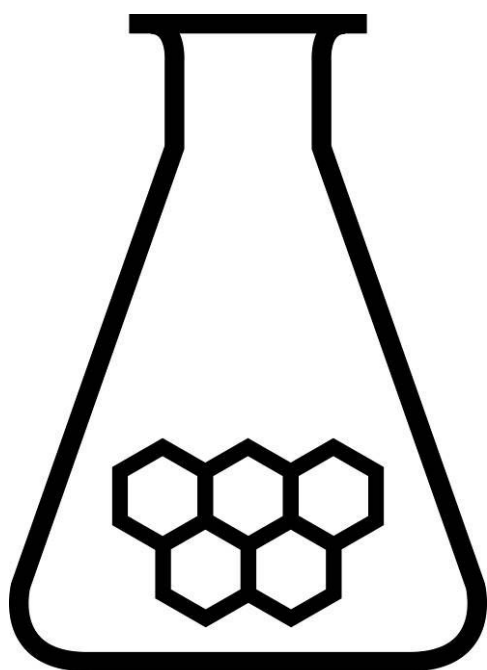


# NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

## EINDTOETS THEORIE

Universiteit Twente  
Enschede

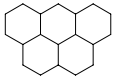
maandag 12 juni 2006, antwoordmodel



**SCHEIKUNDE  
OLYMPIADE**



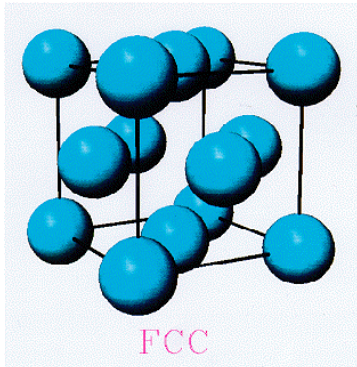
- Deze voorronde bestaat uit 28 deelvragen verdeeld over 6 opgaven
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 120 punten (geen bonuspunten)
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert
- Bij de correctie van het werk moet bijgaand antwoordmodel worden gebruikt. 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 1
- Au in midden van elk vlak 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 1
- er zijn 6 atomen in vlakken en 8 op de hoekpunten plus de berekening 1

□3 maximaal 3 punten

- atomen raken elkaar (via de (110)-vector, de diagonaal):  $4 \times r$  in de diagonaal van een vlak 1
- diagonaal van zijvlak =  $a\sqrt{2}$  1
- conclusie:  $4r = a\sqrt{2}$  ofwel  $a = 2r\sqrt{2}$  1

□4 maximaal 5 punten

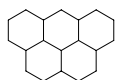
- De dichtheid van goud is  $19,3 \text{ g cm}^{-3}$ . De atoommassa van Au is  $196,97 \text{ g mol}^{-1}$  1
- dichtheid is  $196,97 / 19,3 = 10,2 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 1,69 \cdot 10^{-29} \frac{\text{m}^3}{\text{atoom Au}}$  1
- Er zitten 4 atomen in een eenheidscel  $\Rightarrow$  volume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

□5 maximaal 7 punten

- In een BCC-structuur is de relatie tussen atoomstraal en ribbe  $a\sqrt{3} = 4r$  of  $r = \frac{1}{4}a\sqrt{3}$  1
- Het volume van een atoom is  $\frac{4}{3}\pi r^3$  1
- er zitten 2 atomen in een eenheidscel met ribbe  $a$  1

*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  $2 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{1}{4}\sqrt{3}\right)^3 = 68,0\%$  1
- in een FCC-structuur is dit  $4 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{1}{4}\sqrt{2}\right)^3 = 74,0\%$  1
- De volumeverandering is  $74/68 = 1,088$ . Dus 8,8% volumevergroting 1
- $\sqrt[3]{8,8} = 2,1\%$  in één lengterichting 1



## 2 Pure explosieve kracht

(29 punten)

