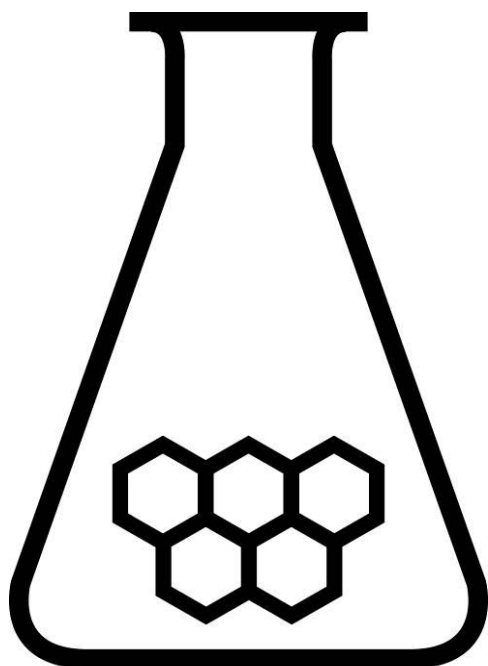


# NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

## OPGAVEN VOORRONDE 2

(de week van)  
woensdag 8 april 2009



UNIVERSITY OF  
CAMBRIDGE

800 Years 1209 - 2009

## SCHEIKUNDE OLYMPIADE

- Deze voorronde bestaat uit 30 meerkeuzevragen verdeeld over 8 onderwerpen en 4 open vragen met in totaal 23 deelvragen en een antwoordblad voor de meerkeuzevragen
- Gebruik voor elke opgave (met open vragen) een apart antwoordvel, voorzien van naam
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 111 punten
- De voorronde duurt maximaal 3 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 Meerkeuzevragen

(totaal 45 punten)

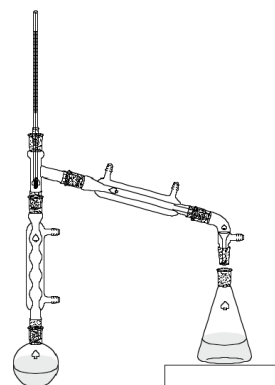
normering: 1½ punt per juist antwoord (Vul bij elke vraag je antwoord(letter) op het antwoordblad in.)

Let op: fout antwoord: -¼ pt; geen antwoord: 0 pt.

### Faseverandering

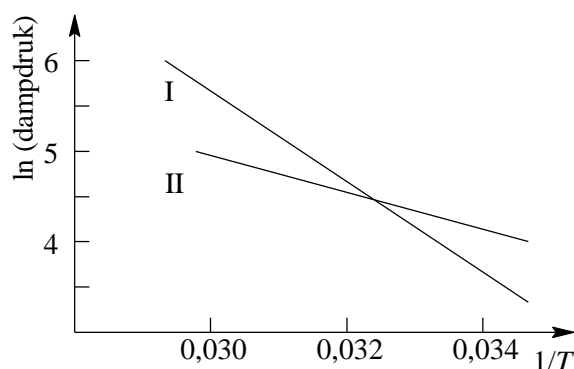
- 1 Met behulp van gefractioneerde destillatie scheidt men een mengsel van pentaan en hexaan met de opstelling hiernaast. Welke temperatuur zal de thermometer aangeven wanneer de eerste condensdruppel zich daarop vormt?

kookpunt	°C
pentaan	36
hexaan	69



- A lager dan 36 °C
- B 36 °C
- C tussen 36 °C en 69 °C
- D hoger dan 69 °C

2



In de grafiek is de natuurlijke logaritme van de dampdruk van twee stoffen uitgezet tegen  $\frac{1}{T}$

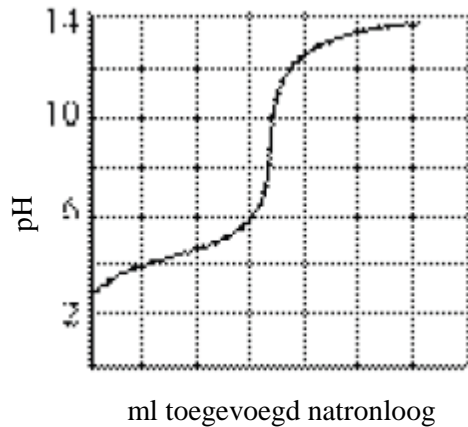
Welke conclusie trek je met betrekking tot de  $\Delta H_{\text{damp}}$  van stof I ten opzichte van stof II.

Tip: maak gebruik van de vergelijking in Binas tabel 37C en van het feit dat bij het kookpunt een evenwicht is tussen de vloeistof- en de gasfase.

- A  $\Delta H_{\text{damp}}$  van I is groter dan  $\Delta H_{\text{damp}}$  van II
  - B  $\Delta H_{\text{damp}}$  van I is kleiner dan  $\Delta H_{\text{damp}}$  van II
  - C  $\Delta H_{\text{damp}}$  van I is gelijk aan  $\Delta H_{\text{damp}}$  van II
  - D Uit alleen deze informatie kan geen conclusie getrokken worden.
- 3 De vriespuntsdaling van een oplossing is evenredig met het aantal opgeloste deeltjes. Welke oplossing in water geeft de kleinste vriespuntsdaling?  
Een 0,1 M oplossing van:
- A  $\text{AlCl}_3$
  - B  $\text{CaCl}_2$
  - C  $\text{CH}_3\text{COOH}$
  - D  $\text{HCl}$

## Zuur-base

- 4 Men kan een gestandaardiseerde oplossing (dus met een nauwkeurig bekende molariteit) van kaliumwaterstoftalaat gebruiken om door middel van een titratie de molariteit van een NaOH-oplossing (natronloog) te bepalen. Met welke werkwijze verkrijgt men een te lage molariteit voor de natronloog?
- A De helft inwegen van de aanbevolen hoeveelheid kaliumwaterstoftalaat.  
B Oplossen van kaliumwaterstoftalaat in meer water dan voorgeschreven.  
C Vergeten om voor de titratie de kraan van de buret te spoelen met natronloog.  
D Verlies van een beetje kaliumwaterstoftalaatoplossing uit de erlenmeyer voor het begin van de titratie.
- 5 Voor welk evenwicht is de evenwichtsconstante gelijk aan  $K_z$  van  $\text{NH}_4^+$ ?
- A  $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$   
B  $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
C  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
D  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- 6 De grafiek stelt de titratie van een zwak eenwaardig zuur voor. Welk pH-gebied heeft een buffer van dit zuur met zijn zout?

