

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

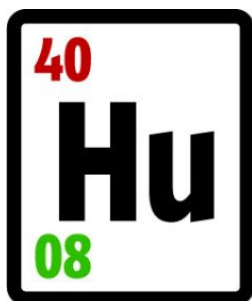


Universiteit Utrecht

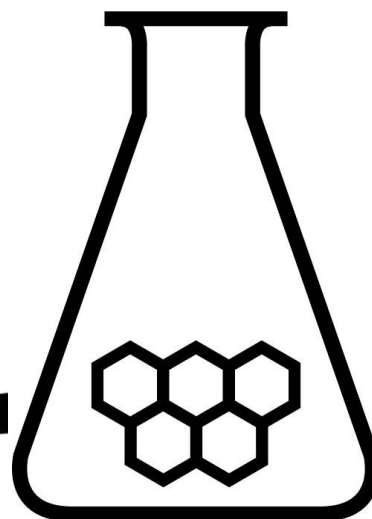
4 – 11 juni 2008

## EINDTOETS THEORIE opgaven

maandag 9 juni 2008, 8.30 – 12.30 u



**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)

Bakpoeder of zuiveringszout bestaat voornamelijk uit natriumwaterstofcarbonaat. Het belangrijkste evenwicht in een natriumwaterstofcarbonaatoplossing is



- 1 1. Geef van dit evenwicht de evenwichtsvoorwaarde. Gebruik daarbij als evenwichtsconstante  $K_{\text{ev}}$ . 4  
2. Bereken  $K_{\text{ev}}$  m.b.v. de zuurconstantes van de eerste en tweede ionisatie van  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
- 2 Leid het verband af tussen de pH van een  $\text{NaHCO}_3$ -oplossing en de  $\text{p}K_z$ -waarden van de eerste en tweede ionisatie van koolzuur. Maak hierbij gebruik van het evenwicht  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  en het antwoord op de vorige vraag. 5
- 3 Bereken de pH van een 0,0100 M  $\text{NaHCO}_3$ -oplossing. 2
- 4 1. Leg uit onder welke omstandigheden je antwoord bij □3 juist is. 4  
2. Maak een schatting van de ondergrens voor  $[\text{HCO}_3^-]$  waarbij de fout in de berekening van  $[\text{H}^+]$  (vraag □3) groter wordt dan 1%.

## Opgave 2 Vaste raketbrandstof

(15 punten)

Als vaste brandstof in raketmotoren wordt de verbinding ammoniumdinitramide,  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ , gebruikt.

- 5 Geef vier grensstructuren van het dinitramide-ion. 4
- 6 Geef een beredeneerde schatting van de bindingshoeken rond elk stikstofatoom in het dinitramide-ion. 2

Ammoniumdinitramide kan explosief ontleden in stikstof, water en zuurstof.

- 7 Geef de reactievergelijking van deze explosieve ontleding. 2

Hieronder staat een tabel met bindingsenthalpieën.

binding	H-H	N-H	N-N	N-O	O-H	O-O	O=O	N=O	N=N	N≡N
bindingsenthalpie $\text{kJ mol}^{-1}$	-432	-391	-160	-201	-467	-146	-495	-607	-418	-941

- 8 Geef een beredeneerde schatting van de reactie-enthalpie  $\Delta_r H$  van deze explosieve ontleding. Welke aanname/s heb je hierbij gemaakt? 6
- 9 Leg uit, wat in termen van stabiliteit van de reactieproducten de belangrijkste drijvende kracht achter deze ontleding is. 1

## Opgave 3 Als A reageert

(22 punten)

Voor een bepaalde reactie geldt dat de snelheid waarmee de concentratie van **A** afneemt wordt

$$\text{gegeven door: } \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}]$$

- 10 Leid een betrekking af tussen  $[\text{A}]_t$ ,  $[\text{A}]_0$ ,  $t$  en  $k$ . 3

Een meting bij 20 °C laat zien dat de concentratie van **A** in 20 minuten met 80% daalt.

- 11 Bereken: 8
1. de reactiesnelheidsconstante  $k$  (in  $\text{min}^{-1}$ );
  2. de halveringstijd  $t_{1/2}$  (in min);
  3. na hoeveel minuten de concentratie van **A** met 99% is gedaald;
  4. de fractie van **A** die na 24 uur is overgebleven.

