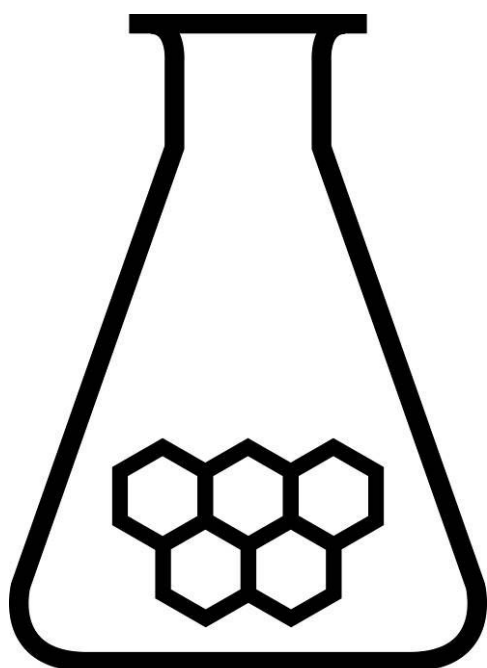


NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

EINDTOETS THEORIE

Universiteit Twente
Enschede

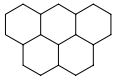
maandag 12 juni 2006, opgaven



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**



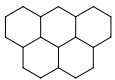
- Deze eindtoets bestaat uit 28 deelvragen verdeeld over 6 opgaven
- Gebruik voor elke opgave een apart antwoordvel, voorzien van naam
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 120 punten
- De eindtoets duurt maximaal 4 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5^e druk (of 4^e druk)
- 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

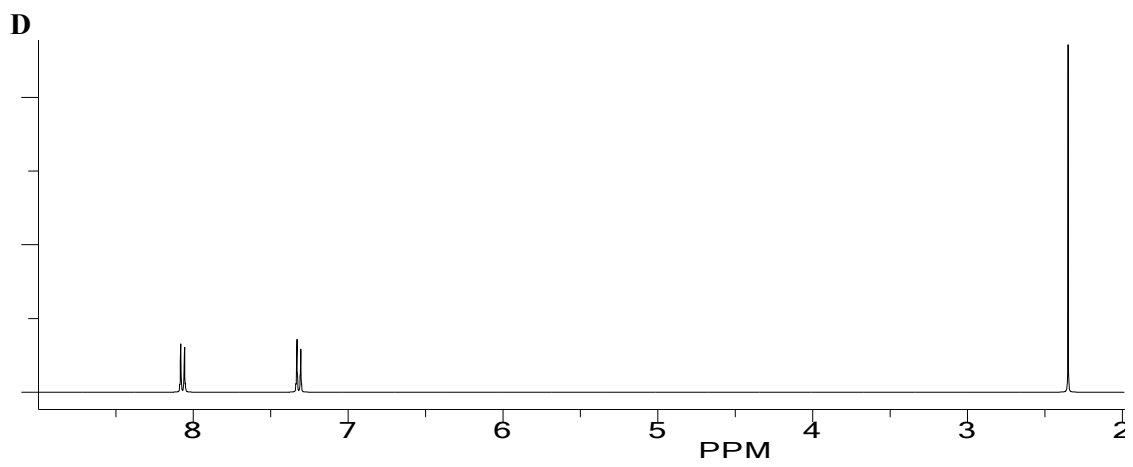
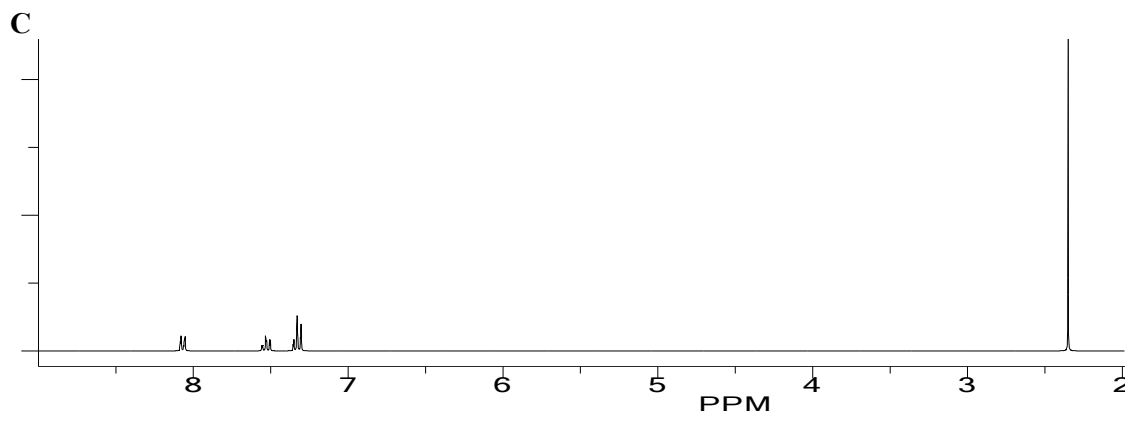
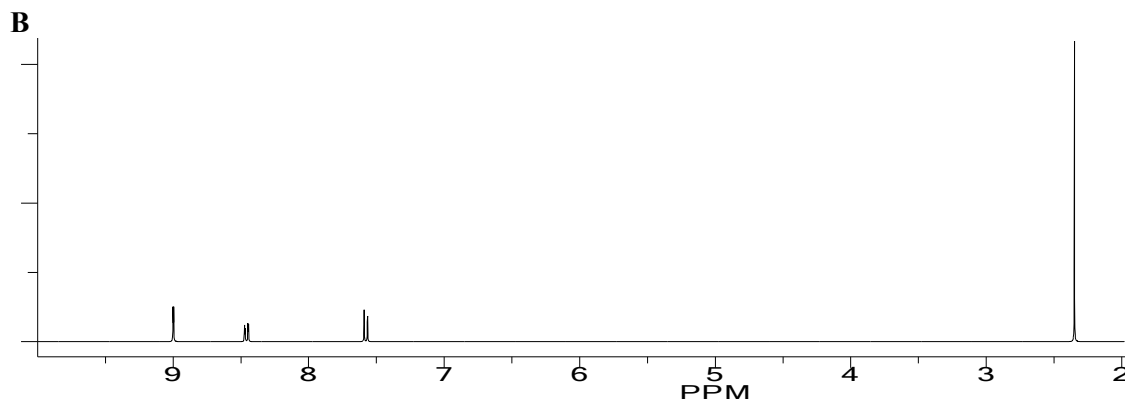
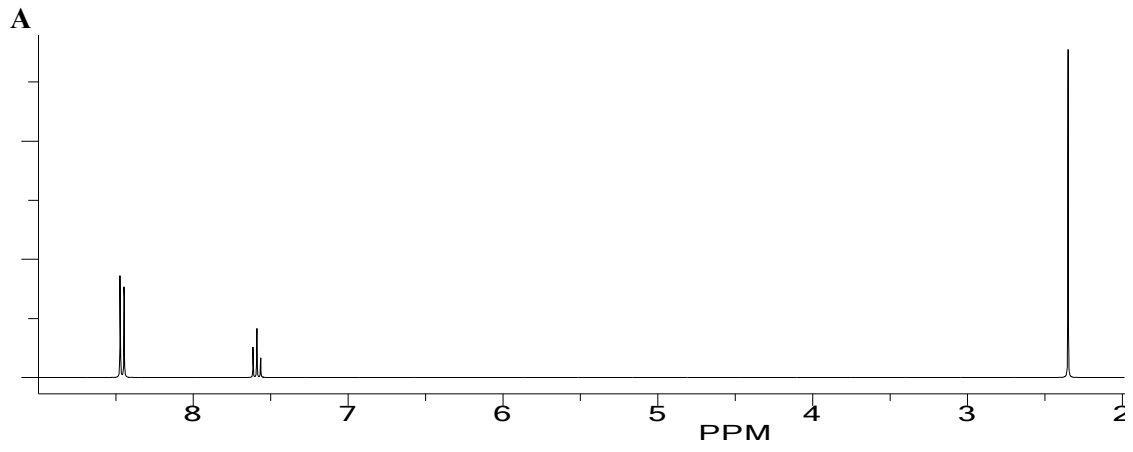
In nitreerzuur zit o.a. nitronium NO_2^+ .