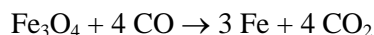


- I pH 4-6      II pH 7-9      III pH 12-13
- A alleen I  
B alleen II  
C alleen I en III  
D alle gebieden

## Rekenwerk

- 7 Met een stroomsterkte van 3,00 A elektrolyseert men een aantal gesmolten chloridezouten. Voor welke hoeveelheid neergeslagen metaal heeft men de langste elektrolysetijd nodig?
- A 50 g Mg  
B 75 g Al  
C 100 g Ca  
D 125 g Fe

- 8 Magnetiet,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , kan door verhitten met koolstofmonooxide gereduceerd worden tot ijzer volgens:



Hoeveel kg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is nodig om met een rendement van 88% 5,0 kg ijzer te verkrijgen?

- A 6,1  
B 6,9  
C 7,9  
D 18
- 9 Hoe groot is de pH van de oplossing die ontstaat wanneer 45 mL 0,18 M KOH en 65 mL 0,15 M HCl worden gemengd?
- A 1,07  
B 1,13  
C 1,82  
D 2,92

### Fysische chemie: thermo

- 10 Welke standaard vormingsenthalpie van ethyn,  $\text{C}_2\text{H}_2$  (in kJ) volgt uit onderstaande gegevens?

reactievergelijking	$\Delta H^\circ$ kJ
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-1299,5
$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	-393,5
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8

- A -1978,8  
B -1121,4  
C -453,4  
D -226,7  
E 226,7  
F 453,4  
G 1121,4  
H 1978,8
- 11 Welke bewering is altijd juist voor een spontane reactie?
- A De enthalpieverandering van het systeem is negatief.  
B De entropieverandering van het systeem is negatief.  
C De totale entropieverandering is positief.  
D De vrije-energieverandering van het systeem is positief.
- 12 Welke waarde is NIET vereist voor de berekening van de roosterenergie van NaCl m.b.v. een Born-Habercyclus?
- A bindingsenergie van  $\text{Cl}_2(\text{g})$   
B 1<sup>o</sup> ionisatie-energie van  $\text{Cl}(\text{g})$   
C vormingsenthalpie van  $\text{NaCl}(\text{s})$   
D sublimatie-enthalpie van  $\text{Na}(\text{s})$

- 13 Welke waarde voor de vormingsenthalpie in  $\text{kJ mol}^{-1}$  van  $\text{Br}_2(\text{g})$  volgt uit onderstaande gegevens?

$S^\circ$	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$\text{Br}_2(\text{g})$	245
$\text{Br}_2(\text{l})$	152

- A 7  
 B 12  
 C 31  
 D 93
- 14 Welke conclusie kun je trekken over de waarden van  $\Delta G^\circ$  en  $K_{\text{ev}}$  van een galvanisch element?
- A  $\Delta G^\circ < 0, K_{\text{ev}} < 1$   
 B  $\Delta G^\circ < 0, K_{\text{ev}} > 1$   
 C  $\Delta G^\circ > 0, K_{\text{ev}} < 1$   
 D  $\Delta G^\circ > 0, K_{\text{ev}} > 1$

### Fysische chemie: kinetiek

- 15 Onder bepaalde omstandigheden is de snelheidsvergelijking van de reactie tussen CO en  $\text{NO}_2$  waarbij  $\text{CO}_2$  en NO ontstaat :

$$s = k[\text{CO}][\text{NO}_2].$$

In welke eenheid staat de reactieconstante  $k$ ?

- A  $\frac{\text{mol}}{\text{L s}}$   
 B  $\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2 \text{ min}}$   
 C  $\frac{\text{L}}{\text{mol s}}$   
 D  $\frac{\text{mol}^2 \text{ s}}{\text{L}^2 \text{ mol}^2 \text{ s}}$
- 16 De beginsnelheden van reactie  $\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{Z}$  staan in de tabel.

$[\text{X}] (\text{mol L}^{-1})$	$[\text{Y}] (\text{mol L}^{-1})$	$s (\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$
0,10	0,10	0,020
0,10	0,20	0,080
0,30	0,30	0,54

De snelheidsvergelijking luidt:  $s =$

- A  $k[\text{X}]^2$   
 B  $k[\text{Y}]^2$   
 C  $k[\text{X}][\text{Y}]$   
 D  $k[\text{X}][\text{Y}]^2$
- 17 De snelheidsvergelijking voor de reactie  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  is  $s = k[\text{A}]$ .  
 Na 50,0 minuten is er 40,0% A omgezet.  
 Wat volgt hieruit voor de reactieconstante  $k$  in  $\text{min}^{-1}$ ?
- A  $8,00 \cdot 10^{-3}$   
 B  $1,02 \cdot 10^{-2}$   
 C  $1,39 \cdot 10^{-2}$   
 D  $1,83 \cdot 10^{-2}$

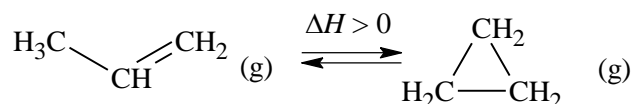
## Evenwicht

- 18 In een vat van 1,00 L brengt men bij een bepaalde temperatuur 2,00 mol  $\text{H}_2(\text{g})$  en 2,00 mol  $\text{I}_2(\text{g})$ . Het volgende evenwicht stelt zich in:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ . Als het evenwicht zich ingesteld heeft, is er 3,50 mol HI aanwezig.

Welke waarde volgt hieruit voor de evenwichtsconstante  $K_c$ ?

- A 3,7
- B 14
- C 49
- D  $2,0 \cdot 10^2$

19



Welke van onderstaande veranderingen zorg/t/en voor meer propen bij evenwicht?

**I** verhogen temperatuur

**II** verhogen druk

- A alleen **I**
- B alleen **II**
- C zowel **I** als **II**
- D geen van beide

- 20 Een verzadigde oplossing van  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  heeft een  $\text{pH} = 8,67$ .

Hoe groot is het oplosbaarheidsproduct  $K_s$  van  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ?

- A  $5,1 \cdot 10^{-17}$
- B  $1,0 \cdot 10^{-16}$
- C  $2,3 \cdot 10^{-11}$
- D  $4,8 \cdot 10^{-6}$

## Elektronen

21

Welke reeks kwantumgetallen hoort bij een elektron in een 4d-orbitaal?

	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
A	4	1	-1	$\frac{1}{2}$
B	4	2	-2	$-\frac{1}{2}$
C	4	3	3	$\frac{1}{2}$
D	4	3	-1	$-\frac{1}{2}$

- 22 Hoeveel ongepaarde elektronen heeft een  $\text{Co}^{2+}(\text{g})$ -ion in zijn grondtoestand?

- A 1
- B 3
- C 5
- D 7

- 23 Welk deeltje is diamagnetisch?

