan er drie een singlet in het aromaatsgebied kunnen geven: de 2,4-, de 3,4-, en de 3,5-. 1
- Deze laatste geeft echter twee singletten. Dus blijven de 2,4-, de 3,4- over. De 2,4 is op synthese gronden de meest waarschijnlijke en blijft na toekenning van de 2,6 isomeer als enige over: conclusie dat spectrum B van 2,4-dinitrotolueen is.

5. 3,5-dinitrotolueen geeft:

- twee singletten in het aromaatsgebied 1
- plus een singlet in alifaatsgebied 1

□10 maximaal 2 punten

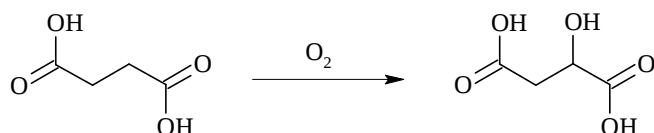
- 1 singlet in alifaatsgebied en 1 singlet in aromaatsgebied 1
- met verhouding 3 : 2 1



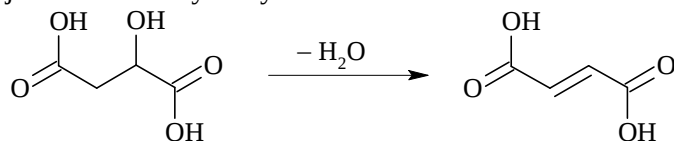
3 Enzym, puur voor de snelheid

(18 punten)

□11 maximaal 4 punten



- structuurformule van barnsteenzuur juist plus O_2 1
- juiste formule hydroxybutaandizuur 1



- onttrekking water 1
- juiste structuurformule fumaarzuur (*trans*) 1

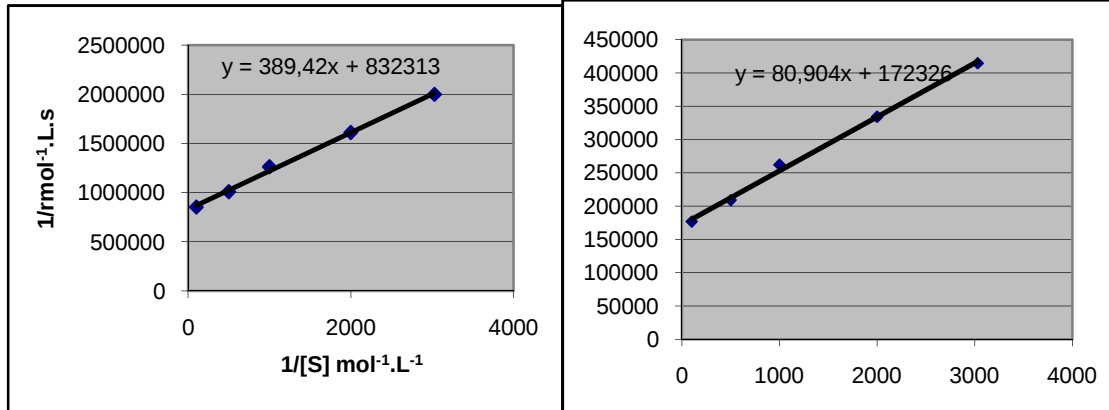
□12 maximaal 8 punten

· Michaelis-Menten vergelijking: $V = \frac{V_{\max}[S]}{K_M + [S]}$ en dus $\frac{1}{V} = \frac{K_M}{V_{\max}}[S] + \frac{1}{V_{\max}}$

· Uitzetten van $1/V$ tegen $1/[S]$ (evt op grafische rekenmachine)

1. bij 20°C geeft dit:

Hetzelfde uitvoeren voor 40°C geeft:



· notie dat helling = $\frac{K_M}{V_{\max}}$

· en asafsnede = $\frac{1}{V_{\max}}$

2. Bij 20 °C

· $V_{\max} = 1/832313 = 1,2015 \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$

· $K_M = 389,42 \times 1,2015 \cdot 10^{-6} = 0,4679 \text{ mmol}^{-1} \text{ L}^{-1}$