Men voert continu 0,0010 mol A per liter per minuut toe aan een reactievat.

- 12 Bereken de stationaire concentratie van A. 7

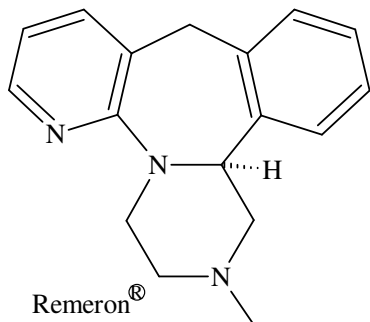
Een bepaalde katalysator versnelt deze reactie met een factor 25.

- 13 Bereken de verandering in de activeringsenergie  $E_a$  ten gevolge van deze katalysator. 4  
Je mag ervan uitgaan dat de Arrheniusconstante in de Arrheniusvergelijking met en zonder katalysator dezelfde blijft.

### ■ Opgave 4 Blijf opgewekt

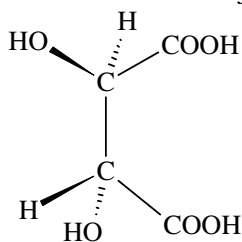
(35 punten)

Remeron® (Org 3770) is een antidepressivum (middel tegen depressies).



- 14 Hoeveel stereocentra telt Remeron®? Zet in de structuurformule (op het antwoordblad) een sterretje (\*) bij het/de stereocentr/um/a en geef de bijbehorende configuratie/s aan met *R* of *S*. Licht je keuze toe. 3
- 15 Nummer de stikstofatomen in de structuurformule van het antwoordblad in volgorde van afnemende basesterkte (1: sterkst – 3: zwakst). Licht kort toe (in de formule op het antwoordblad). 3

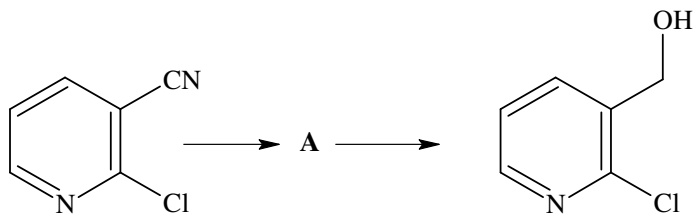
Resolutie van een racemisch mengsel van Remeron® kan plaatsvinden met een van beide enantiomeren van wijnsteenzuur.



wijnsteenzuur

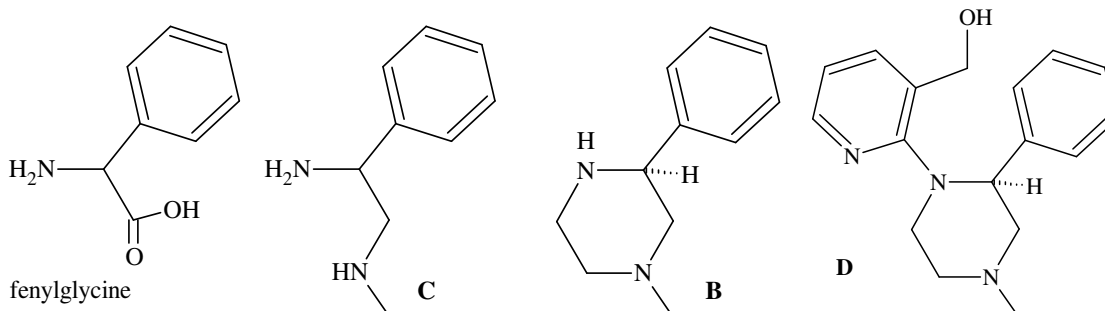
- 16 1. Duid op het antwoordblad met *R* of *S* de absolute configuraties van de asymmetrische centra in het getekende wijnsteenzuurmolecuul aan. 9  
2. Leg uit hoe zo'n resolutie in zijn werk gaat.

De synthese van Remeron® verloopt in een aantal stappen. Eén van die stappen is de vorming van een alcohol uit een nitril:



- 17 1. Onder welke omstandigheden verloopt deze reactie? Hint: hij verloopt in twee stappen. 6  
 2. Geef de structuurformule van tussenproduct **A**.

Het andere noodzakelijke deel van Remeron® (verbinding **B**) wordt gesynthetiseerd uit fenyglycine.



