

29^e NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE



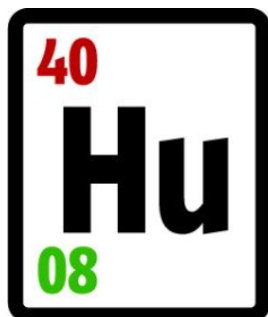
Universiteit Utrecht

4 – 11 juni 2008

EINDTOETS THEORIE

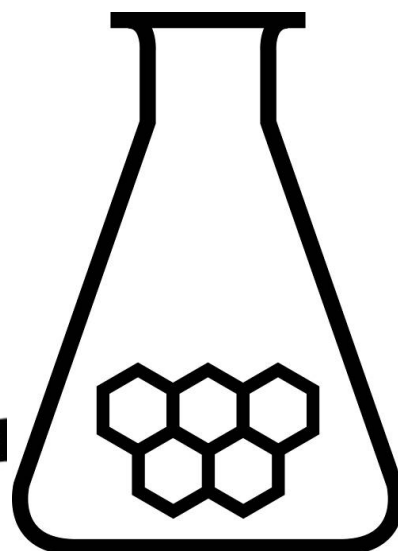
opgaven

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^e 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_{ev} . 4
2. Bereken K_{ev} m.b.v. de zuurconstantes van de eerste en tweede ionisatie van H_2CO_3 .
- 2 Leid het verband af tussen de pH van een 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 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 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

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 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.

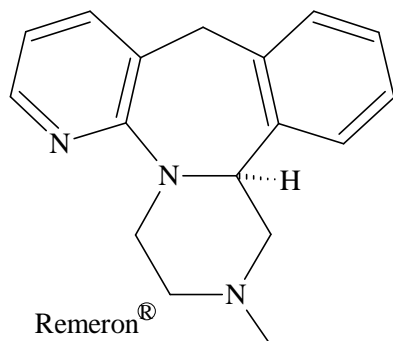
- 13 Bereken de verandering in de activeringsenergie E_a ten gevolge van deze katalysator. Je mag ervan uitgaan dat de Arrheniusconstante in de Arrheniusvergelijking met en zonder katalysator dezelfde blijft.

4

■ Opgave 4 Blijf opgewekt

(35 punten)

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

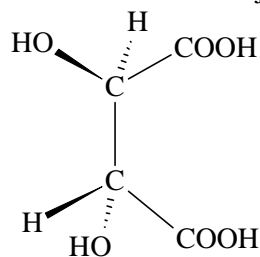


- 14 Hoeveel stereocentra telt Remeron®? Zet in de structuurformule (op het antwoordblad) een sterretje (*) bij het/de stereocentr/um/a en geef de bijbehorende configuratie/s aan met *R* of *S*. Licht je keuze toe.
- 15 Nummer de stikstofatomen in de structuurformule van het antwoordblad in volgorde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

3

3

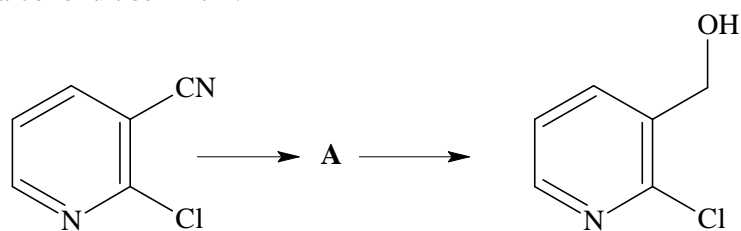
Resolutie van een racemisch mengsel van Remeron® kan plaatsvinden met een van beide enantiomeren van wijnsteenzuur.



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

9

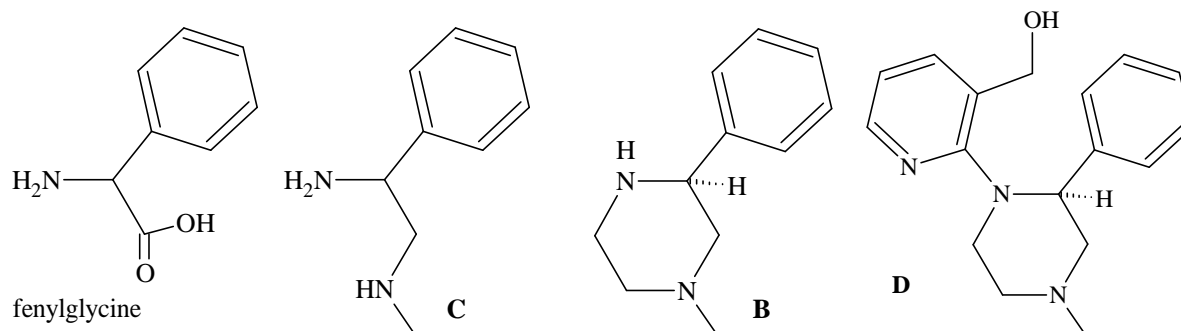
De synthese van Remeron® verloopt in een aantal stappen. Eén van die stappen is de vorming van een alcohol uit een nitril:



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

6

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



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

9

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

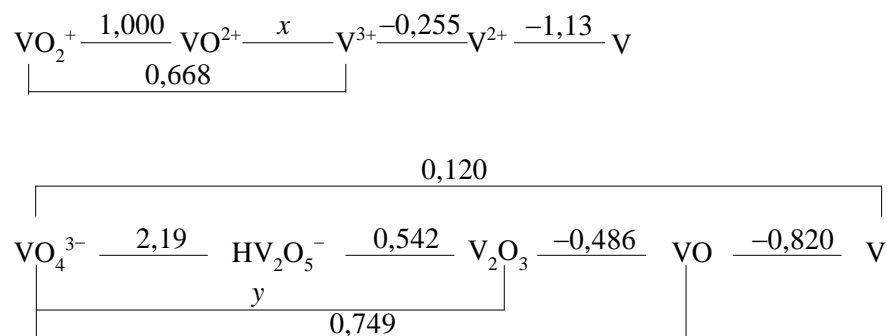
- 19 Geef het mechanisme van deze ringsluiting.