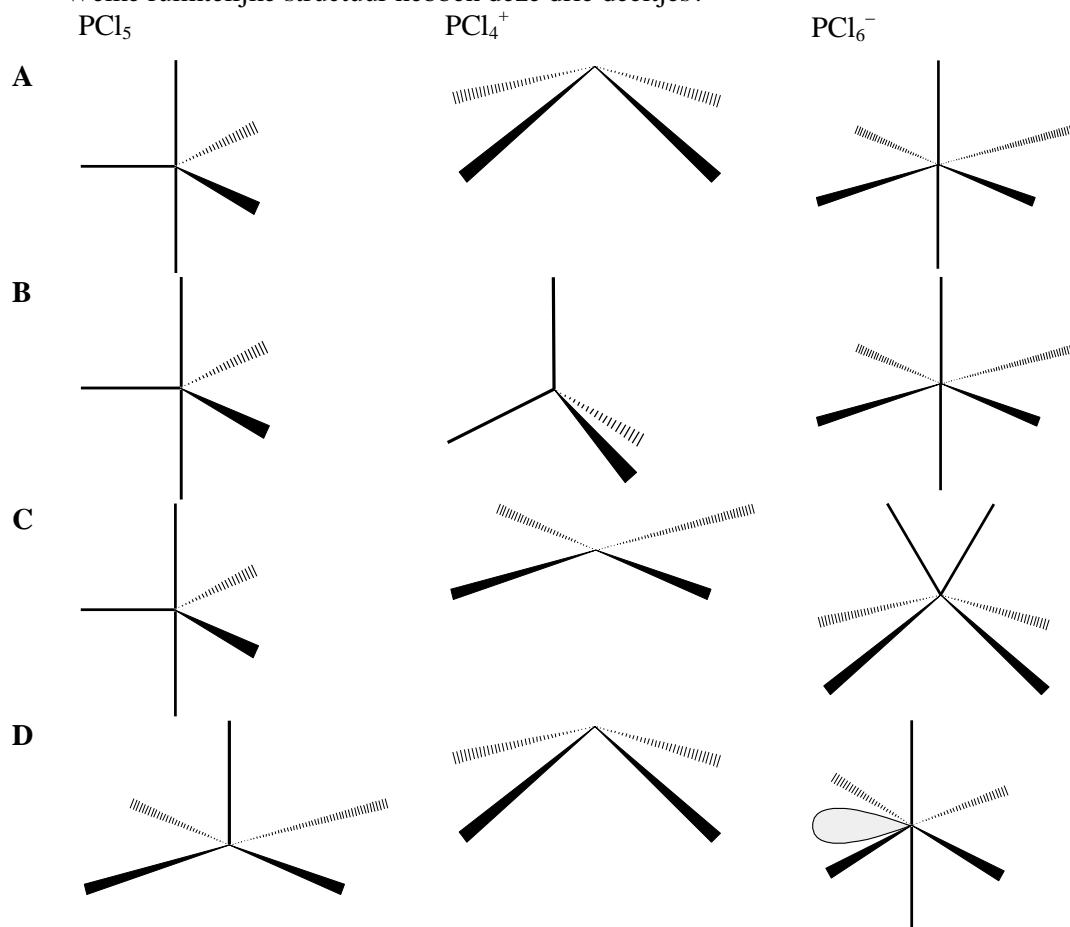
- A NO
- B  $\text{N}_2^+$
- C  $\text{O}_2$
- D  $\text{O}_2^{2-}$

- 24 Hoeveel  $\pi$ -bindingen zitten er in *trans*-buteendizuur ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ )?

- A 1
- B 2
- C 3
- D 4

### Structuur en eigenschappen

- 25 Welke van deze moleculen hebben een dipoolmoment ongelijk 0?  
**I**  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$  **II** *cis*- $\text{ClHC}=\text{CHCl}$  **III** *trans*- $\text{ClHC}=\text{CHCl}$
- A** alleen **I**  
**B** alleen **III**  
**C** alleen **I** en **II**  
**D** **I**, **II** en **III**
- 26 Welke bindingshoek heeft I–I–I in  $\text{I}_3^-$ ? Aanwijzing: de minlading zit op de middelste I en er is geen sprake van mesomerie in het deeltje.
- A**  $90^\circ$   
**B** tussen  $90^\circ$  en  $120^\circ$   
**C**  $120^\circ$   
**D**  $180^\circ$
- 27 Welk deeltje heeft de kortste N–O binding?
- A**  $\text{NO}^+$   
**B**  $\text{NO}_2^+$   
**C**  $\text{NO}_2^-$   
**D**  $\text{NO}_3^-$
- 28 In de gasfase bestaat  $\text{PCl}_5$  uit individuele moleculen, maar in de vaste fase heeft het een ionaire structuur  $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$   
 Welke ruimtelijke structuur hebben deze drie deeltjes?





- 29 Hoeveel verbindingen hebben de formule  $C_2H_3Cl_3$ ?
- A 2
  - B 3
  - C 4
  - D 5
- 30 Cellulose en zetmeel zijn biopolymeren. Mensen kunnen zetmeel verteren, maar geen cellulose. Dit verschil ligt **vooral** aan een verschil in
- A aantal monomeereenheden in de beide polymeren
  - B identiteit van de monomeren in de beide polymeren
  - C oriëntatie van de bindingen tussen de monomeren
  - D percentage koolstof in de beide polymeren

## Open opgaven

(totaal 66 punten)