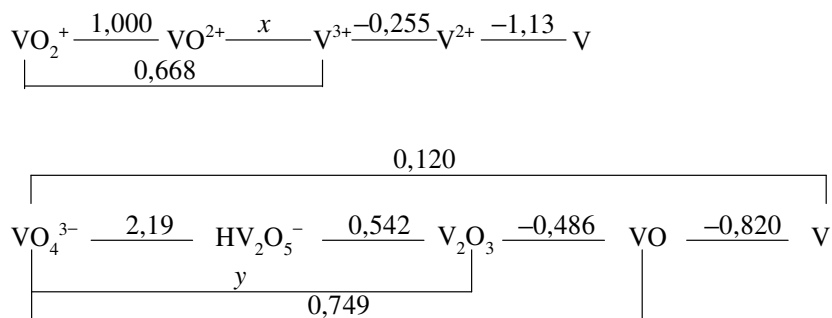
- 18 1. Geef het reactieschema (organische stoffen in structuurformule en de omstandigheden /reagentia onder/boven de pijl(en)) van de synthese van **C** uit fenyglycine. Hint: deze synthese verloopt in drie stappen: een verestering, een nucleofiele substitutie en een reductie. 9  
 2. Geef een suggestie voor de omzetting van **C** in **B**.

De laatste stap in deze synthese is de ringsluiting van alcohol **D** tot Remeron® o.i.v. geconc. zwavelzuur.

- 19 Geef het mechanisme van deze ringsluiting. 5

## ■ Opgave 5 Vanadium Vanadium (15 punten)

In onderstaande figuur zijn de Latimer diagrammen voor vanadium in zuur en basisch milieu weergegeven:



Van twee standaardelektrodepotentialen zijn de waarden  $x$  en  $y$  niet weergegeven.

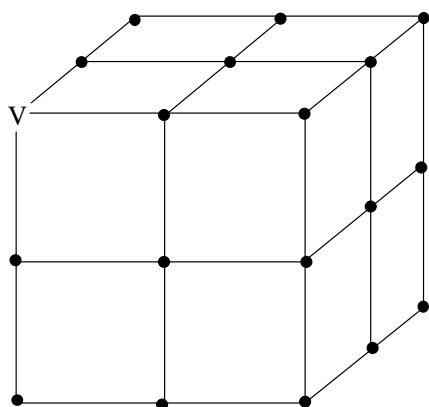
- 20 Bereken deze waarden van  $x$  en  $y$ . 4

Vanadium(II)oxide, VO, is een niet stoichiometrische verbinding. Dit wil zeggen dat de verhouding  $\frac{V}{O} \neq \frac{1}{1}$ , en dat je beter de verhoudingsformule VO<sub>x</sub> kunt gebruiken, waarin x in dit geval waarden tussen 0,8 en 1,3 kan hebben.

VO heeft als bijzondere eigenschap dat het metallische geleiding vertoont. In de eerste periode overgangsmetalen is TiO de enige andere verbinding die metallische geleiding vertoont.

In de rest van deze opgave stellen we de x op 1.

VO kristalliseert in de natriumchloridestructuur. In onderstaande afbeelding is een eenheidscel van VO gegeven. Eén V atoom is al geplaatst.



- 21 1. Vul in de schets op het antwoordblad op de puntjes (in de drie zichtbare vlakken) de atomen in. 3  
2. Bereken het aantal V- en O-deeltjes in één eenheidscel.

De dichtheid van VO is  $5,758 \text{ g cm}^{-3}$ .

- 22 Bereken uitgaande van een 1 : 1 verhouding van V en O de kortste V–V-afstand in het kristalrooster van VO. 5

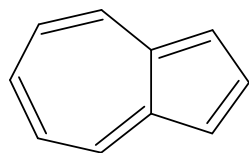
Een ander oxide van vanadium is V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Deze stof wordt gebruikt als katalysator in het zogenaamde contactproces, waarbij SO<sub>2</sub> geoxideerd tot SO<sub>3</sub> wordt. De katalytische cyclus bestaat uit 2 stappen:

De reactievergelijking van de tweede stap is:  $2 \text{VO}_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$

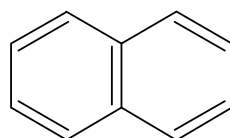
- 23 Geef de reactievergelijking van de eerste stap. Vermeld ook de toestandsaanduidingen. 3

## ■ Opgave 6 Stoffen met een geurtje (23 punten)

- 24 1. Leg uit dat de twee isomere verbindingen C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (1) en (2) stabiele aromatische π-geconjugeerde koolwaterstoffen zijn. 4  
2. Licht kort toe waarom 1 een dipoolmolecuul is.