5

■ Opgave 5 Vanadium

(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 .

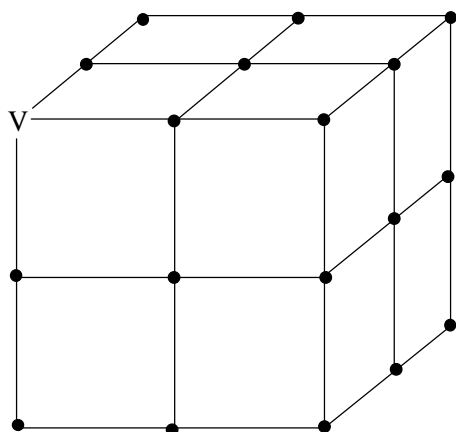
4

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_x 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

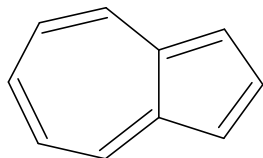
Een ander oxide van vanadium is V₂O₅. Deze stof wordt gebruikt als katalysator in het zogenaamde contactproces, waarbij SO₂ geoxideerd tot SO₃ wordt. De katalytische cyclus bestaat uit 2 stappen:

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

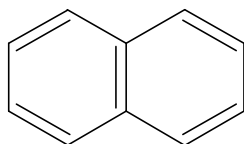
- 23 Geef de reactievergelijking van de eerste stap. Vermeld ook de toestandsaanduidingen. 3

■ Opgave 6 Stoffen met een geurtje (23 punten)

- 24 1. Leg uit dat de twee isomere verbindingen C₁₀H₁₀ (1) en (2) stabiele aromatische π-geconjugeerde koolwaterstoffen zijn. 4
2. Licht kort toe waarom 1 een dipoolmolecuul is.

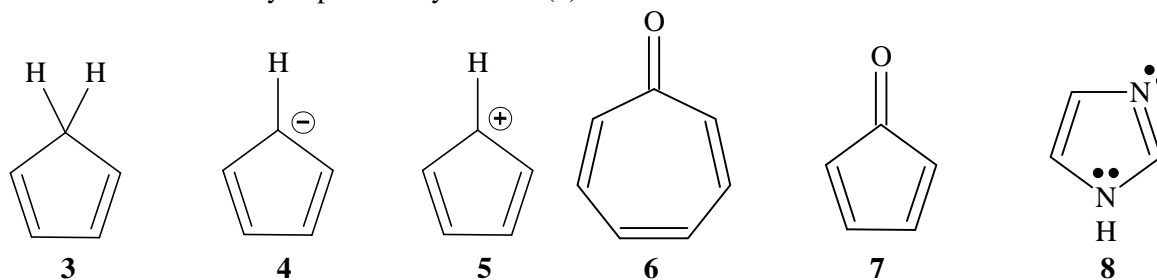


1



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.



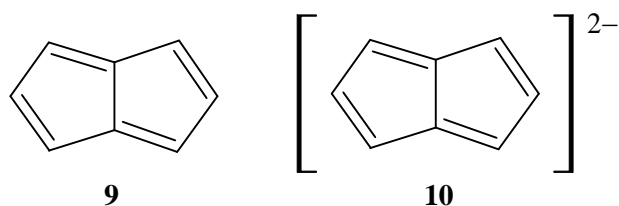
- 25 Leg bovenstaande verschillen tussen de deeltjes (3), (4), en (5) uit. 4

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 π -elektronen heeft 8? 4
2. Zijn de niet-bindende elektronenparen op de twee stikstofatomen identiek? Leg uit.

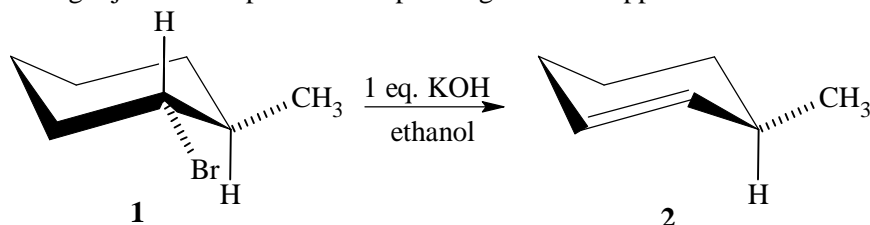


Pentaleen (9) is een zeer reactief en nauwelijks voorkomend molecuul en is nooit geïsoleerd. Het pentaleendianion (10) is daarentegen zeer bekend en behoorlijk stabiel.

- 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

■ Opgave 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.