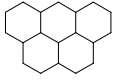
- 6 1. Geef de reactievergelijking van de vorming van dit deeltje. 6
2. Welke rol speelt zwavelzuur bij deze vorming?
3. Volgens welk mechanisme vindt de eigenlijke nitrering plaats? (Geef alleen de naam van het mechanisme).
- De nitrering van toluene verloopt in drie stappen: achtereenvolgens ontstaan er mono- di- en trinitrotoluenen.
- 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)

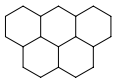
Het enzym succinoxidase bindt een atoom zuurstof aan een molecuul barnsteenzuur (succinic acid). De gevormde verbinding ondergaat een spontane afsplitsing van water. Hierbij wordt fumaarzuur gevormd.

- 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 |

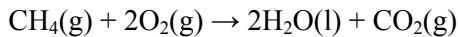
- 12 1. Maak een Lineweaver-Burkplot ($1/V$ versus $1/[S]$) van de gegevens bij beide temperaturen. 8
 2. Bepaal voor beide temperaturen de Michaelis-Menten constante K_M en de maximale snelheid V_{max} .
- 13 Bepaal de waarden van de snelheidsconstanten k_{kat} bij de twee temperaturen. 3
- 14 Bereken de activeringsenergie voor deze reactie. 3



4. Brandstofcel laat milieu puur

(17 punten)

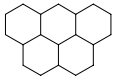
Er is een brandstofcel ontwikkeld die als brandstof methaan gebruikt. Daarin verloopt de reactie:



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

| | $\Delta_v H^\theta$ (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 $\Delta_r H^\theta$ 3
- 16 1. Bereken voor de gegeven reactie $\Delta_r S^\theta$. 5
 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? 3
- 18 Hoeveel afvalwarmte produceert de cel minimaal per mol methaan? 2
- 19 1. Geef de vergelijking van de halfreactie aan de minpool. 4
 2. Bereken de celspanning van de cel.



5. Alles uit puur pentyn

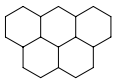
(18 punten)

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