### ■ Opgave 2 NMR-SPECTROSCOPIE

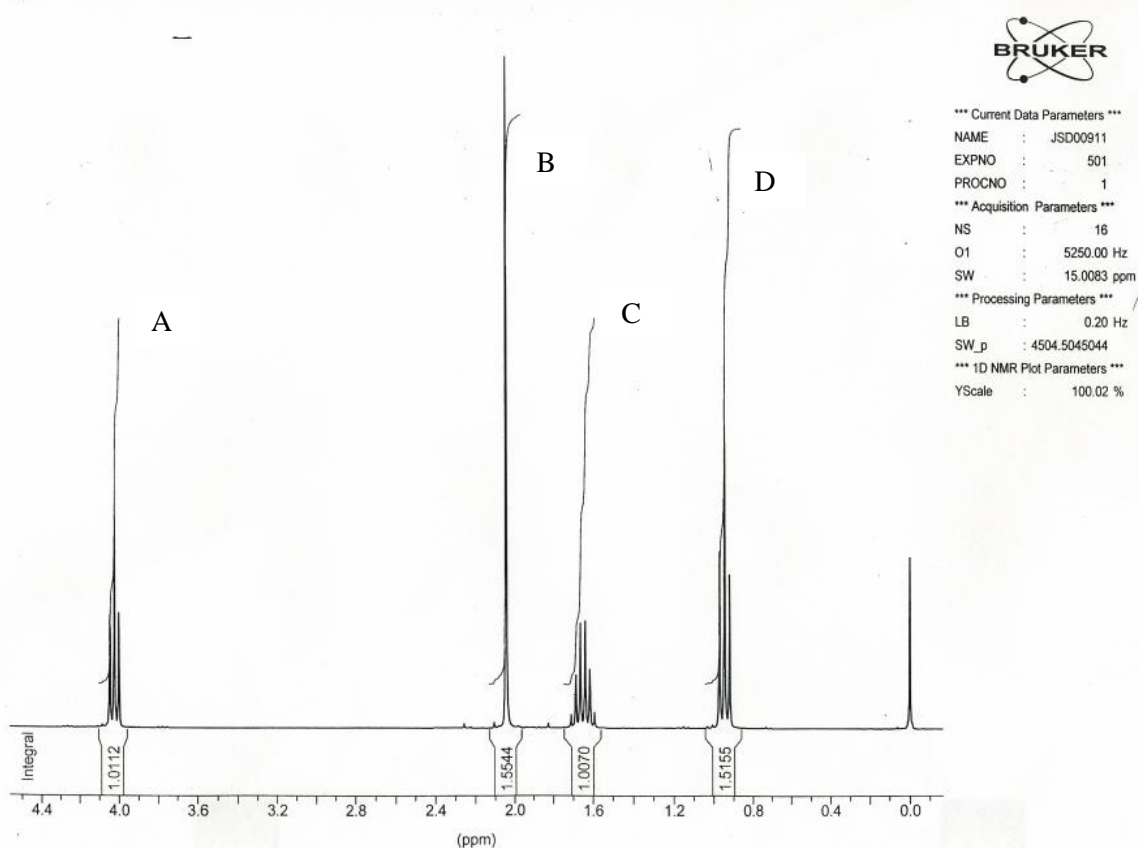
(24 punten)

(NB Bij deze opgave behoren twee spectra. Bij het  $^1\text{H}$ -NMR-spectrum zijn eronder de integralen (= oppervlakken) van de pieken weergegeven in getalverhoudingen.)

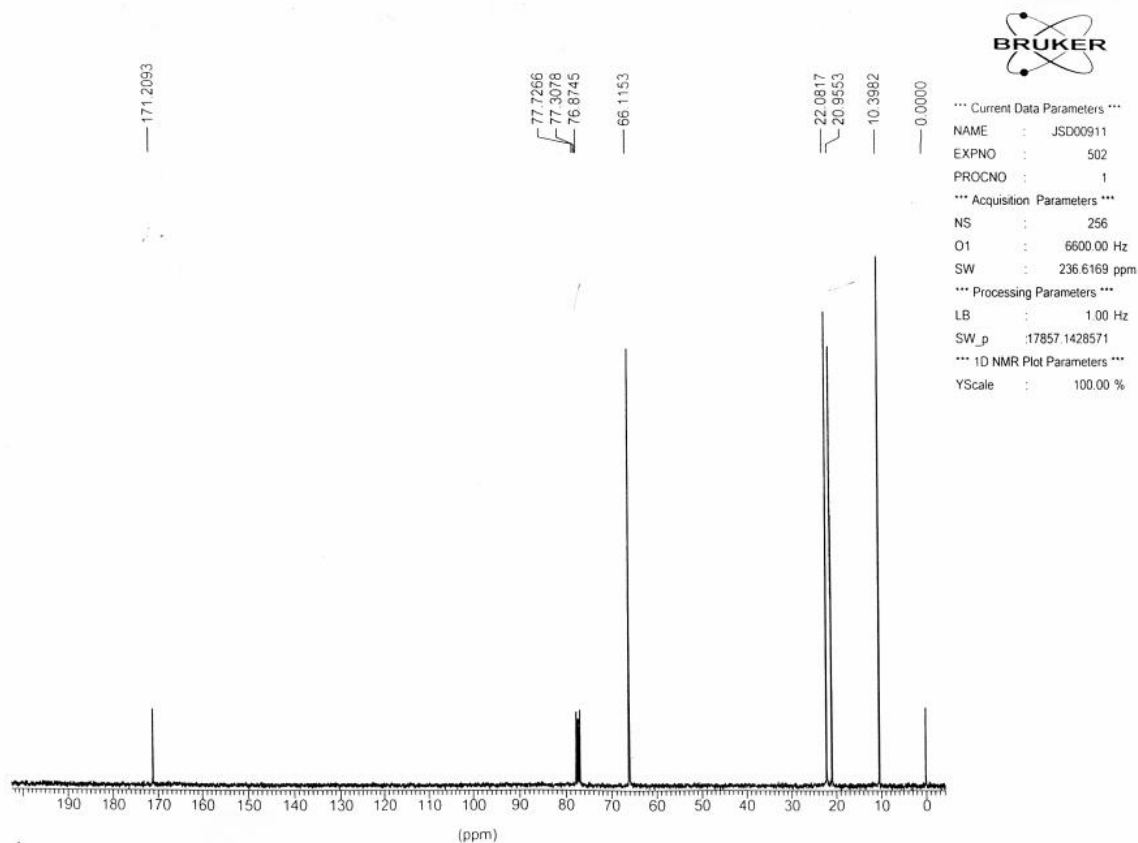
Van een onbekende verbinding  $X$  met  $M = 102$  weten we (uit het IR-spectrum) dat het een ester is.

- 6p 1  Bereken de molecuulformule van verbinding  $X$ .  
Geef alle mogelijke structuurformules van verbinding  $X$ .
- Op basis van NMR is de juiste structuur af te leiden.  
Aan het eind van deze opgave staan twee NMR-spectra:
- $^1\text{H}$ -NMR-spectrum **I** van een oplossing van  $X$  in het oplosmiddel  $\text{CDCl}_3$  waaraan wat TMS is toegevoegd, opgenomen bij een frequentie van 300 MHz.
  - $^{13}\text{C}$ -NMR-spectrum **II** opgenomen van dezelfde oplossing van  $X$ , bij een frequentie van 75 MHz.
- In spectrum II zijn de 3 signaaltjes bij ongeveer 77 ppm afkomstig van het oplosmiddel.
- 2p 2  Leg uit m.b.v. het  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectrum hoeveel verschillende C-atomen (dit zijn C-atomen met verschillende omringing) we aantreffen in een molecuul van stof  $X$ .
- 3p 3  Bereken de totale integraal.  
Uit vraag 1 weet je met hoeveel H-atomen deze overeenstemt.  
Bereken vervolgens met behulp van de integraal de aantallen H-atomen per  $\sigma$ -waarde.
- 1p 4  Waarom vertoont signaal B geen opsplitsing?
- 3p 5  Leg uit met hoeveel buur-H's de H's van het signaal bij 1,65 ppm gekoppeld zijn.  
Bij welke  $\sigma$ -waarde(n) bevinden zich deze buur-H's?
- 2p 6  Geef een verklaring waarom de H's die in signaal A tot resonantie komen als enige een zo'n hoge  $\sigma$ -waarde hebben.
- 3p 7  Leg uit wat de structuur van  $R_1$  is in verbinding  $X$  (de ester  $\text{RCOOR}_1$ ).  
Leg uit wat de structuur van de R-groep is.  
Geef de structuurformule van verbinding  $X$ .
- 4p 8  Zet in de structuurformule van verbinding  $X$  bij alle C-atomen de juiste signaalpositie in ppm. ( $^{13}\text{C}$ -NMR-spectrum).