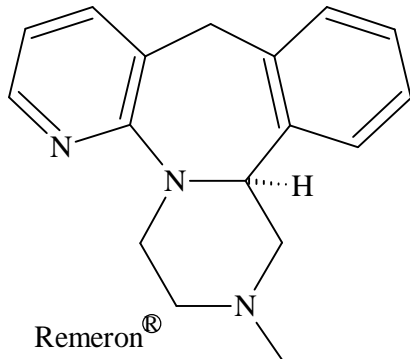


- 29 Leg uit waarom de getekende stoelconformatie van *trans*-1-broom-2-methylcyclohexaan (1) een lagere energie heeft dan die andere. 3

- 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. 3
Waarom is deze conformatie minder stabiel?

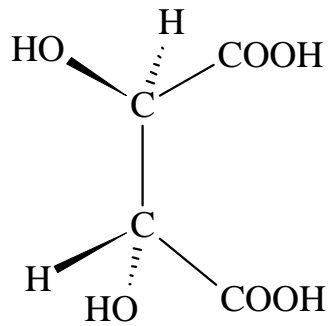
In de reactie van **1** met één equivalent kaliumhydroxide in ethanol ontstaat als enige eliminatieproduct: 3-methylcyclohexeen (**2**).

- 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 E₁ of een E₂-mechanisme verloopt. 5
2. Geef de reactiesnelheidsvergelijking van deze eliminatie.

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

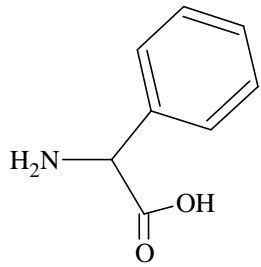
toelichting bij de volgorde van afnemende basesterkte

Bij vraag 16 1.

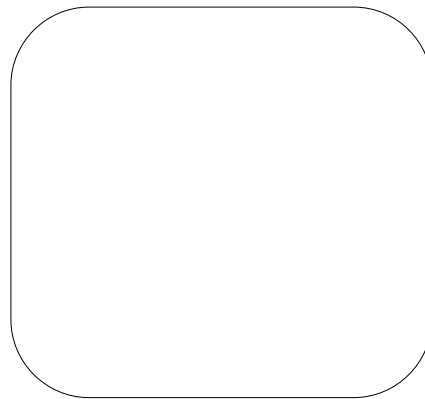
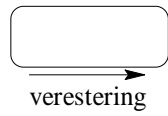


wijnsteenzuur

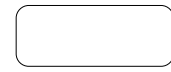
Bij vraag □18 1.



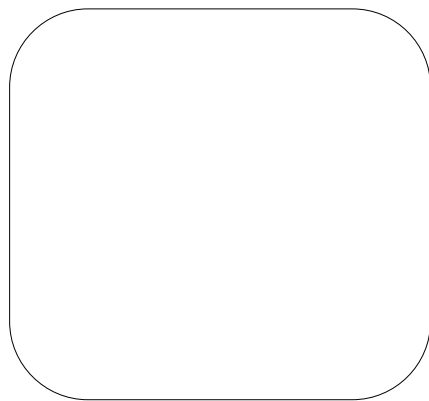
fenylglycine



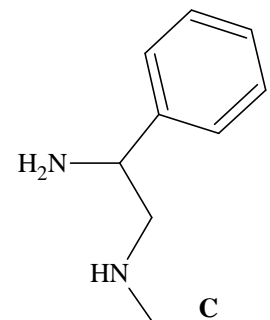
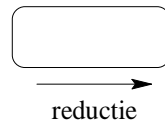
tussenproduct 1



nucleofiele substitutie

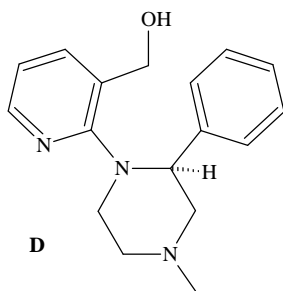


tussenproduct 2

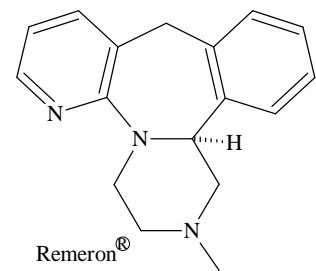


C

Bij vraag □19

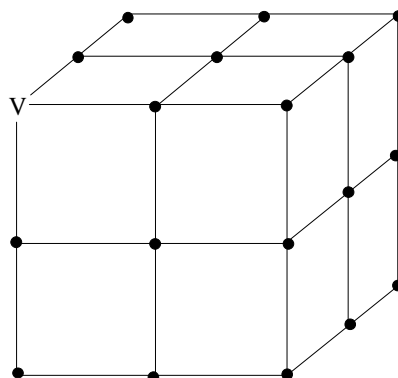


D



Remeron®

Bij vraag □21 1



29^e NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE



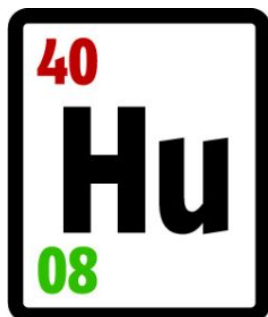
Universiteit Utrecht

4 – 11 juni 2008

EINDTOETS THEORIE

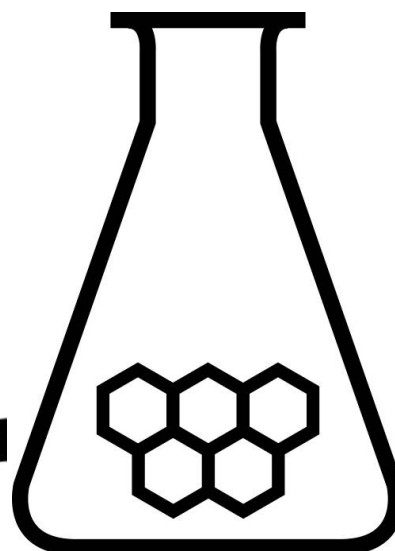
antwoordmodel

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^e 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