Bij 40 °C

· $V_{\max} = 1/172326 = 5,8030 \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$

· $K_M = 80,904 \times 5,8030 \cdot 10^{-6} = 0,4695 \text{ mmol}^{-1} \text{ L}^{-1}$

□13 maximaal 3 punten

· $V_{\max} = k_{\text{kat}} \cdot [E]_0$

· $k_{\text{kat},20} = 0,12015 \text{ s}^{-1}$

· $k_{\text{kat},40} = 0,5803 \text{ s}^{-1}$

□14 maximaal 3 punten

· De Arrheniusvergelijking is: $k_T = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$; invullen van twee k -waarden bij twee temperaturen

(uitgedrukt in Kelvin) in: $\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

· $\ln 0,5803 - \ln 0,12015 = -\frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{293} \right)$

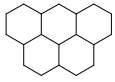
· $E_a = 60,03 \text{ kJ mol}^{-1}$

of rechtstreeks met de formule in Binas 37A:

· $E_a = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}$

· $E_a = 8,314 \frac{293 \cdot 313}{293 - 313} \ln \frac{0,12015}{0,5803}$

· $E_a = 60,03 \text{ kJ mol}^{-1}$



4 Brandstofcel laat milieu puur

(17 punten)

□15 maximaal 3 punten

$$\Delta_r H^\theta = 2 \cdot (-285,83) + (-393,51) - (-74,81) - 0 = -890,36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- juiste tekens 1
- juiste coëfficiënten 1
- juiste berekening 1

□16 maximaal 5 punten

$$1. \Delta_r S^\theta = 2 \cdot 69,91 + 213,74 - 186,26 - 2 \cdot 205,14 = -242,98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- juiste tekens 1
- juiste coëfficiënten 1
- juiste berekening 1
- 2. Bij de reactie wordt netto 2 mol gas omgezet in vloeistof. 1
- De multipliciteit / het aantal vrijheidsgraden / de 'wanorde' van vloeistof is veel kleiner dan die van gas waardoor de entropie dus afneemt. 1

□17 maximaal 3 punten

$$W_{\max} = \Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta = -890,36 - 298,15 \cdot (-242,98 \cdot 10^{-3}) = -817,92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(Negatief dus de cel levert arbeid.)

- notie dat gibbs vrije energie = werkzame energie 1
- juiste formule plus invullen 1
- berekening 1

□18 maximaal 2 punten

$$Q = T \Delta_r S^\theta = 298,15 \cdot (-242,98) = -72,44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

of:

$$Q = \Delta_r H^\theta - W = -890,36 - (-817,92) = -72,44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(Negatief dus er komt warmte vrij.)

- notie dat de entropieterm staat voor het warmteverlies 1
- juiste formule plus berekening 1

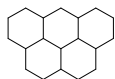
□19 maximaal 4 punten

- 1. De halfreactie aan de minpool is: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$ 2
(pluspool: $2 \text{O}_2(\text{g}) + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$)

Het aantal elektronen in de reactie is dus 8.

$$E = \frac{-\Delta_r G^\theta}{nF} = \frac{817,92 \cdot 10^3}{8 \cdot 96485} = 1,0596 \text{ V}$$

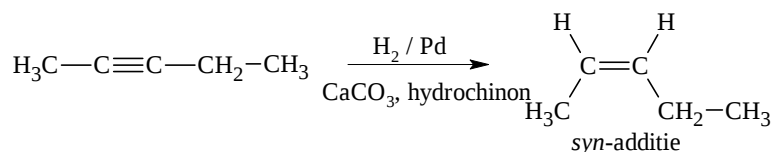
- notie dat elektrische arbeid = $-nFE$ (is gibbs vrije energie) 1
- invullen en berekening 1



5 Alles uit puur pentyn

(18 punten)

