

# 29<sup>e</sup> NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE



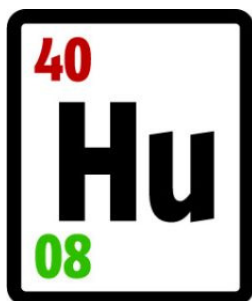
Universiteit Utrecht

4 – 11 juni 2008

## EINDTOETS THEORIE

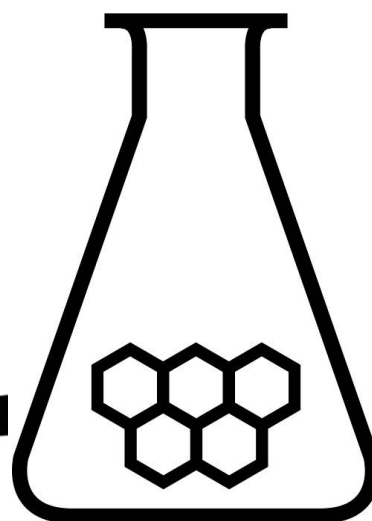
antwoordmodel

maandag 9 juni 2008, 8.30 – 12.30u



**40th International  
Chemistry Olympiad**

2008 Budapest, Hungary



**SCHEIKUNDE  
OLYMPIADE**

- Deze eindtoets bestaat uit 32 deelvragen verdeeld over 7 opgaven
- Bij deze toets hoort een antwoordblad
- Gebruik voor elke opgave een apart antwoordvel, voorzien van naam
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 138 punten
- De eindtoets duurt maximaal 4 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5<sup>e</sup> druk
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert

## Opgave 1 Bakpoeder in oplossing

(15 punten)

□1 maximaal 4 punten

$$\begin{aligned} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} &= K_{\text{ev}} && 1 \\ \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = K &= \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_{\text{Z2}}}{K_{\text{Z1}}} && 2 \\ \cdot \frac{K_{\text{Z2}}}{K_{\text{Z1}}} &= \frac{4,7 \cdot 10^{-11}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 1,0(4) \cdot 10^{-4} && 1 \end{aligned}$$

□2 maximaal 5 punten

$$\begin{aligned} \cdot \text{Voor het evenwicht } \text{H}_2\text{CO}_3 &\rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \text{ geldt:} && 2 \\ \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{\text{Z1}} \times K_{\text{Z2}} && 2 \\ \cdot \text{Omdat } K_{\text{ev}} &\gg K_{\text{Z1}} \text{ en } K_{\text{Z2}} \text{ geldt voor een waterstofcarbonaatoplossing bij benadering:} \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] &= [\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow K = [\text{H}^+]^2 \\ \cdot \text{pH} &= \frac{\text{p}K_{\text{Z1}} + \text{p}K_{\text{Z2}}}{2} && 1 \end{aligned}$$

□3 maximaal 2 punten

$$\text{pH} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34$$

*opm bij verwaarlozing van de zure bijdrage van  $\text{HCO}_3^-$  met als gevolg een hogere pH (bij juiste berekening)* 1

□4 maximaal 4 punten

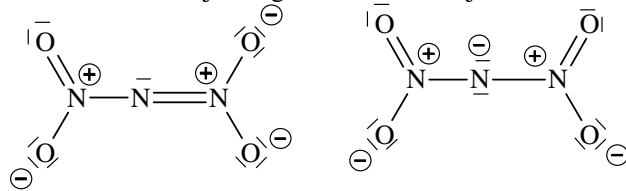
- 1. De aanname  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$  is juist als  $[\text{H}^+] \ll [\text{CO}_3^{2-}]$  2
- 2. Gaan we ervan uit dat de oplossing van  $\text{NaHCO}_3$  steeds een pH van ongeveer 8 zal hebben, dan is deze benadering juist als  $[\text{CO}_3^{2-}] \gg 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . 1
- Houden we dan toch nog vast aan de aanname  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$  en maken we gebruik van  $K_{\text{ev}}$  dan volgt:  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . 1  
of  
Een meer precieze schatting gaat uit van  $K$  en neemt mee dat een fout van 1% in  $[\text{H}^+]$  pas optreedt als de afwijking van  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  ten opzichte van  $[\text{CO}_3^{2-}]$  2% bedraagt, etc..