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = K_{\text{ev}} \quad 1$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = K = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_{z2}}{K_{z1}} \quad 2$$

$$\frac{K_{z2}}{K_{z1}} = \frac{4,7 \cdot 10^{-11}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 1,0(4) \cdot 10^{-4} \quad 1$$

□2 maximaal 5 punten

Voor het evenwicht $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ geldt: 2

$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{z1} \times K_{z2} \quad 2$$

Omdat $K_{\text{ev}} \gg K_{z1}$ en K_{z2} geldt voor een waterstofcarbonaatoplossing bij benadering:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow K = [\text{H}^+]^2 \quad 1$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{z1} + \text{p}K_{z2}}{2} \quad 1$$

□3 maximaal 2 punten

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

Opm.: Bij verwaarlozing van de zure bijdrage van HCO_3^- met als gevolg een hogere pH (bij juiste berekening). 1

□4 maximaal 4 punten

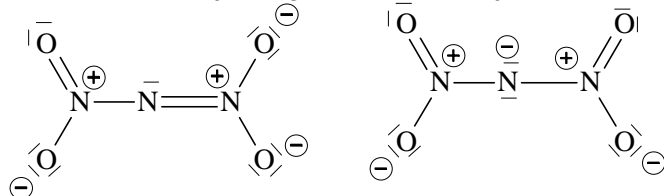
- 1. De aanname $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$ is juist als $[\text{H}^+] \ll [\text{CO}_3^{2-}]$ 2
- 2. Gaan we ervan uit dat de oplossing van NaHCO_3 steeds een pH van ongeveer 8 zal hebben, dan is deze benadering juist als $[\text{CO}_3^{2-}] \gg 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. 1
- Houden we dan toch nog vast aan de aanname $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$ en maken we gebruik van K_{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

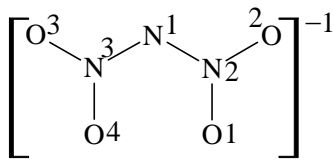
Voorbeelden van juiste grensstructuren zijn:



- per juiste grensstructuur 1

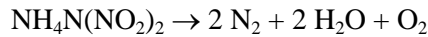
Opm.: Als een of meerdere juiste grensstructuren (atomen onderling juist verbonden, juiste aantal valentie-elektronen en juiste formele ladingen), een vreemde ladingverdeling hebben: minus 1 punt.

□6 maximaal 2 punten



- $\angle N_3N_2N_1 \leq 120^\circ$. Het $< 120^\circ$ is waarschijnlijk doordat repulsie lp-bp $>$ repulsie bp-bp 1
- $\angle N_3 = \angle N_2 = 120^\circ$: 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 ⁻¹	-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 N₂, 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 H₂O + 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

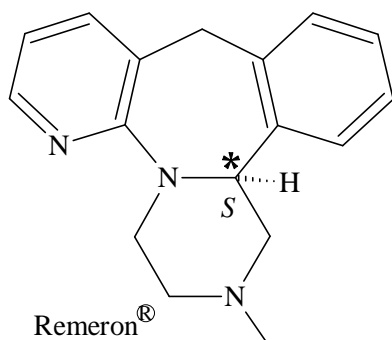
□13 maximaal 4 punten

- 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

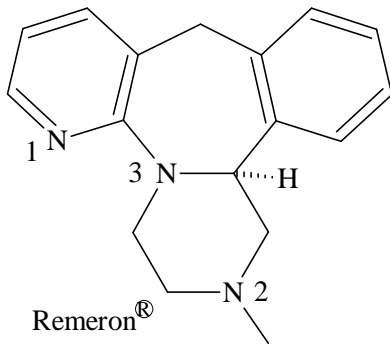
(35 punten)

□14 maximaal 3 punten



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

□15 maximaal 3 punten

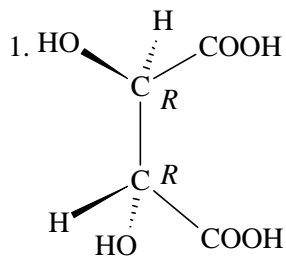


Niet-bindend elektronenpaar op N-3 naast aromatische ring maakt deze N positief en daardoor minder basisch.
Hierdoor wordt de aromatische ring negatief en N-1 meer basisch