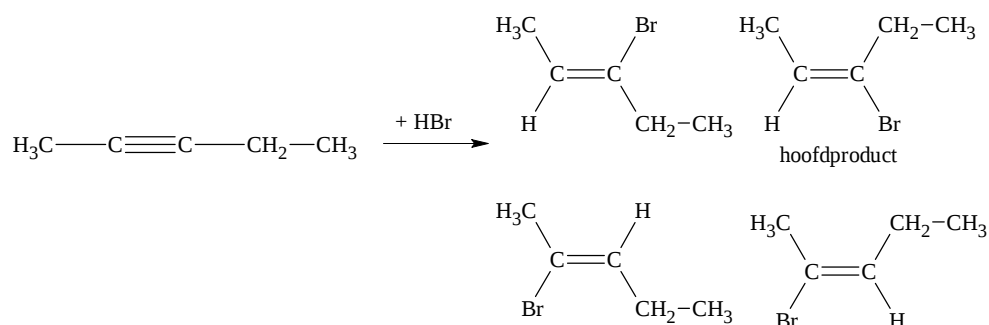
□20 maximaal 2 punten



- additie van één H_2 per molecuul
- synadditie

1
1

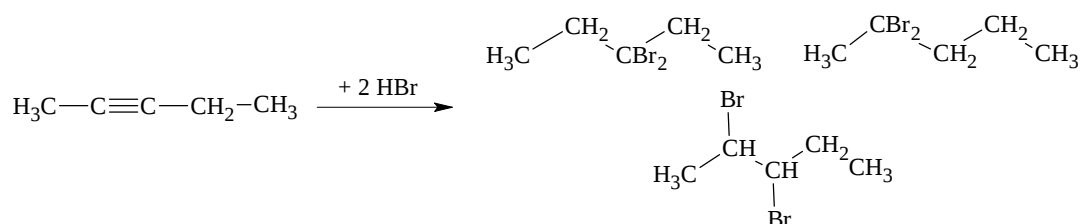
□21 maximaal 6 punten



- per juist reactieproduct
- juiste motivatie hoofdproduct

1
2

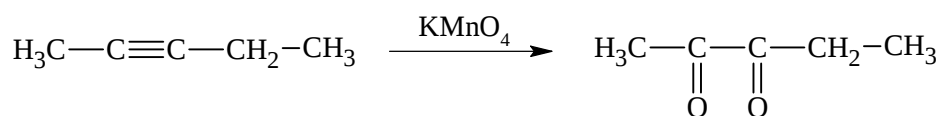
□22 maximaal 5 punten



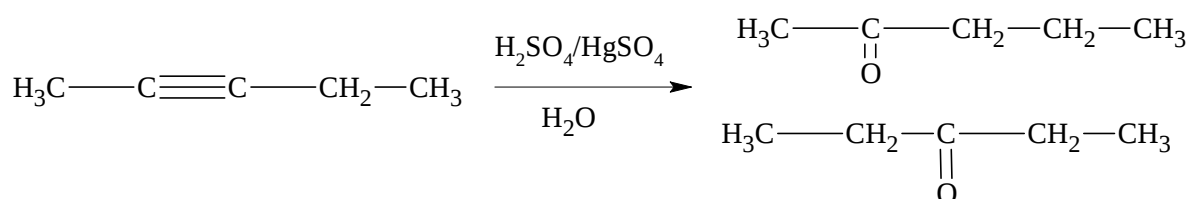
- per juist reactieproduct
- redelijke motivatie hoofdproduct

1
2

□23 maximaal 2 punten



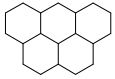
□24 maximaal 3 punten



- één keton juist
- beide juist

2
3

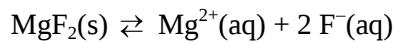
indien bij foute antwoorden er een notie is dat eerst water wordt geaddeerd, waarna de gevormde alcohol wordt omgezet in keton: maximaal 1 punt



6 Puur rekenen

(19 punten)