## Opgave 2 Vaste raketbrandstof

(15 punten)

□5 maximaal 4 punten

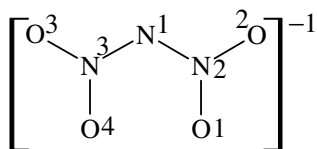
Voorbeelden van juiste grensstructuren zijn:



- per juiste grensstructuur 1

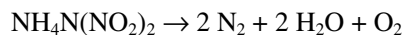
*Opm. Als een of meerdere juiste grensstructuren (atomen onderling juist verbonden, juiste aantal valentie-elektronen en juiste formele ladingen), een vreemde ladingverdeling hebben: minus 1 punt.*

□6 maximaal 2 punten



- $\angle \text{N}_3\text{N}_2\text{N}_1 \leq 120^\circ$ . Het  $< 120^\circ$  is waarschijnlijk doordat repulsie lp-bp  $>$  repulsie bp-bp 1
- $\angle \text{N}_3 = \angle \text{N}_2 = 120^\circ$ : alle bindingen rond deze atomen zijn gelijk op basis van de getekende grensstructuren 1

□7 maximaal 2 punten



- juiste formules links en rechts van de pijl 1
- juiste coëfficiënten 1

□8 maximaal 6 punten

reactant	-4×	N-H	1564	product	2×	N≡N	-1882
kJ mol <sup>-1</sup>	-3×	N-O	603		4×	O-H	-1868
	-1×	N=O	607		1×	O=O	-495
	-1×	N-N	160				
	-1×	N=N	418				
totaal			3352				-4245

$$\Delta_r H = 3352 - 4245 = -893 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- vermelding alle verbroken bindingen 1
- vermelding alle gevormde bindingen 1
- juiste tekens 1
- juiste berekening 1
- Aannames: 1. bindingsorden hele getallen (1 grensstructuur gebruikt) 1
- 2. binding tussen ammonium- en dinitramideion verwaarloosd (Madelungpotentiaal van het rooster) 1

□9 maximaal 1 punt

De hoge bindingsenergie van  $\text{N}_2$ , want  $1 \times \text{N} \equiv \text{N} > 1,5 \times \text{N} = \text{N} > 3 \times \text{N} - \text{N}$

Alternatief: de vorming van  $\text{H}_2\text{O}$  + verklaring

### ■ Opgave 3 Als A reageert

(22 punten)

□10 maximaal 3 punten

- $\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k dt$  1
- $\int_0^t \frac{1}{[A]} d[A] = \int_0^t -k dt$  1
- $[\ln [A]]_0^t = [-kt]_0^t \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$  1

□11 maximaal 8 punten

- 1.  $\ln \frac{1,0}{0,20} = k \times 20 \text{ (min)}$  1
- $k = \frac{\ln 5,0}{20 \text{ min}} = 0,080 \text{ min}^{-1}$  1
- 2.  $\ln 2 = (0,080 \text{ min}^{-1}) t_{1/2}$  1
- $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,080 \text{ min}^{-1}} = 8,7 \text{ min}$  1
- 3.  $\ln \frac{1,0}{0,010} = (0,080 \text{ min}^{-1}) t$  1
- $t = \frac{\ln 100}{0,080 \text{ min}^{-1}} = 58 \text{ min}$  1
- 4.  $-\ln x = (0,080 \text{ min}^{-1}) \times (24 \times 60 \text{ min})$  1
- $x = 9,3 \cdot 10^{-51}$  1

□12 maximaal 7 punten

- voorraad  $\rightarrow A \rightarrow$  afbraak 1
- $\frac{d[A]}{dt} = +0,0010 \text{ M min}^{-1} = k_1$  1
- $\frac{d[A]}{dt} = -k_2 [A]; k_2 = 0,080 \text{ min}^{-1}$  1
- stationaire toestand:  $\frac{d[A]}{dt} = k_1 - k_2 [A] = 0$  2
- $[A] = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0,0010 \text{ M min}^{-1}}{0,080 \text{ min}^{-1}}$  1
- $[A] = 0,013 \text{ M}$  1