- volgorde juist
- toelichting juist

1
2

□16 maximaal 9 punten

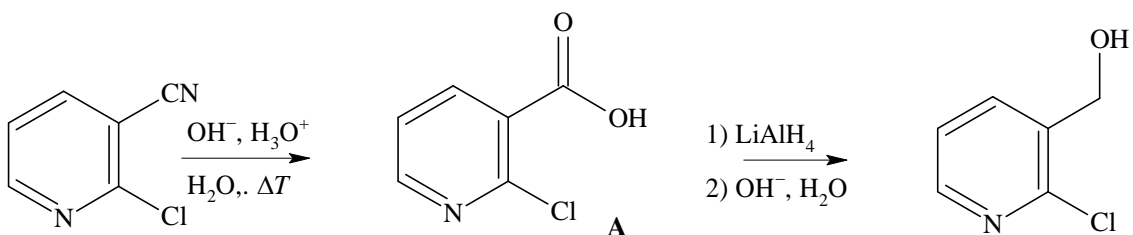


wijnsteenzuur

- 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 OH^{-}

3
1
3
2
1

□17 maximaal 6 punten

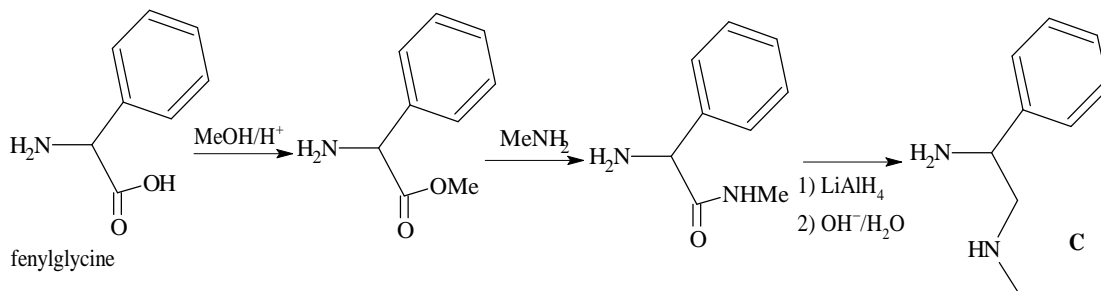


- 1 1^e stap: zure/basische hydrolyse, verwarmen
- 2^e stap: toevoeging lithiaaluminiumhydride en vervolgens basische hydrolyse
- 2 juiste structuurformule stof **A**

2
2
2

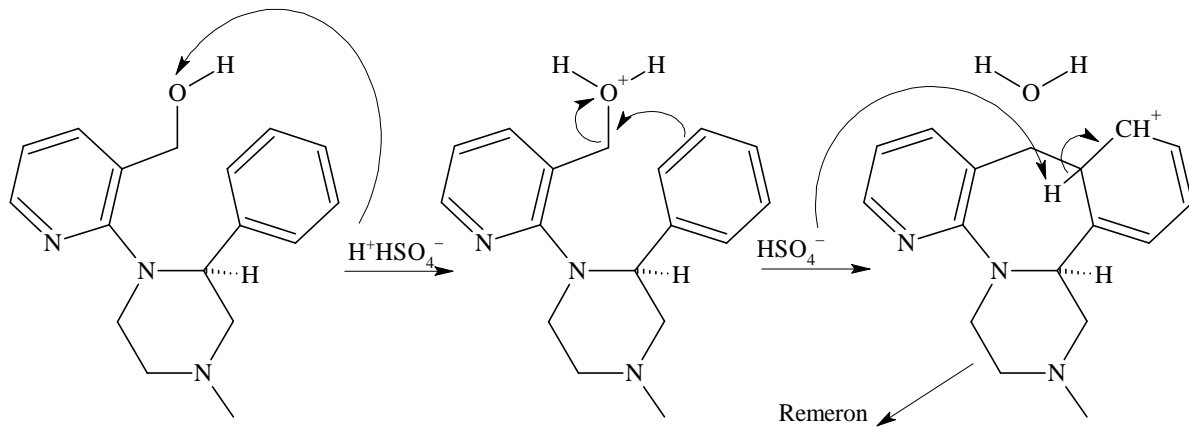
□18 maximaal 9 punten

1.



- juiste omstandigheden per deelstap 2
- 2. condensatiereactie met glycolzuur, 2
gevolgd door reductie van de peptidebindingen met LiAlH₄ (OH⁻, H₂O) 1
- of condensatiereactie met 1,2-dichloorethaan 2
er ontwijkt HCl(g) 1

□19 maximaal 5 punten



- stap 1 juist 1
- stap 2 juist 2
- stap 3 juist 2

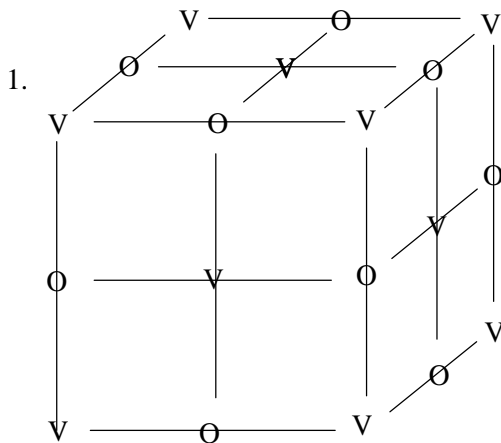
■ Opgave 5 Vanadium

(15 punten)

□20 maximaal 4 punten

- $0,668 = \frac{1 \times 1,000 + 1x}{2}$ 1
- $x = 0,337 \text{ V}$ 1
- $y = \frac{1 \times 2,19 + 1 \times 0,542}{2} =$ 1
- $1,366 \text{ V}$ 1

□21 maximaal 3 punten

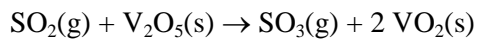


- alle atomen op de juiste plaats 1
- 2. de eenheidscel bevat $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ V-deeltjes 1
- de eenheidscel bevat $12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4$ O-deeltjes 1

□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 of meer toestandsaanduiding(en) ontbre(ekt)(ken) of onjuist is/zijn -1

■ Opgave 6 Stoffen met een geurtje (23 punten)

□24 maximaal 4 punten

- 1. Ze hebben beide een geconjugeerd π -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 π -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 π -systeem en deze voldoen dus niet. 1