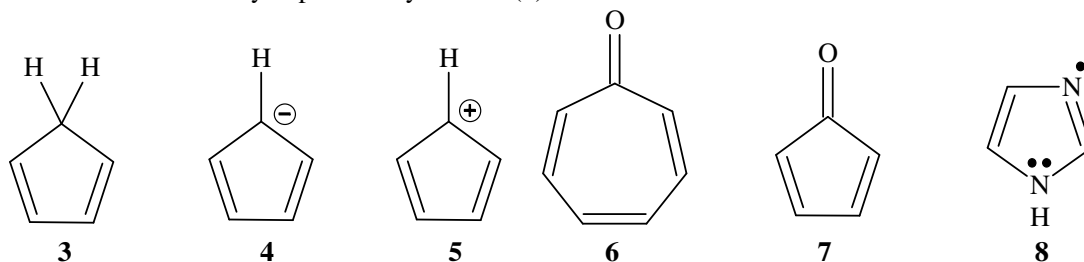


1



2

Cyclopentadien (3) is een niet-aromatische verbinding, het cyclopentadienyl-anion (4) is een stabiel aromatisch ion en het cyclopentadienyl-kation (5) is een instabiel anti-aromatisch ion.



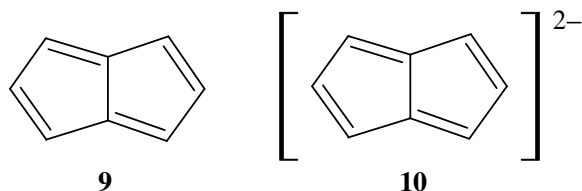
- 25 Leg bovenstaande verschillen tussen de deeltjes (3), (4), en (5) uit. 4

Cyclohexatrienon (6) is stabiel, maar cyclopentadienon (7) is zo reactief dat het niet geïsoleerd kan worden.

- 26 Leg dit grote verschil in stabiliteit uit. Betrek in die uitleg ook de polariteit van de carbonylgroep (>C=O). 4

De heterocyclische imidazol (8) is een aromatische verbinding.

- 27 1. Hoeveel  $\pi$ -elektronen heeft 8? 4  
2. Zijn de niet-bindende elektronenparen op de twee stikstofatomen identiek? Leg uit.



Pentaleen (9) is een zeer reactief en nauwelijks voorkomend molecuul en is nooit geïsoleerd. Het pentaleendianion (10) is daarentegen zeer bekend en behoorlijk stabiel.

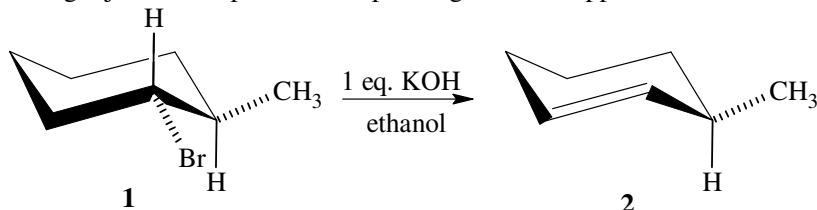
- 28 Verklaar dit grote verschil tussen het molecuul en het dianion. 3

Geef van 10 twee redelijk stabiele grensstructuren, waaruit blijkt op welk(e) C-ato(o)m(en) de negatieve lading zich bij voorkeur ophoudt. 4

## Opgabe 7 Isomeer, conformeer en mechanisme

(13 punten)

De cyclohexaanring in *trans*-1-broom-2-methylcyclohexaan (1) heeft een stoelconformatie waarvan de ring bij kamertemperatuur in oplossing kan omklappen naar een andere stoelconformatie.