- 6 maximaal 6 punten
- $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_4^-$ 
    - juiste formules links van de pijl 1
    - juiste formules rechts + juiste coëfficiënten 1
  - ( $\text{HNO}_3$  (het zwakste zuur) wordt geprotoneerd en valt uiteen in  $\text{NO}_2^+$  en  $\text{H}_2\text{O}$ )
    - hiervoor is sterk zuur nodig (zwavelzuur) 1
    - dat heel goed water bindt. 1
  - ( $\text{NO}_2^+$  reageert met de ( $\pi$ -wolk van de) benzeenring:)
    - elektrofiële 1
    - aromatische substitutie ( $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ ) 1
- 7 maximaal 5 punten
- 1.  $\text{CH}_3$  is een (licht activerende,) ortho/para richtende substituent 1
  - er ontstaat een mengsel van 2 (ortho) en 4 (para) nitrotolueen 1
  - $\text{NO}_2$  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  $\text{NO}_2$  groep is sterk deactiverend 1
  - daarom verloopt de eerste nitrering het snelst, de tweede langzamer en de derde het langzaamst. 1
- 9 maximaal 14 punten
- 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*
- 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
- 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

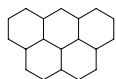
omdat D een dubbel doublet patroon in aromaatgebied geeft dat alleen voor 4-nitrotolueen mogelijk is. En dus zijn A en B de dinitroverbindingen

of

omdat A's aromaatpatroon 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*

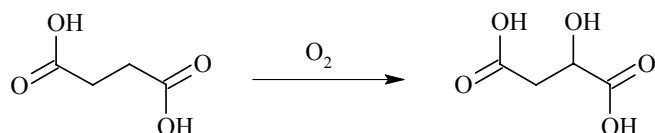
- Spectrum A laat 2 aromaatsignalen zien in een doublet-triplet patroon, waarvan de doublet een twee keer zo hoge intensiteit heeft. 1
- conclusie dat dit wijst op drie naast elkaar gelegen protonen met een tweevoudige symmetrie die de doubletprotonen identiek maakt: A is de 2,6-nitrotolueen
- er zijn zes dinitrotolueenisomeren waarvan er drie een singlet in het aromaatgebied 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 synthesegronden 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 aromaatgebied 1
  - plus een singlet in alifaatgebied 1
- 10 maximaal 2 punten
  - 1 singlet in alifaatgebied en 1 singlet in aromaatgebied 1
  - met verhouding 3 : 2 1



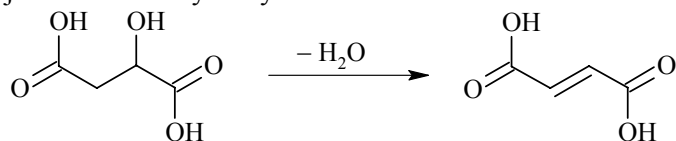
### 3 Enzym, puur voor de snelheid

(18 punten)

- 11 maximaal 4 punten



- structuurformule van barnsteenzuur juist plus  $\text{O}_2$  1
- juiste formule hydroxybutaandizuur 1



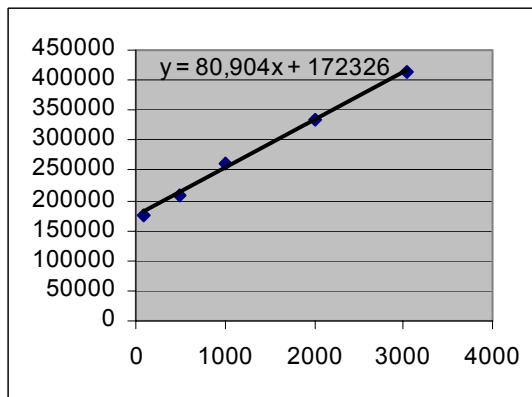
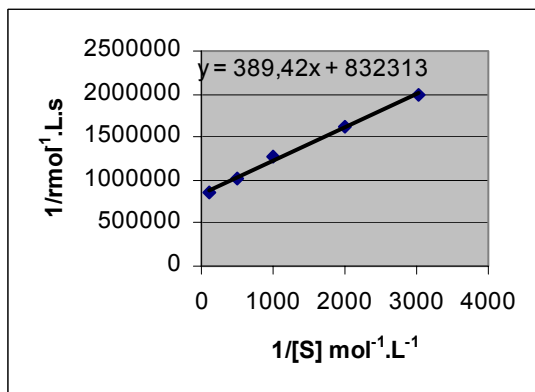
- onttrekking water 1
- juiste structuurformule fumaarzuur (*trans*) 1