- 26 maximaal 4 punten
- **6** is een geconjugeerd systeem met 6 ($n = 1$) π -elektronen in de ring 1
 - de 2 π -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 π -elektronen in de ring (zie verder boven) 1
- 27 maximaal 4 punten
- 1. Het NBP op het onderste N-atoom telt mee voor de π -elektronen. 1
 - Het NBP op N rechtsboven (vormt een sp^2 -hybrideorbitaal) doet niet mee ($n = 1$) 1
 - **8** heeft dus 6 π -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 π -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 anticonfiguratie 1
 - het concerted E_2 -mechanisme verloopt via een anti-eliminatie 1
 - 2. het moet dus een 2^e orde reactie zijn 1
 - $s = k [\text{BMCH}][\text{OH}^-]$ 1

29^e NATIONALE SCHEIKUNDE OLYMPIADE



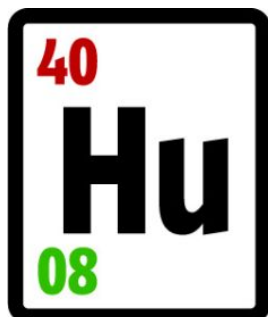
Universiteit Utrecht

4 – 11 juni 2008

EINDTOETS PRACTICUM

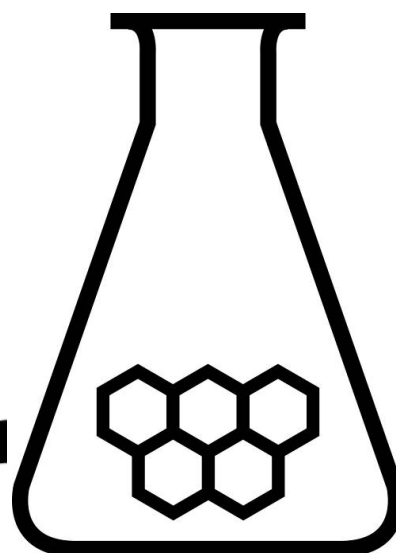
opdrachten/antwoordbladen

dinsdag 10 juni 13.30 – 17.30 u



**40th International
Chemistry Olympiad**

2008 Budapest, Hungary



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**

Faculteit Bètawetenschappen

Departement Scheikunde

dr. P.S. Peijzel

drs. I.K. Caris-Dentener

R.J. Baars

F.T. Rabouw

C.M. van der Wel

Aanwijzingen/hulpmiddelen

- Deze toets bestaat uit **drie onderdelen** en **drie antwoordbladen**.
- De volgorde van de experimenten mag zelf gekozen worden.
- De practicumtoets duurt maximaal 4 klokuren. Binnen deze tijd moeten ook de antwoordbladen ingevuld en ingeleverd zijn.
- Lever tijdens de toets de gesynthetiseerde stof in. **Laat dit aftekenen** op je antwoordblad door de assistent.
- Na afloop kan het glaswerk nog schoongemaakt en opgeruimd worden (tot ongeveer 18.00 uur).
- De maximumscore bedraagt 40 punten.
- Bij elk practicumonderdeel is het maximum aantal punten vermeld.
- Je wordt beoordeeld op praktische vaardigheid, netheid en veiligheid met maximaal 10 punten.
- Vermeld op elk antwoordblad je naam.
- Benodigde hulpmiddelen: rekenmachine
- Binas is niet toegestaan, een periodiek systeem met molmassa's vind je op de laatste pagina van deze toets.
- Lees eerst alle opdrachten door en begin daarna pas met de uitvoering.

Extra:

- Dit is een toets, het is niet toegestaan te overleggen met andere deelnemers.
- Wanneer je een vraag hebt, dan kan je deze stellen aan de assistent.
- Mocht er iets niet in orde zijn met je glaswerk of apparatuur, meld dit dan zodra je het ontdekt bij de assistent. Leen geen spullen van je buurman.

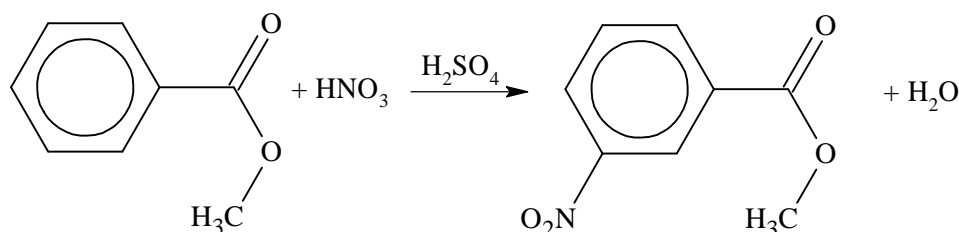
Practicumonderdeel 1: Synthese van methyl *m*-nitrobenzoaat

(12 punten)

Inleiding:

Methylbenzoaat is een ester die veel gebruikt wordt in de parfumindustrie. Het heeft een wat zware en zoetige geur.

In dit experiment ga je methylbenzoaat nitreren. Dit gebeurt bij lage temperatuur met nitreerzuur, een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur:



Dit is een voorbeeld van een elektrofiële aromatische substitutie. Het elektrofiel is in dit geval het nitroniumion, NO_2^+ , welke wordt gevormd door de reactie van salpeterzuur met zwavelzuur, gevolgd door afsplitsing van water.

Vraag 1 :

Geef op antwoordblad 1 de reactievergelijking van de vorming van NO_2^+ uit salpeterzuur en zwavelzuur (beide geconcentreerd) en geef daarbij het NO_2^+ ion met de elektronenformule weer.