□25 maximaal 9 punten



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

$$\cdot \text{Mg}^{2+} + \text{F}^{-} \rightleftharpoons \text{MgF}^{+} \quad K = \frac{[\text{MgF}^{+}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]} = 63 \quad 1) \quad 1$$

$$\cdot \text{Stel de oplosbaarheid in mol L}^{-1} \text{ gelijk aan } s, \text{ dan geldt} \\ [\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgF}^{+}] = s \text{ en } [\text{F}^{-}] + [\text{MgF}^{+}] = 2s \Rightarrow [\text{F}^{-}] - [\text{Mg}^{2+}] = s; \text{ dus} \\ [\text{MgF}^{+}] = s - [\text{Mg}^{2+}] \text{ en } [\text{F}^{-}] = s + [\text{Mg}^{2+}]; \quad 3$$

$$\cdot \text{substitueren in 1) levert: } \frac{s - [\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}](s + [\text{Mg}^{2+}])} = 63 \quad 1$$

$$\cdot s = \frac{0,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{62,31 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad 1$$

$$\cdot 2,09 \cdot 10^{-3} - x = 0,132x + 63x^2; 63x^2 + 1,132x - 2,09 \cdot 10^{-3} = 0 \quad 1 \\ x = \frac{-1,132 + \sqrt{1,281 + 0,527}}{126} = 1,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = [\text{Mg}^{2+}]$$

$$\cdot [\text{MgF}^{+}] = 2,09 \cdot 10^{-3} - 1,70 \cdot 10^{-3} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \\ [\text{F}^{-}] = 2,09 \cdot 10^{-3} + 1,70 \cdot 10^{-3} = 3,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\cdot K_s = 1,70 \cdot 10^{-3} \cdot (3,79 \cdot 10^{-3})^2 = 2,4 \cdot 10^{-8} \quad 1$$

□26 maximaal 2 punten

$$\cdot K_b(\text{F}^{-}) = 1,4 \cdot 10^{-11} \\ \cdot \text{zeer zwakke base, reageert dus nauwelijks met H}_2\text{O}$$

□27 maximaal 4 punten

$$\cdot 2,4 \cdot 10^{-8} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot (0,10)^2 \Rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad 1$$

$$\cdot \frac{[\text{MgF}^{+}]}{2,4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,10} = 63 \Rightarrow [\text{MgF}^{+}] = 1,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad 1$$

$$\cdot s = 2,4 \cdot 10^{-6} + 1,51 \cdot 10^{-5} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad 1$$

$$\cdot 1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 62,31 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,1 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad 1$$

□28 maximaal 4 punten

$$\cdot \frac{16 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{78,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad 1$$

$$\cdot \text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^{-}; K_s(\text{CaF}_2) = 2,05 \cdot 10^{-4} \cdot (2 \cdot 2,05 \cdot 10^{-4})^2 = 3,45 \cdot 10^{-11} \quad 1$$

$$\cdot 3,45 \cdot 10^{-11} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot 0,10^2 \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 3,45 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \quad 1$$

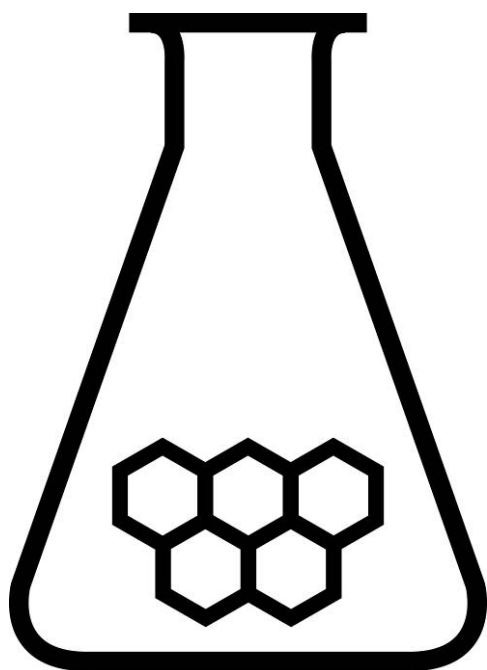
$$\cdot 3,45 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 78,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad 1$$

NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

EINDTOETS PRACTICUM

Universiteit Twente
Enschede

dinsdag 13 juni 2006

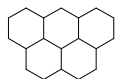


**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**



- Deze eindtoets bestaat uit 3 practicumonderdelen en 3 antwoordbladen
- De toets duurt maximaal 4 klokuren. Binnen deze tijd moeten ook de antwoordbladen ingevuld en ingeleverd zijn
- De maximumscore voor dit practicum bedraagt 40 punten
- Bij elk practicumonderdeel is het maximale aantal punten vermeld
- Je wordt beoordeeld op praktische vaardigheid en veiligheid met maximaal 10 punten
- Vermeld op elk antwoordblad je naam (rechts boven)
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5^e druk (of 4^e druk)
- Begin met het tweede gedeelte (d.m.v. verwarmen) van practicumonderdeel 2. Voer direct daarna practicumonderdeel 1 uit. Probeer vervolgens de overige practicumonderdelen zo goed mogelijk in het geheel in te passen
- Werk snel en efficiënt. Geschatte tijd/aantal punten:

onderdeel	uur	pt
1	1½	12
2	1¼	12
3	1	6



Isomerisatie van dimethylmaleaat naar dimethylfumaraat

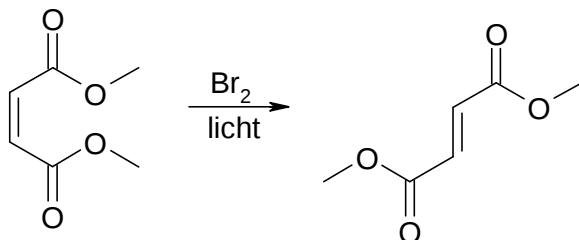
Veiligheid

Broom is giftig en corrosief; broomdampen zijn erg schadelijk. Dichloormethaan kan schadelijk zijn wanneer het ingeslikt, ingeademd of op de huid gekregen wordt. Vermijd contact met broom en dichloormethaan en adem geen dampen in.

Werk in de zuurkast!

Theorie

De dimethylester van 2-buteendizuur komt in twee configuraties voor: de *cis*- en de *trans*-configuratie. De *cis*-configuratie wordt dimethylmaleaat genoemd; de *trans*-configuratie heet dimethylfumaraat. Wanneer aan dimethylmaleaat broom wordt toegevoegd en het mengsel wordt beschenen met licht, zal er een omzetting van de *cis*-configuratie naar de *trans*-configuratie plaats vinden.



De reactie van dimethylmaleaat naar dimethylfumaraat

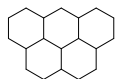
Voorschrift

In een erlenmeyer vind je 2,0 gram dimethylmaleaat. Voeg hieraan enkele druppels 1 M broom in dichloormethaan toe. Ga door met druppelen totdat de bruine kleur blijft. Plaats de erlenmeyer in een 100 mL bekglas halfvol warm (40 °C) water en zet het geheel in het licht. Verwarm minstens 15 minuten; haal dan de erlenmeyer (met inhoud) weg en koel deze tot de kristallisatie compleet is (gebruik indien nodig ijswater). Verzamel het product door vacuümfiltratie over een büchnertrechter, was het product met een kleine hoeveelheid koud 1:1 ethanol-water mengsel en droog het op het filter door afzuiging.

Lever het product in op een petrischaaltje: de practicumassistent zal het voor je in de stoof zetten, zodat het product kan drogen. Bepaal later de massa van je product.

Vragen

- ☐ 1 Waarom is dimethylmaleaat een vloeistof en dimethylfumaraat een vaste stof? ½pt
- ☐ 2 Waarom verloopt de reactie naar rechts en reageert het intermediair niet terug naar dimethylmaleaat? 1pt
- ☐ 3 Bereken het rendement van de door jou uitgevoerde reactie. Het kan zijn dat dit rendement hoger is dan 100%, omdat er nog water in je product aanwezig is. ½pt



Kwantitatieve bepaling van het kristalwatergehalte in kaliumtrioxalatoferraat.hydraat, $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot x H_2O$

Veiligheid

Wees voorzichtig met het werken met geconcentreerd zwavelzuur. Voeg altijd geconcentreerd zuur toe aan water en nooit water aan geconcentreerd zuur. Kaliumpermanganaatoplossing heeft een intens paarse kleur, vermijd contact met de oplossing.