**<sup>1</sup>H-NMR-spectrum I van verbinding X in CDCl<sub>3</sub> bij 300 MHz**



**<sup>13</sup>C-NMR-Spectrum II van verbinding X in CDCl<sub>3</sub> bij 75 MHz**

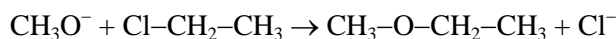


### Opgave 3 Williamsonreactie

(15 punten)

Men gebruikt oplossingen van natriumalkanolaten in een alkanol onder andere bij de zogenoemde Williamsonreactie. Een reactie waarbij een alkoxyalkaan ontstaat door een oplossing van een alkanolaat te laten reageren met een halogeenalkaan wordt een Williamsonreactie genoemd.

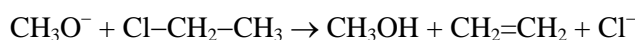
Een oplossing van natriummethanolaat in methanol bevat behalve CH<sub>3</sub>OH moleculen ook Na<sup>+</sup> ionen en CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> ionen. Bij de Williamsonreactie, die optreedt als men deze oplossing laat reageren met chloorethaan, reageren CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> ionen met CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl moleculen. Hierbij ontstaat methoxyethaan:



Men kan methoxyethaan nog op een andere manier via een Williamsonreactie bereiden. Men moet dan andere deeltjes dan CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> en CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl met elkaar laten reageren.

2p 9  Geef de formules van die andere deeltjes.

Als men een oplossing van natriummethanolaat in methanol laat reageren met chloorethaan, treedt behalve de Williamsonreactie nog een andere reactie op. Bij die andere reactie ontstaat etheen:



Alkeenvorming kan optreden als men een oplossing van natriummethanolaat in methanol laat reageren met een chlooralkaan met minstens twee C atomen per molecuul.

Men kan zich voorstellen dat de vorming van een alkeen uit CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> en zo'n chlooralkaan verloopt volgens de volgende twee deelreacties.

Deelreactie 1: een CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> ion onttrekt aan een molecuul van het chlooralkaan een H<sup>+</sup> ion. Voor de levering van het H<sup>+</sup> ion komen alleen H atomen in aanmerking die gebonden zijn aan een C atoom *naast* het C atoom waaraan het Cl atoom gebonden is.

Deelreactie 2: van het ion dat in deelreactie 1 gevormd is, wordt een Cl<sup>-</sup> ion afgesplitst. Hierbij ontstaat een molecuul van een alkeen.

2p 10  Geef de elektronenformule van het ion dat in deelreactie 1 ontstaat als aan een molecuul chloorethaan een H<sup>+</sup> ion wordt onttrokken. Zet de lading in de elektronenformule bij het juiste atoom.

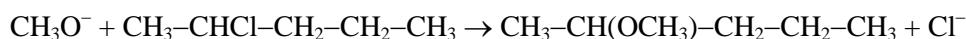
Er zijn monochlooralkanen, met minstens twee C atomen per molecuul, waarmee geen alkeenvorming optreedt als men die laat reageren met een oplossing van natriummethanolaat in methanol.

2p 11  Geef de structuurformule van zo'n monochlooralkaan.

Ook als men een oplossing van natriummethanolaat in methanol laat reageren met 2-chloorpentaan, CH<sub>3</sub>-CHCl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, treedt zowel de Williamsonreactie als alkeenvorming op. Het is gebleken dat hierbij drie alkenen gevormd worden.

2p 12  Geef de namen van die drie alkenen.

De Williamsonreactie die optreedt als men een oplossing van natriummethanolaat in methanol laat reageren met 2-chloorpentaan, kan als volgt in een vergelijking worden weergegeven:



Van 2-chloorpentaan bestaan twee optische isomeren, een *R*- en een *S*-isomeer. Ook van 2-methoxypentaan bestaan twee optische isomeren.

Als men uitsluitend (optisch actief) *R*-2-chloorpentaan met een oplossing van natriummethanolaat in methanol laat reageren, ontstaan beide optische isomeren van 2-methoxypentaan. Er blijkt dan een reactiemengsel te ontstaan waarin *R*-2-methoxypentaan en *S*-2-methoxypentaan in de molverhouding 2 : 3 aanwezig zijn.

3p 13  Leg uit of dit mengsel optische activiteit zal vertonen.

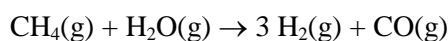
Men kan *R*-2-methoxypentaan bereiden zonder dat *S*-2-methoxypentaan ontstaat. Dit kan met de Williamsonreactie, maar men moet dan uitgaan van een ander chlooralkaan dan (*R*-)2-chloorpentaan en een oplossing van een ander alkanolaat dan methanolaat.

2p 14  Geef de namen van het alkanolaat en het chlooralkaan die men met elkaar moet laten reageren via de Williamsonreactie om *R*-2-methoxypentaaan te bereiden zonder dat *S*-2-methoxypentaaan ontstaat.

2p 15  Leg uit hoe het komt dat bij de Williamsonreactie tussen deze twee soorten deeltjes geen *S*-2-methoxypentaaan ontstaat.

## **Opgave 4 Industriële productie van waterstof (14 punten)**

In de industrie kan waterstof geproduceerd worden door verhitten van koolwaterstoffen, zoals methaan, met stoom:



3p 16  Bereken de Gibbs-energieverandering  $\Delta_r G^\circ$  van deze reactie en daarmee de evenwichtsconstante  $K_p$ . Vermeld ook de eenheid van  $K_p$ .

2p 17  Hoe verandert de waarde van de evenwichtsconstante met de temperatuur?

De industriële productie kan zonder katalysator bij atmosferische druk en hoge temperatuur plaatsvinden.

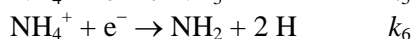
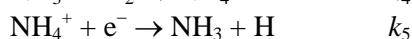
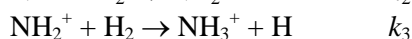
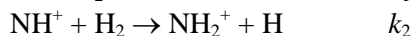
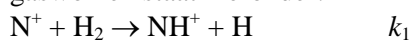
Bij evenwicht blijft gewoonlijk 0,20 volume-% methaangas over.