□12 maximaal 8 punten

- Michaelis-Menten vergelijking:  $V = \frac{V_{\max}[S]}{K_M + [S]}$  en dus  $\frac{1}{V} = \frac{K_M}{V_{\max}}[S] + \frac{1}{V_{\max}}$  1
- Uitzetten van  $1/V$  tegen  $1/[S]$  (evt op grafische rekenmachine) 1

1. bij 20°C geeft dit:

Hetzelfde uitvoeren voor 40°C geeft:



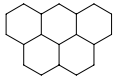
- notie dat helling =  $\frac{K_M}{V_{\max}}$  1
- en asafsnede =  $\frac{1}{V_{\max}}$  1
- 2. Bij 20 °C
- $V_{\max} = 1/832313 = 1,2015 \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$  1
- $K_M = 389,42 \times 1,2015 \cdot 10^{-6} = 0,4679 \text{ mmol}^{-1} \text{ L}^{-1}$  1
- Bij 40 °C
- $V_{\max} = 1/172326 = 5,8030 \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$  1
- $K_M = 80,904 \times 5,8030 \cdot 10^{-6} = 0,4695 \text{ mmol}^{-1} \text{ L}^{-1}$  1

□13 maximaal 3 punten

- $V_{\max} = k_{\text{kat}} \cdot [E]_0$  1
- $k_{\text{kat},20} = 0,12015 \text{ s}^{-1}$  1
- $k_{\text{kat},40} = 0,5803 \text{ s}^{-1}$  1

□14 maximaal 3 punten

- De Arrheniusvergelijking is:  $k_T = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ; invullen van twee  $k$ -waarden bij twee temperaturen (uitgedrukt in Kelvin) in:  $\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  1
- $\ln 0,5803 - \ln 0,12015 = -\frac{E_a}{8,314} \left( \frac{1}{313} - \frac{1}{293} \right)$  1
- $E_a = 60,03 \text{ kJ mol}^{-1}$  1
- of rechtstreeks met de formule in Binas 37A:
- $E_a = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}$  1
- $E_a = 8,314 \frac{293 \cdot 313}{293 - 313} \ln \frac{0,12015}{0,5803}$  1
- $E_a = 60,03 \text{ kJ mol}^{-1}$  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

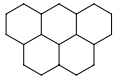
□19 maximaal 4 punten

- 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.

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

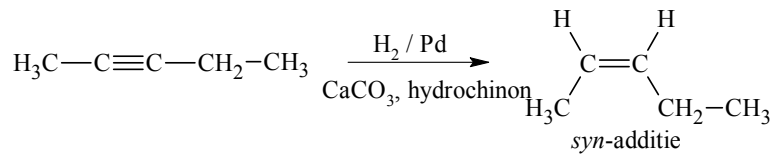
- notie dat elektrische arbeid =  $-nFE$  (is gibbs vrije energie) 1
- invullen en berekening 1



## 5 Alles uit puur pentyn

(18 punten)