Met behulp van een titratie

Weeg ongeveer 150 mg van het kaliumtrioxalatoferraat¹ nauwkeurig² af in een weegschuitje en breng dit kwantitatief over in een 250 mL erlenmeyer.

Zorg dat er minstens 50 mL water in de erlenmeyer zit en voeg 3,5 mL geconcentreerd zwavelzuur toe (pas op voor spatten!) en verdun met water tot ongeveer 100 mL.

Titreer bij een temperatuur van 55-60 °C met 0,02 M $KMnO_4$ tot de paarse kleur net niet meer verdwijnt. Herhaal deze procedure 2 maal.

Met behulp van verwarmen

Het watergehalte kan ook bepaald worden door het meten van gewichtsverschillen voor en na verwarming. Hiertoe moet je ook het gewicht van het petrischaaltje kennen.

Weeg in een petrischaaltje ongeveer 1 g nauwkeurig af en verwarm dit in een droogstoof (vraag een assistent om het in de stoof te zetten) bij een temperatuur van 120 °C gedurende tenminste 2½ uur. Petrischaaltje merken met viltstift. Om 16.30 uur worden alle monsters door de assistent uit de stoof gehaald.

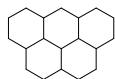
Laat het petrischaaltje afkoelen en weeg het met inhoud nogmaals.

Vragen

- | | |
|---|-----|
| ☐ 1 Geef de reactievergelijking die tijdens de titratie optreedt. | 1pt |
| ☐ 2 Bereken het watergehalte van het kaliumtrioxalatoferraat uitgaande van de titratiegegevens. | ½pt |
| ☐ 3 Bereken het watergehalte van het kaliumtrioxalatoferraat uitgaande van het gewichtsverlies na verwarmen. | ½pt |

¹ Denk erom: dit preparaat is lichtgevoelig!

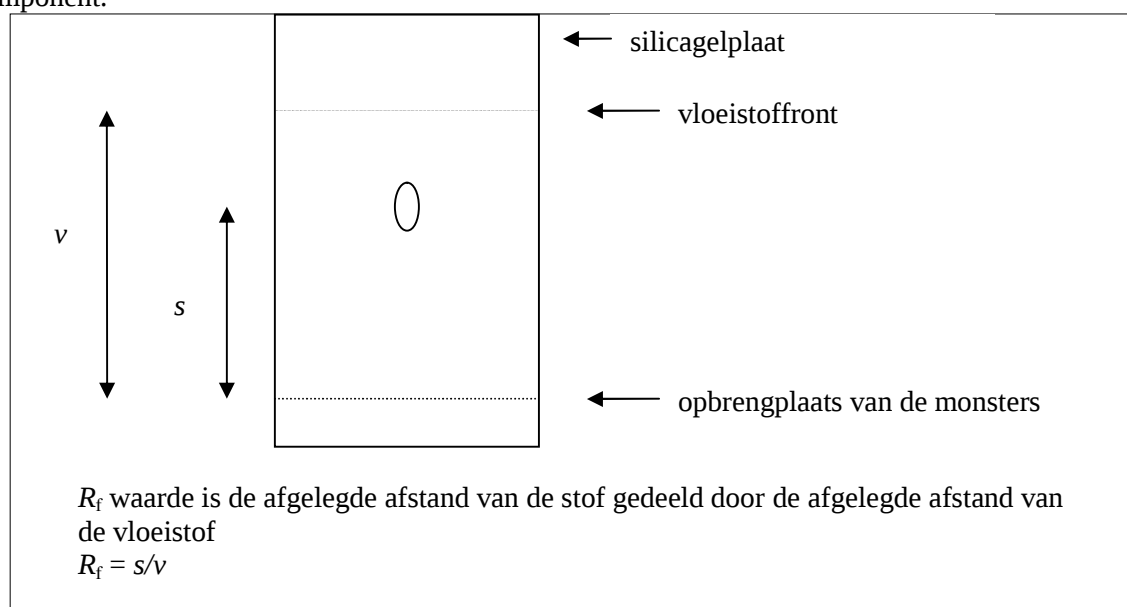
² Dit betekent dat de exacte hoeveelheid **nauwkeurig** gewogen moet worden, en ongeveer 150 mg moet zijn.