- 29 Leg uit waarom de getekende stoelconformatie van *trans*-1-broom-2-methylcyclohexaan (1) een lagere energie heeft dan die andere. 3

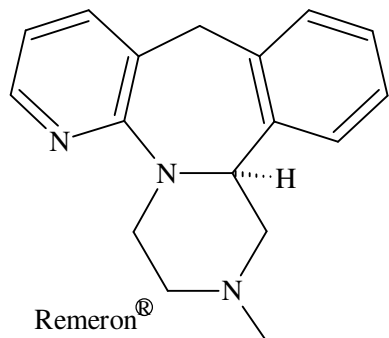
- 30 Schets de structuur van 1 na het omklappen van de ring naar de andere stoelconformatie. Geef daarin duidelijk de posities van broom- en methylsubstituent weer. Waarom is deze conformatie minder stabiel? 3

In de reactie van **1** met één equivalent kaliumhydroxide in ethanol ontstaat als enige eliminatieproduct: 3-methylcyclohexeen (**2**).

- 31 Leg uit of **2** het Saytzev of niet-Saytzev eliminatieproduct is van **1**. 2  
Dat er maar één eliminatieproduct ontstaat zegt iets over het mechanisme van deze eliminatiereactie.
- 32 1. Leg uit of deze reactie via een E<sub>1</sub> of een E<sub>2</sub>-mechanisme verloopt. 5  
2. Geef de reactiesnelheidsvergelijking van deze eliminatie.

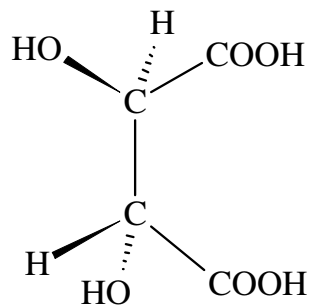




**naam:**Bij vraag 14 en 15toelichting bij je keuze (*R* of *S*)

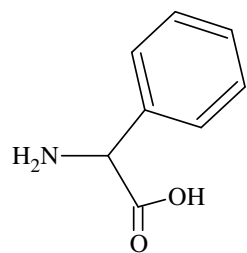
toelichting bij de volgorde van afnemende basesterkte

Bij vraag 16 1.

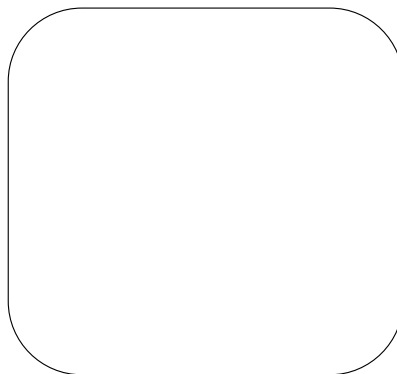
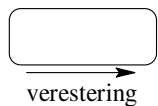


wijnsteenzuur

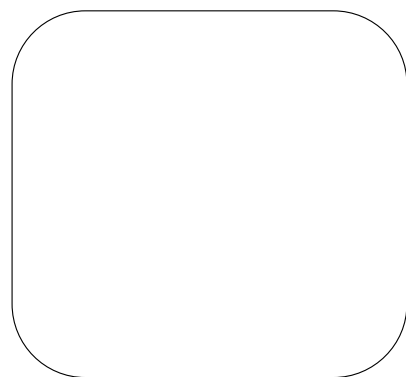
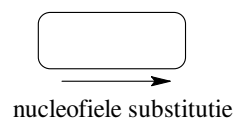
Bij vraag □18 1.



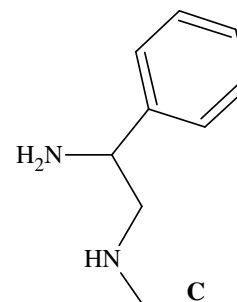
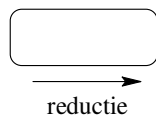
fenylglycine



tussenproduct 1

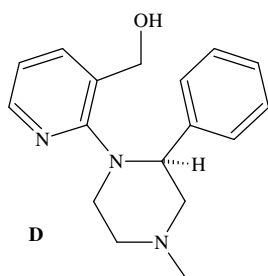


tussenproduct 2

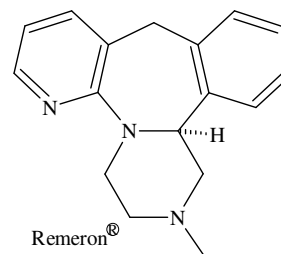


C

Bij vraag □19



D



Remeron®

Bij vraag □21 1