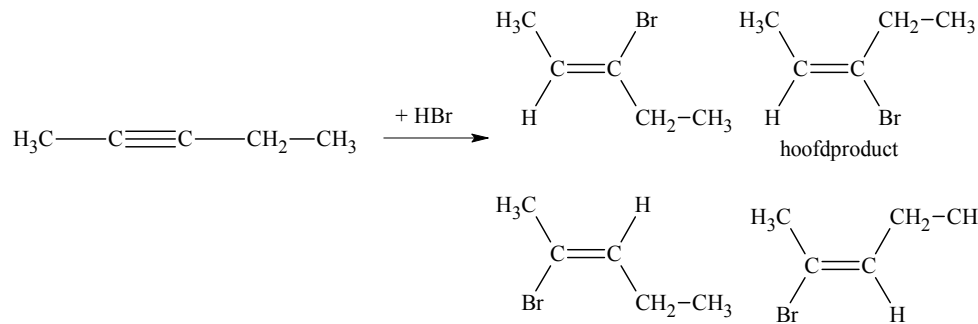
□20 maximaal 2 punten



- additie van één H<sub>2</sub> per molecuul
- synadditie

1  
1

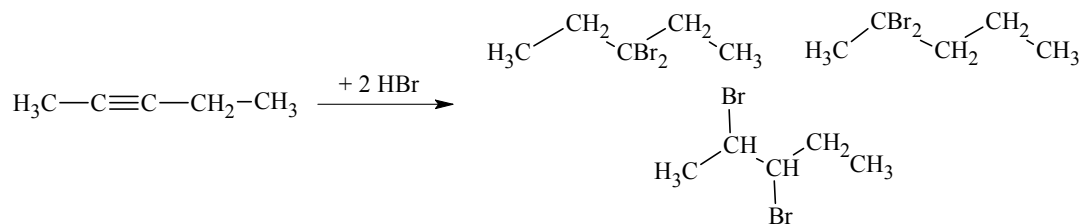
□21 maximaal 6 punten



- per juist reactieproduct
- juiste motivatie hoofdproduct

1  
2

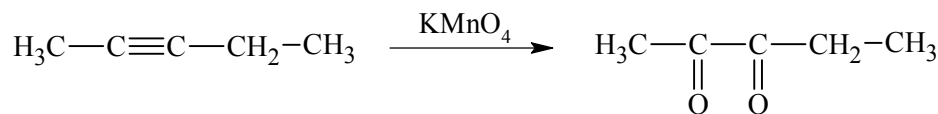
□22 maximaal 5 punten



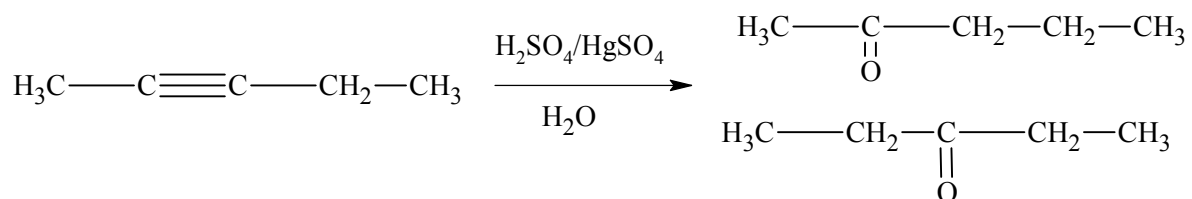
- per juist reactieproduct
- redelijke motivatie hoofdproduct

1  
2

□23 maximaal 2 punten



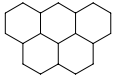
□24 maximaal 3 punten



- één keton juist
- beide juist

2  
3

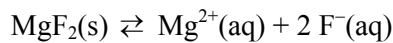
*indien bij foute antwoorden er een notie is dat eerst water wordt geaddeerd, waarna de gevormde alcohol wordt omgezet in keton: maximaal 1 punt*



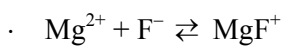
## 6 Puur gereken

(19 punten)

□25 maximaal 9 punten



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



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

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

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

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

$$\cdot 2,09 \cdot 10^{-3} - x = 0,132x + 63x^2; 63x^2 + 1,132x - 2,09 \cdot 10^{-3} = 0$$

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

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

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

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

□26 maximaal 2 punten

$$\cdot K_b(\text{F}^{-}) = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

- zeer zwakke base, reageert dus nauwelijks met H<sub>2</sub>O

□27 maximaal 4 punten

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

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

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

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

□28 maximaal 4 punten

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

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

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

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