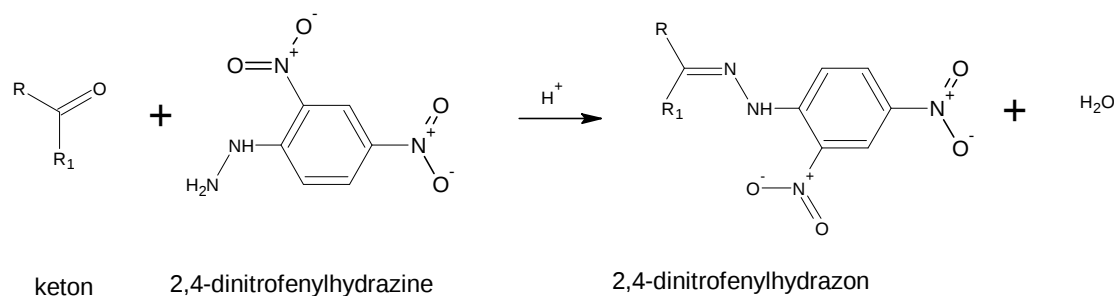
Identificatie van een keton(mengsel) met dunne-laagchromatografie

Inleiding

Bij dit experiment ga je een mengsel van twee onbekende ketonen (verbinding met een C=O) identificeren door gebruik te maken van dunne-laagchromatografie. Dunne-laagchromatografie lijkt veel op papierchromatografie. Ook bij dunne-laagchromatografie onderscheiden we een stationaire fase (plaatje bedekt met een laagje adsorberend poeder) en een mobiele fase (de loopvloeistof). Dunne-laagchromatografie kan zowel gebruikt worden om zuivere stoffen te identificeren, als om de samenstelling van mengsels vast te stellen. Als we een onbekende stof hebben die gelijk is aan een stof uit een beperkte hoeveelheid kan dunne-laagchromatografie uitsluitel geven. Op de plaat worden dan monsters van de onbekende stof en van de bekende stoffen opgebracht, waarna de plaat met een geschikte loopvloeistof wordt ontwikkeld. Indien de berekende R_f waarden (zie inzet) voor de onbekende stof en voor een van de bekende stoffen overeenkomen, is er sprake van eenzelfde component.



Omdat gekleurde vlekken goed op een dunne-laagplaat te zien zijn, worden de ketonen eerst omgezet in een gekleurd derivaat. We gebruiken daar in dit geval 2,4-dinitrofenylhydrazine voor. Het maken van een derivaat kun je zien als een synthese op kleine schaal, omdat je maar weinig stof nodig hebt voor de dunne-laagscheiding. Van het 2,4-dinitrofenylhydrazine wordt een oplossing gemaakt in ethanol en daaraan wordt zwavelzuur toegevoegd. Na de omzetting van het keton met de oplossing met 2,4-dinitrofenylhydrazine wordt het product afgefilterd en daarna gewassen met water. Het derivaat wordt daarna gezuiverd door herkristallisatie.



Veiligheid

Voer de syntheses uit in de zuurkast. Het dunne-laagexperiment kan gewoon in de labzaal.

Uitvoering

Je krijgt een mengsel van twee ketonen en een viertal bekende ketonen.

Zet eerst de ontwikkeltank klaar. Doe in een jampotje een filtreerpapiertje, een deel ligt op de bodem en de randen steken naar boven. De bedoeling is dat de vloeistof erin trekt en doordat er nu een groter oppervlak is, gemakkelijk verdampt. Giet loopvloeistof (dichloormethaan) in het potje tot een hoogte van ongeveer een halve centimeter. Doe de deksel op het potje en zet het weg. Zet op een chromatografieplaatje een dun potloodstreepje op ongeveer 1 cm van de onderkant (de streep moet boven de vloeistof in het jampotje staan nadat het plaatje in het potje is gezet). Markeer op deze lijn met potlood met vijf puntjes de opbrengplaatsen van de stoffen. Houd goed bij welke stof je waar opbrengt.