Deze substitutie vindt met name plaats op de *meta*-positie. Er ontstaat ook een klein beetje van de *ortho*- en *para*-vorm, die verwijderen we in de zuiveringsstap.

Wanneer de temperatuur te hoog wordt vindt er ook vorming van een dinitroproduct plaats.

Vraag 2:

Geef op antwoordblad 1 de systematische naam van het meest waarschijnlijke dinitroproduct dat gevormd kan worden.

Veiligheid:

Nitreerzuur en zwavelzuur zijn sterke zuren en zijn erg corrosief. Voeg nooit water toe aan nitreerzuur of zwavelzuur, andersom mag wel.

Bij contact met de huid onmiddellijk afspoelen met veel water.

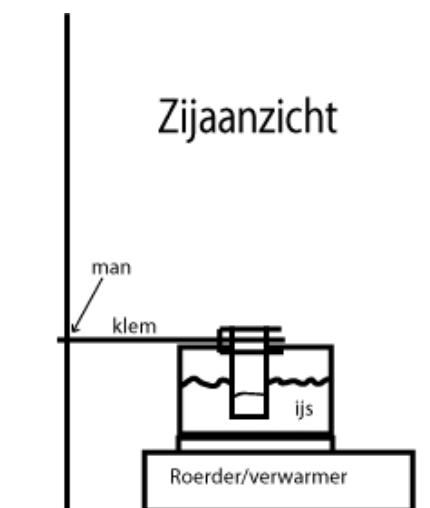
Methylbenzoaat werkt irriterend op de huid. Bij huidcontact wassen met water en zeep.

Ether is vluchtig en brandbaar. Werk altijd in de zuurkast met ether.

Nitroverbindingen zijn giftig en kunnen door de huid worden opgenomen. Vermijd huidcontact en was na afloop je handen. Gebruik indien nodig handschoenen.

Uitvoering:

Zet op een groot statief een roerder, en plaats op de roerder een pan. Dit wordt je ijsbad. Bevestig een man met klem aan het statief en bevestig een 100 mL hoog bekeerglas in de klem. Probeer het bekeerglas zo diep mogelijk in de pan te krijgen, maar zorg er wel voor dat het bekeerglas nog goed vastgeklemd zit.



Haal het bekeerglas uit de klem en neem de pan van de roerder.

Vul de pan met ijs en voeg een beetje water toe.

Zet de pan weer op de roerder en breng het bekeerglas nu in het ijs. Zorg dat er voldoende ijs in de pan zit, anders wordt het bekeerglas niet gekoeld.

Bevestig met een aparte klem een thermometer zodat die met de punt op de bodem van het bekeerglas komt.

Breng 12 mL geconcentreerd zwavelzuur en een roermagneetje in het bekeerglas en koel dit tot onder de 5 °C.

Doe dit al rustig roerend.

Weeg het potje met methylbenzoaat, en schrijf de massa op.

Voeg de methylbenzoaat bij het zwavelzuur en laat dit koelen.

Koel intussen ook 8 mL nitreerzuur; dit is een 1 : 1 mengsel van 68% HNO₃ en 100% H₂SO₄.

Zorg ervoor dat dit niet omvalt in het ijsbad.

Weeg het lege potje van de methylbenzoaat, en noteer de massa op het antwoordblad. Nu weet je hoeveel uitgangsstof je hebt.

Voeg het koude nitreerzuur druppel voor druppel toe aan het bekeerglas met methylbenzoaat en zwavelzuur. Zorg er voor dat de temperatuur niet boven de 15 °C komt.

Laat als alles is toegevoegd het reactiemengsel op kamertemperatuur komen.

Doe 50 g ijs in een 250 mL bekeerglas en giet hier je reactiemengsel in uit.

Roer het even goed door en wacht met de volgende stap totdat al het ijs gesmolten is.

Filtreer onder verminderde druk over een büchnertrichter en was het product met 2 × 25 mL ijskoud water, en vervolgens 2 × met 10 mL ijskoude methanol.

Weeg je ruwe product en noteer de massa op antwoordblad 1.

Herkristalliseer het product uit een gelijke massa methanol. De dichtheid van methanol is $0,79 \text{ g mL}^{-1}$.

Isoleer het product en laat het goed drogen. Weeg het droge product en bepaal de opbrengst en het rendement (= mol% van de maximale omzetting) van de synthese (antwoordblad 1).

Los een spatelpunt van je product op in 5 mL methanol. Breng dit met een capillair op een TLC plaatje. Maak een TLC van je product, met een mengsel van ethylacetaat : ethanol 10 : 1 als eluens (Dit staat klaar, vraag de assistent waar het staat).

Bekijk je TLC na afloop onder de UV-lamp en markeer de vlekken.

Bepaal de R_f waarde van het product en noteer deze op antwoordblad 1. Maak ook een schets van het TLC op antwoordblad 1.

Lever het product in bij een van de assistenten in het daarvoor beschikbare potje. Geef ook het TLC plaatje aan de assistent.

Na afloop zal er nog een smeltpunt bepaald worden. Het smeltpunt, het uiterlijk van het product, het IR spectrum en de TLC zuiverheid (door de leiding bepaald) levert de beoordeling voor de zuiverheid. Voor de opbrengst worden aparte punten toegekend.