7p 18  Bereken de waarde van  $K_p$  voor dit industriële proces dat bij evenwicht 0,20 vol-% methaan oplevert. Neem aan dat de reactie begint met gelijke volumehoeveelheden methaan en stoom. Let op: de omstandigheden zijn heel anders dan standaard.

2p 19  Maak m.b.v. de Van 't Hoff-relatie  $\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  een schatting van de temperatuur die in de industrie nodig is voor de bereiding van waterstof uit methaan.

## **Opgave 5 Interstellaire chemie (13 punten)**

Een mogelijk ion-molecuul reactiemechanisme voor de synthese van ammoniak in interstellaire gaswolven staat hieronder:



5p 20  Leid betrekkingen af tussen de concentraties van de intermediären  $\text{NH}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_3^+$  en  $\text{NH}_4^+$  en de concentraties van de reactanten:  $[\text{N}^+]$ ,  $[\text{H}_2]$  en  $[\text{e}^-]$ . Gebruik de steady-state-benadering.

3p 21  Laat zien dat de overall productiesnelheid van  $\text{NH}_3$  wordt gegeven door:  $\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_2^e [\text{N}^+][\text{H}_2]$ .

Hierin is  $k_2^e$  de 2<sup>e</sup>-orde snelheidsconstante voor de reactie. Druk  $k_2^e$  uit in de snelheidsconstanten van de deelstappen  $k_1$ ,  $k_5$  en  $k_6$ .

2p 22  Wat is de oorzaak van de activeringsenergie in een chemische reactie?

De reactiesnelheden van veel ion-molecuulreacties zijn nauwelijks temperatuurafhankelijk.

3p 23  Welke conclusie trek je hieruit met betrekking tot de activeringsenergie?

Leg uit dat deze conclusie van belang is voor reacties die plaatsvinden in de interstellaire ruimte?

**naam:**

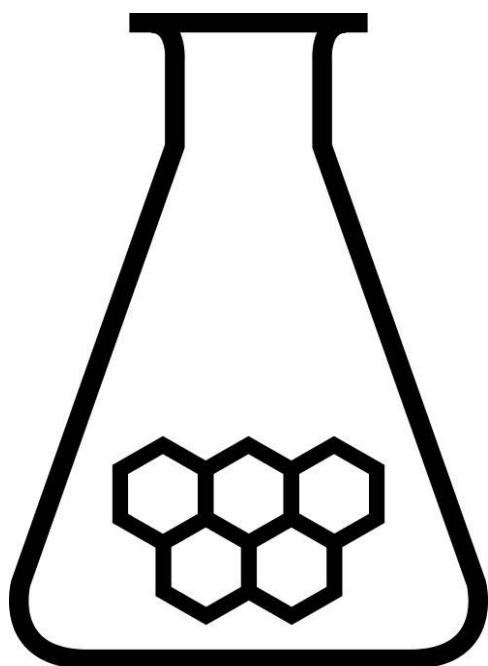
**Antwoordblad meerkeuzevragen van voorronde 2 van de Nationale Scheikundeolympiade 2009**

nr.	keuze letter	
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		
totaal		

# NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

## ANTWOORDMODEL VOORRONDE 2

(de week van)  
woensdag 8 april 2009



# SCHEIKUNDE OLYMPIADE



UNIVERSITY OF  
CAMBRIDGE

800 Years 1209 - 2009

- Deze voorronde bestaat uit 30 meerkeuzevragen verdeeld over 8 onderwerpen en 4 open vragen met in totaal 23 deelvragen
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 111 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 CSE worden verstrekt.





**■ Opgave 1 Meerkeuzevragen**

**(totaal 45 punten)**

## Per juist antwoord: 1½ punt

Let op: fout antwoord: -¼ pt; geen antwoord: 0 pt

### Faseverandering

1	B	kookpunt vluchtigste stof
2	A	Bij $T_k$ geldt $\Delta G_{\text{damp}} = 0 = \Delta H_{\text{damp}} - T_k \Delta S_{\text{damp}}$ , dus $T_k = \frac{\Delta H_{\text{damp}}}{\Delta S_{\text{damp}}}$ ; omdat de volumeverandering van vloeistof naar gas vrijwel alleen afhangt van het gasvolume, is voor vrijwel alle vloeistoffen $\Delta S_{\text{damp}}$ een constante. Bij hogere temperatuur heeft stof I een hogere dampspanning en deze heeft dus ook de grootste $\Delta H_{\text{damp}}$
3	C	Dit is het enige zwakke zuur en splitst dus nauwelijks in ionen: weinig deeltjes in oplossing

### Zuur-base

4	C	Dan heeft de titreervloeistof een lagere concentratie, waardoor de bepaalde molariteit lager is.
5	D	$K_z$ waarden worden bepaald t.o.v. base/oplosmiddel $H_2O$
6	A	Van pH = 4 – 6 is de pH-verandering klein bij toevoeging base; dit is het buffergebied.

### Rekenwerk

7	B	De elektrolysetijd hangt alleen af van het benodigde aantal mol elektronen; $\frac{75}{27} \times 3 > \frac{50}{24,3} \times 2$ en $\frac{100}{40,1} \times 2$ en $\frac{125}{55,9} \times 2$ (of 3)
8	C	$5,0 \times \frac{100}{88} \times \frac{231,5}{3 \times 55,8} = 7,9 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4$
9	C	$65 \text{ mL} \times 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 9,7(5) \text{ mmol H}_3\text{O}^+$ ; $45 \text{ mL} \times 0,18 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 8,1 \text{ mmol OH}^-$ ; blijft over per 110 mL $1,65 \text{ mmol H}_3\text{O}^+$ ; $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,65}{110} = 1,5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \text{pH} = 1,82$

### Fysische chemie: thermo

10	E	$-\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_2) + 2 \times -393,5 + -285,8 = -1299,5 \Rightarrow \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_2) = 1299,5 - 2 \times 393,5 - 285,8 = 226,7$
11	C	Een reactie verloopt spontaan als de totale entropie toeneemt.
12	B	Voor de Born-Habercyclus is wel de elektronenaffiniteit van $\text{Cl}(\text{g})$ van belang, maar niet de ionisatie-energie (er worden geen $\text{Cl}^+$ -deeltjes gevormd)
13	C	De vormingsenthalpie is gedefinieerd t.o.v. het element/de elementen in de grondtoestand. De vormingsenthalpie van $\text{Br}_2(\text{g})$ is dus de verdampingsenthalpie van $\text{Br}_2(\text{l})$ ; kookpunt van broom is 332 K (Binas tabel 40A); bij kookpunt geldt (zie 2): $\Delta_{\text{damp}} H = T_{\text{kkt}} \Delta_{\text{damp}} S = 332 \times 93 = 3,1 \cdot 10^4 \text{ J} = 31 \text{ kJ}$
14	B	In een galvanisch element verloopt de reactie spontaan $\Rightarrow \Delta G^\circ < 0$ en dus $(\Delta G^\circ = -RT \ln K) K > 1$