Zet reageerbuisjes klaar om daar het onbekende ketonmengsel en de bekende methylketonen in te doen. Pas 1 mL van de 2,4-dinitrofenylhydrazine-oplossing af in elke reageerbuis en voeg aan elke buis 1 druppel van een bekende methylketon toe. Houd je een oplossing over, dan kun je die zo gebruiken voor de dunne-laagchromatografie. Ontstaat er een neerslag, laat dit dan bezinken en gebruik de bovenstaande oplossing voor de chromatografie. Indien nodig kun je het monster voor opbrengen op de plaat verdunnen met een beetje dichloormethaan.

Breng met een capillair buisje op je dunne-laagplaat een spot van elk van de oplossingen aan op de gemarkeerde plaatsen. Maak het capillairtje schoon door het in een oplossing van dichloormethaan te dopen en op een filtreerpapiertje leeg te laten lopen. Stip tweemaal kort aan om de vlek niet te groot te maken. Als je dat handig lijkt mag je ook zelf gemaakte mengsels op de plaat opbrengen. Ontwikkel de plaat in een ontwikkeltank gebruik makend van dichloormethaan als loopvloeistof. Haal de plaat uit de vloeistof en markeer het vloeistoffront met een potlood zodat je na droging de R_f waarden kunt bepalen.

Vragen

- | | | |
|----------------------------|--|-----|
| ☐ 1 | Lever de plaat in en de berekende R_f waarden. Lever ook je derivaat van het onbekende ketonmengsel in. | 2pt |
| ☐ 2 | Welk onbekend ketonmengsel had je? Motiveer je antwoord. | 3pt |
| ☐ 3 | De loopvloeistof die je gebruikt hebt, heeft een bepaalde polariteit. Leg uit waarom in dit geval deze loopvloeistof geschikt is (en we bv. beter niet methanol kunnen gebruiken). | 1pt |

Practicumtoets antwoordblad naam:

onderdeel 1: Isomerisatie van dimethylmaleaat naar dimethylfumaraat 12pt

massa product (voor drogen): 2,0... g	beoordeling preparaat:	Kleur (6pt)
massa product (na drogen): g (4pt)		kristalvorm
	paraaf assistent:	vochtgehalte

Antwoorden bij de vragen:

☐ 1 dimethylmaleaat is een vloeistof omdat: ½pt

dimethylfumaraat is een vaste stof omdat:

☐ 2 de reactie verloopt naar rechts omdat: 1pt

☐ 3 berekening rendement in %: ½pt

m.b.v. titratie:

molariteit KMnO_4 -oplossing:

Paraaf zaalassistent:

mol L^{-1}

inweeg:	(g)	1	2	3	
weegschuitje + monster					
weegschuitje					gemiddeld:
monster					
titratie	mL	1	2	3	
eindstand					
beginstand					gemiddeld:
verbruik					

Nauwkeurigheid: 5pt

Reproduceerbaarheid: 2pt

m.b.v. verwarmen:

inweeg: petrischaaltje + monster: g

Paraaf zaalassistent:

petrischaaltje g

massa monster (voor) g

massa monster (na) g (3pt)

Antwoorden bij de vragen:

☐ 1 reactievergelijking: 1pt

☐ 2 berekening x (kristalwatergehalte) (titratie): ½pt

☐ 3 berekening x (verwarmen): ½pt

onderdeel 3: Identificatie van een onbekend keton

6pt

TLC-plaat beoordeling:

(1pt)

Paraaf zaalassistent:

Antwoorden bij de vragen:

☐ 1 1pt

keton	1	2	3	4	5
v (mm)					
s (mm)					
R_f					

☐ 2 Keton(mengsel):

3pt

Motivatie:

☐ 3 Deze loopvloeistof is geschikt omdat:

1pt