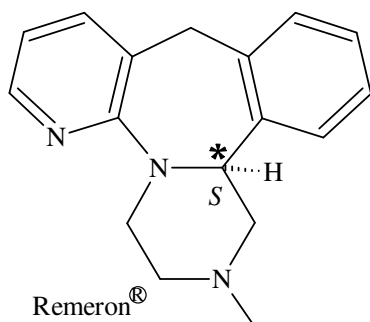
□13 maximaal 4 punten

- Binas 37A:  $k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$  1
- $\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right)}{A \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right)}$  1
- $25 = \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right)$  1
- $\Delta E_a = -RT \ln 25 = -(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(293 \text{ K}) \ln 25 = -7,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  1

## ■ Opgave 4 Blijf opgewekt

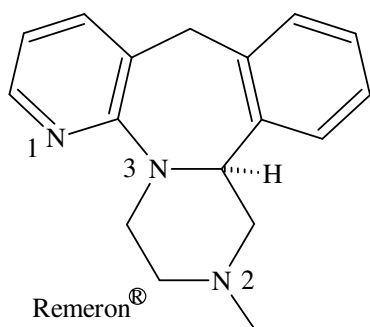
(35 punten)

□14 maximaal 3 punten



- asymmetrisch centrum juist 1
- absolute configuratie juist 1
- juiste toelichting op de keuze 1

□15 maximaal 3 punten

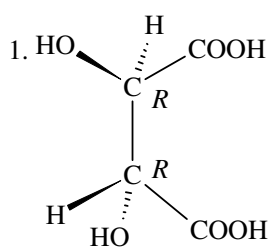


Niet-bindend elektronenpaar op N-3 naast aromatische ring maakt deze N positief en daardoor minder basisch.  
Hierdoor wordt de aromatische ring negatief en N-1 meer basisch

- volgorde juist
- toelichting juist

1  
2

□16 maximaal 9 punten

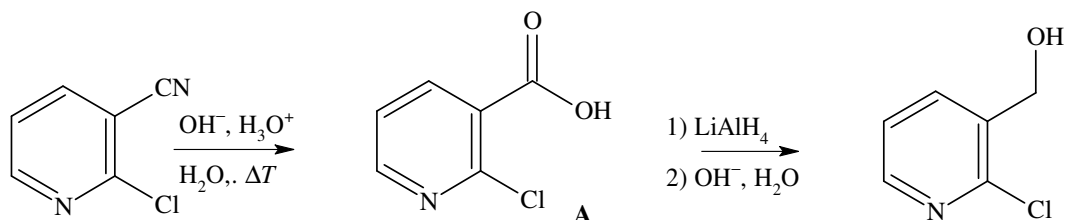


wijnsteenzuur

- beide configuraties juist
- een juiste configuratie
- 2. base (*R,S*) Remeron + (*R,R*)zuur → zouten:  $R^{\oplus}R^{-}$  en  $S^{\oplus}R^{-}$  (diastereomere zouten)
- Deze zouten hebben verschillende fysische eigenschappen (bijv. verschillend kristallisatiegedrag) waardoor je ze kunt scheiden
- De base Remeron kun je vervolgens weer vrijmaken met  $\text{OH}^-$

3  
1  
3  
2  
1

□17 maximaal 6 punten

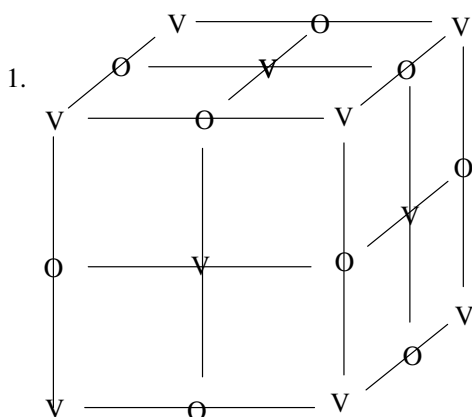


- 1 1<sup>o</sup> stap: zure/basische hydrolyse, verwarmen
- 2<sup>o</sup> stap: toevoeging lithiaaluminiumhydride en vervolgens basische hydrolyse
- 2 juiste structuurformule stof **A**

2  
2  
2



□21 maximaal 3 punten

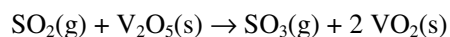


- alle atomen op de juiste plaats 1
- 2. de eenheidscel bevat  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  V-deeltjes 1
- de eenheidscel bevat  $12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4$  O-deeltjes 1