### Fysische chemie: kinetiek

15	C	$\text{dim } k = \frac{\text{mol}}{\text{L s}} : \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2$
16	D	Bij constante $[\text{X}]$ en verdubbeling van $[\text{Y}]$ is $s$ 4-maal zo groot $\Rightarrow s \div [\text{Y}]^2$ ; Als beide concentraties toenemen met factor 3, dan neemt $s$ toe met een factor 27, de toename t.g.v. $[\text{Y}]$ zou een factor 9 zijn $\Rightarrow s \div [\text{X}]$ of: bij $s = k[\text{X}][\text{Y}]^2$ komt er voor alle drie gevallen $k = 20$ uit
17	B	Voor een 1 <sup>e</sup> -orde reactie geldt: $\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = kt \Rightarrow k = \frac{\ln\left(\frac{100}{60}\right)}{50,0 \text{ min}}$

<b>Evenwicht</b>		
18	<b>D</b>	$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \left(\frac{3,50}{0,25}\right)^2 = 2,0 \cdot 10^2$
19	<b>D</b>	Het is een endotherm evenwicht; dat zou bij temperatuurverhoging naar rechts schuiven, naar cyclopropan; de druk heeft geen invloed op de evenwichtsligging, want links en rechts staan evenveel gasdeeltjes.
20	<b>A</b>	pH = 8,67 $\Rightarrow$ pOH = 5,33; $K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{2} \times (4,667 \cdot 10^{-6})^3 = 5,1 \cdot 10^{-17}$

<b>Elektronen</b>		
21	<b>B</b>	4 $\Rightarrow$ $n = 4$ ; $d \Rightarrow l = 2$ ; bij $l = 2$ horen $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ en $m_s$ kan alleen maar de waarden $\pm \frac{1}{2}$ hebben
22	<b>B</b>	Co <sup>2+</sup> : ([Ar], 3d <sup>7</sup> ); het d-niveau is 5-voudig ontaard $\Rightarrow$ 3 (Indien: Co <sup>2+</sup> : ([Ar], 4s <sup>2</sup> , 3d <sup>5</sup> ) en dus 5 ongepaarde elektronen $\Rightarrow$ ) <b>C 1 punt</b>
23	<b>D</b>	In een diamagnetisch deeltje zijn alle elektronen gepaard; NO en N <sub>2</sub> <sup>+</sup> hebben een oneven aantal elektronen en O <sub>2</sub> is een diradicaal $\Rightarrow$ O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> is diamagnetisch
24	<b>C</b>	drie: 2 $\times$ C=O en 1 $\times$ C=C (het heeft $\frac{10-4}{2} = 3$ DBE (dubbele binding equivalenten))

<b>Structuur en eigenschappen</b>		
25	<b>C</b>	de C-Cl-binding is een polaire atoombinding; in de <i>trans</i> worden de afzonderlijke dipoolmomenten door de symmetrie opgeheven; dus I en II hebben een dipoolmoment $\neq 0$
26	<b>D</b>	De middelste I van I <sub>3</sub> <sup>-</sup> heeft een minlading; behalve de twee bindende paren heeft dit I-atoom dus nog 3 niet-bindende elektronenparen; dit geeft een TBP-structuur, waarbij de niet-bindende elektronenparen zo ver mogelijk van elkaar zitten, dus in het trigonale vlak; de 2 bindende elektronenparen staan loodrecht op dat vlak en het deeltje heeft dus een lineaire structuur.
27	<b>A</b>	In NO <sup>+</sup> is er een 3-voudige band $\Rightarrow$ kortste bindingsafstand
28	<b>B</b>	centrale P bij PCl <sub>5</sub> heeft 5 BP en geen NBP, dus TBP; bij PCl <sub>4</sub> <sup>+</sup> heeft 4 BP en geen NBP, dus tetragonaal; bij PCl <sub>6</sub> <sup>-</sup> heeft 6 BP en geen NBP, dus octaëdrisch
29	<b>A</b>	Het is een verzadigde verbinding: 3 Cl aan hetzelfde C-atoom of 2 Cl aan één koolstofatoom en een bij de buurman $\Rightarrow$ dus twee
30	<b>C</b>	het monomeer is in beide gevallen D-glucose (de $\alpha$ - en de $\beta$ -vorm kunnen in elkaar overgaan); het verschil zit <b>vooral</b> in de glycosidische binding

## Open opgaven

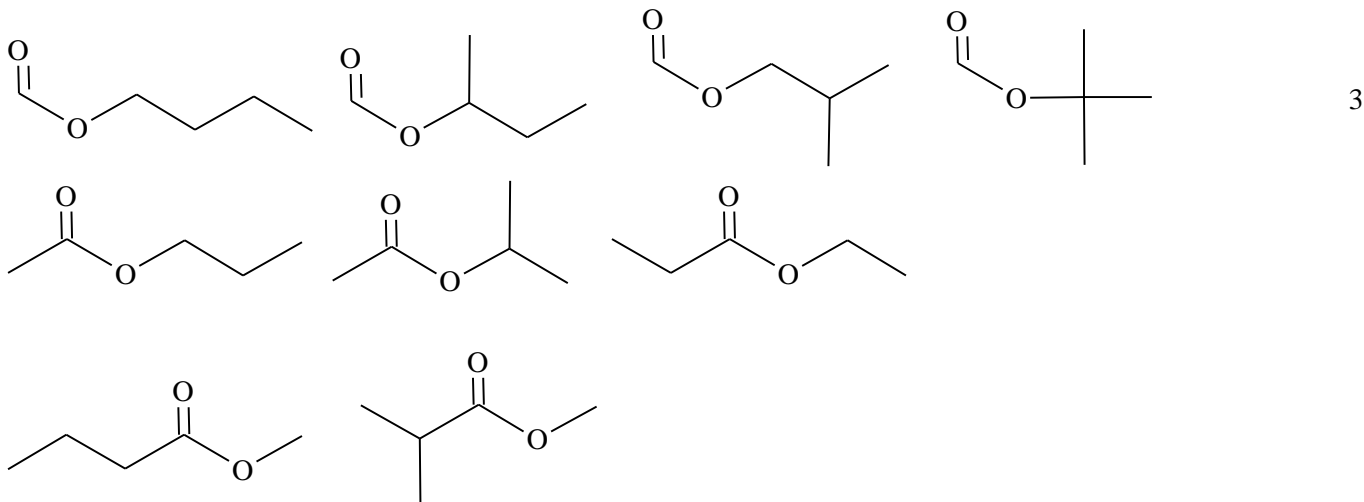
(totaal 66 punten)

### ■ Opgave 2 NMR-spectroscopie

(24 punten)