Antwoordblad 1:

naam:

massa potje met methylbenzoaat	50
massa lege potje	50
hoeveelheid methylbenzoaat	50
massa ruw product	50
massa geherkristalliseerd product	50

Paraaf assistent voor inleveren product:

rendement:%
berekening

schets van TLC:

R_f waarde:
berekening

Antwoorden op de vragen:

vraag 1:

vraag 2:

Practicumonderdeel 2: Bepaling van kristalwater

(12 punten)

Je krijgt een voorgewogen monster CuCl_2 dat ook kristalwater bevat, het is dus $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, x is niet per se een geheel getal.

Je gaat dit monster oplossen en titreren met EDTA, met Fast Sulfon Black F als indicator. Met deze titratie bepaal je de hoeveelheid koper in het monster.

Aan de hand van de massa van het monster is vervolgens uit te rekenen hoeveel mol kristalwater $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bevat.

Uitvoering:

Op het potje staat de nauwkeurig bekende massa van het $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
Schrijf dit op antwoordblad 2.

Breng het monster kwantitatief over in een bekeerglas van 100 mL en los het op in demiwater. Breng de oplossing kwantitatief over in een 250 mL maatkolf en vul aan tot de streep en homogeniseer de oplossing.

Haal in een erlenmeyer ongeveer 150 mL van de 0,01 M EDTA oplossing die op de zaal klaar staat. De exacte concentratie EDTA staat vermeld op de voorraadfles.

Vul de buret met de EDTA oplossing. De vloeistof die eventueel in de buret zit is demiwater.

Pipetteer 25 mL van de koperoplossing in een 250 mL erlenmeyer en voeg ongeveer 100 mL demiwater toe.

Voeg 5 mL 25% ammonia toe en 7 druppels van de indicatoroplossing.

Titreer met de 0,01 M EDTA oplossing tot de kleur verandert van paars naar donkergroen.

Voer de titratie in triplo uit.

Noteer de begin- en eindstanden van de buret op antwoordblad 2.

Bereken het aantal mol kristalwater in $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Noteer je berekening ook op antwoordblad 2.

Antwoordblad 2:

naam:

massa $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:

	titratie 1	titratie 2	titratie 3
beginstand buret	mL	mL	mL
eindstand buret	mL	mL	mL
volume EDTA-oplossing	mL	mL	mL

aantal mol kristalwater:

berekening:

Practicumonderdeel 3: Identificatie van onbekende stoffen

(6 punten)

In 7 genummerde reageerbuizen (rb.) zitten verschillende vaste stoffen.

Het zijn:

- KI
- KNO₃
- KOH
- Fe(SO₄).7H₂O
- Fe(NO₃)₃.9H₂O
- CoCl₂
- CuSO₄.5H₂O

Door de stoffen op te lossen kan je door de oplossingen te combineren onderscheid maken tussen de verschillende stoffen. Ook de kleur zegt vaak al iets.

Schrijf op antwoordblad 3 achter elke stof in welk buisje jij vindt dat deze stof zit en geef een toelichting. Dit kan bijvoorbeeld een reactievergelijking zijn, of een opmerking over de kleur.

Je krijgt de stoffen maar 1 keer, dus bedenk goed wat je gaat doen.

Antwoordblad 3:

naam:

stof	nr. rb.	beredening:
KI		
KNO ₃		
KOH		
Fe(SO ₄).7H ₂ O		
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		
CoCl ₂		
CuSO ₄ .5H ₂ O		

Periodiek systeem met relatieve atomaire massa's

1																	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Beoordeling:

1 Synthese:

Maximumscore 12 punten

Vragen:

Antwoord vraag 1: (0,5 punt)

Antwoord vraag 2: (0,5 punt)

Correcte berekening rendement: (0,5 punt)

Correcte berekening R_f (0,5 punt)

Opbrengst:

(1 tot 4 punten)

Wordt bepaald in een van tevoren gewogen monsterpotje.

Zuiverheid:

TLC (1 punt)

Smeltpunt (2 punten)

IR (MeOH) (1 punt)

kleur/vorm van de kristallen (2 punten)

Wordt na afloop onderling vergeleken.

2 Analyse:

Maximumscore 12 punten.

Triplo consistent: (4 punten) (alleen als x correct is)

Berekening correct (3 punten)

Nauwkeurigheid: (5 punten)

Voor de nauwkeurigheid wordt de gemiddelde uitkomst als basis voor de waardering genomen.

3 Onderscheiden:

Maximumscore 6 punten

Correcte toekenning alle 7 (3 punten)

Foute toekenning (-0,5 punt)

Correcte redenering alle 7 (3 punten)

Fout in redenering (-0,5 punt)

Benodigdheden:

Synthese:	Titratie	Buisjes
statief (groot) roerder/verwarmer man+klem 2× ondiepe pan en diepe pan 100 mL bekersglas (hoog) thermometer roermagneetje 12 mL zwavelzuur 50 mL methanol in erlenmeyer methylbenzoaat 6,5 g in potje opbrengspotje (nr) nitreerzuur, 8 mL in maatcilinder 10 mL pipetjes spatels TLC plaatje ontwikkelvat eluens capillair 250 mL bekersglas büchnertrechter + 250 mL filtreerpapierjes maatcil. 50 mL en 25 mL UV-lamp potloden	monster in potje bekersglas 100 mL (laag) trechter maatkolf 250 mL spuitfles demi pipet 25 mL 25 mL NH ₃ gec., erlenm. indicatoroplossing EDTA 0,01 M buret statief (klein)	rekje met 7 buizen gevuld plus 3 lege