□22 maximaal 5 punten

- $5,758 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} : 66,941 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 8,602 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$  1
- $8,602 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \times 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 5,180 \cdot 10^{22} \frac{\text{VO-eenheden}}{\text{cm}^3}$  1
- Het volume van 4 VO-eenheden =  $\frac{4}{5,180 \cdot 10^{22}} = 7,722 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$  1
- De ribbe van de cel =  $\sqrt[3]{7,722 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 4,258 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 4,258 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  1
- De kortste V-V-afstand =  $\frac{1}{\sqrt{2}} \times 4,258 \cdot 10^{-10} = 3,011 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 30,11 \text{ nm}$  1

□23 maximaal 3 punten



- juiste formules vanadiumoxiden links en rechts van de pijl 1
- juiste formules zwaveloxiden links en rechts van de pijl 1
- juiste coëfficiënten 1

*Indien een toestandsaanduiding ontbreekt of onjuist is -1*

## ■ Opgave 6 Stoffen met een geurtje

(23 punten)

□24 maximaal 4 punten

- 1. Ze hebben beide een geconjugeerd  $\pi$ -systeem in de ring 1
- met  $4n+2$  elektronen ( $n = 2$ ) 1
- 2. notie dat er ook grensstructuren zijn met een +lading op een C-atoom en een -lading op een ander C-atoom (een lege p-orbitaal en een volle p-orbitaal) 1
- notie dat deze +lading altijd op de 7-ring zit en de -lading op de 5-ring 1

□25 maximaal 4 punten

- Op het carboanion in **4** zit een niet-bindend elektronenpaar dat bij het  $\pi$ -systeem hoort. 2
- **4** voldoet dus aan de regel van Hückel (met  $n = 1$ ). 1
- In **3** en **5** zitten maar 4 elektronen in het  $\pi$ -systeem en deze voldoen dus niet. 1

- 26 maximaal 4 punten
- 6 is een geconjugeerd systeem met 6 ( $n = 1$ )  $\pi$ -elektronen in de ring 1
  - de 2  $\pi$ -elektronen van de carbonylbinding leveren geen bijdrage vanwege de grote elektronegativiteit van O (in een paar grensstructuren is de CO-binding een enkele binding (en zit op O een extra NBP)) 2
  - 7 heeft maar 4  $\pi$ -elektronen in de ring (zie verder boven) 1
- 27 maximaal 4 punten
- 1. Het NBP op het onderste N-atoom telt mee voor de  $\pi$ -elektronen. 1
  - Het NBP op N rechtsboven (vormt een  $sp^2$ -hybrideorbitaal) doet niet mee ( $n = 1$ ) 1
  - 8 heeft dus 6  $\pi$ -elektronen 1
  - 2. De NBP's zijn dus niet identiek (het onderste NBP zit in een p-atoomorbitaal dat samen met de 3 p-orbitalen op C en het p-orbitaal op N (rechtsboven) 3  $\pi$ -M.O.'s vormt. 1
- 28 maximaal 7 punten
- In het geconjugeerde ringsysteem van pentaleen zitten  $4 \times 2 = 8$  elektronen 1
  - in dat van het dianion  $8 + 2 = 10$  1
  - het dianion is dus aromatisch, pentaleen zelf niet. 1
  - twee redelijk stabiele grensstructuren van het dianion getekend 4

## ■ Opgave 7 Isomeer, conformeer en mechanisme (13 punten)

- 29 maximaal 3 punten
- De substituenten met de grootste elektronenwolken (het meest elektronegatief) zitten op equatoriale plaatsen 2
  - verder alterneren de substituenten langs elke C–C-as. 1
- 30 maximaal 3 punten
- 
- Omklappen 1
  - Substituenten in juiste positie 1
  - Nu zitten de grote substituenten axiaal (ongunstig) 1
- 31 maximaal 2 punten
- Het meest-gesubstitueerde alkeen is niet ontstaan 1
  - dus niet-Saytzev. 1
- 32 maximaal 5 punten
- 1. de geëlimineerde H zit net als Br in een equatoriale positie zitten 1
  - H en Br die geëlimineerd worden hebben een anticonguratie 1
  - het concerted  $E_2$ -mechanisme verloopt via een anti-eliminatie 1
  - 2. het moet dus een 2<sup>e</sup> orde reactie zijn 1
  - $s = k [\text{BMCH}][\text{OH}^-]$  1