□ 1 Maximumscore 6

- De brutoformule van een ester is  $C_nH_{2n}O_2$  1
- De molecuulmassa is 102, de massa van twee O-atomen is 32 1
- de massa van  $C_nH_{2n}$  is 70  $\Rightarrow n = 5$  1



- Indien 2 structuurformules ontbreken en overigens juist 2  
indien 3 structuurformules ontbreken en overigens juist 1  
5 of minder structuurformules en overigens juist 0

□ 2 Maximumscore 2

- Eén signaal van TMS, één van het oplosmiddel 1
- Er zijn 7 signalen, dus er zijn 5 verschillende koolstofatomen 1

□ 3 Maximumscore 3

- De totale integraal is:  $1,0112 + 1,5544 + 1,0070 + 1,5155 = 5,088$  1
- Deze komt overeen met 10 H-atomen, dus ongeveer  $\frac{1}{2}$  per atoom 1
- Dat betekent voor de signalen bij 4,05; 2,05; 1,65 en 0,95 ppm respectievelijk 2, 3, 2 en 3 H-atomen 1

□ 4 Maximumscore 1

De H-atomen bij dit signaal hebben geen directe H-buren

□ 5 Maximumscore 3

- Het signaal is opgesplitst in 6 pieken 1
- Het aantal H-buren moet dus 5 zijn. 1
- Omdat signaal B hoort bij een H zonder burens, moeten de burens de signalen bij A (4,05 ppm) en D (0,95 ppm) geven 1

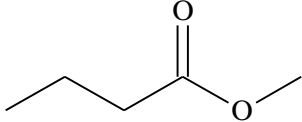
□ 6 Maximumscore 2

Dit zijn zogenaamde enolische H's, dus extra zuur en dus geen beschermende elektronenwolk.  
of

Je kunt een grensstructuur (hyperconjugatie) tekenen waarbij de dubbelgebonden O een enkele binding en een minlading heeft en een  $\alpha$ -H niet gebonden is ( $H^+$ ).

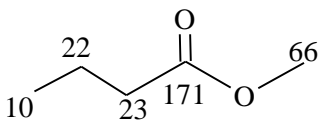
□ 7 Maximumscore 3

- Piek B (met een kleinere  $\sigma$ -waarde dan piek A, singulet en genormeerde piekoppervlakte van 3) moet een  $\text{CH}_3$ -groep zijn die vast zit aan de alcoholkant van de esterbinding:  $R_1$  is  $\text{CH}_3$ . 1
- Er blijven van de vijf C-atomen in de ester nog 3 C-atomen over voor de alkylgroep R (aan de zure kant van de esterbinding). Deze C-atomen hebben allemaal een andere chemische omgeving: R moet dus  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  zijn (in overeenstemming met de genormeerde piekoppervlakten 2, 2, 3 en met de opsplitsing 3, 6, 3 en met de shifts 4,05; 1,65 en 0,95). 1

- De structuurformule van X is dus:  1

*Opmerking: Een antwoord (met argumenten) dat leidt tot de structuurformule van propylethanoaat* 2

□ 8 Maximumscore 4



- oxo-koolstof 171 1
- koolstofatomen 23 en 22 1
- $\alpha$ -koolstof 66 1
- $\omega$ -koolstof 10 1

### ■ Opgave 3 Williamsonsynthese

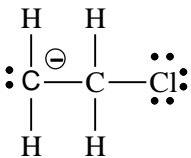
(15 punten)

□ 9 Maximumscore 2



Per juiste formule 1

□ 10 Maximumscore 2

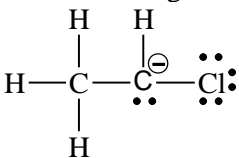


Indien als enige fout de lading op het juiste C atoom is vergeten of fout is of indien de lading op een verkeerde plaats is gezet 1

Indien als enige fout het niet-gebonden elektronenpaar bij het C atoom niet is weergegeven 1

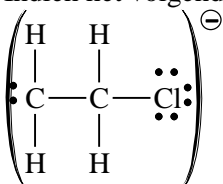
Indien als enige fout de drie niet-gebonden elektronenparen bij het Cl atoom niet zijn weergegeven 1

Indien het volgende antwoord is gegeven:



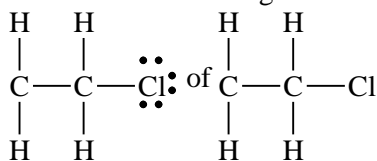
1

Indien het volgende antwoord is gegeven:



1

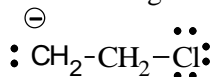
Indien slechts het volgende antwoord is gegeven:



0

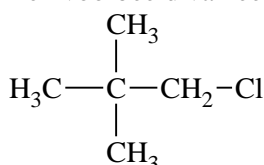
*Opmerking*

Ook het volgende antwoord mag goed gerekend worden:



□ 11 Maximumscore 2

Een voorbeeld van een juist antwoord is:



Indien niet de structuurformule van een chlooralkaan is gegeven, maar de gegeven structuurformule bevat geen H atomen gebonden aan het C atoom naast het C atoom waaraan het Cl atoom gebonden is,

bijvoorbeeld de structuurformule van chloorpropanon

1

Indien de structuurformule van chloormethaan is gegeven

0

Indien de structuurformule van een chlooralkaan is gegeven, met een H atoom gebonden aan een C atoom naast het C atoom waaraan het Cl atoom gebonden is

0

□ 12 Maximumscore 2

- 1-penteen en 2-penteen
- *cis*- en *trans*-

1

1

Indien in plaats van de namen een antwoord is gegeven met de drie correcte structuurformules, waaruit ook het verschil tussen *cis*-2-penteen en *trans*-2-penteen blijkt

1

*Opmerking*

Als het antwoord "1-penteen, *cis*-penteen en *trans*-penteen" is gegeven, dit goed rekenen.

□ 13  $\ominus$  Maximumscore 3

Voorbeelden van juiste antwoorden zijn:

Er wordt een mengsel gevormd waarin de molverhouding van de ontstane *R*- en *S*-vorm niet 1 : 1 is, dus het mengsel is optisch actief.

Er wordt geen racemisch mengsel (van de ontstane *R*- en *S*-vorm) gevormd, dus het mengsel is optisch actief.

- de molverhouding waarin de *R*- en *S*-vorm worden gevormd is niet 1 : 1/er wordt geen racemisch mengsel gevormd
- conclusie

2

1

*Opmerking*

Een antwoord als: "Doordat het reactiemengsel meer van de *R*-vorm bevat dan van de *S*-vorm, is het linksdraaiend." ook goed rekenen.

□ 14 Maximumscore 2

*R*-2-pentanolaat en chloormethaan

Indien als antwoord de namen „2-pentanolaat en chloormethaan" zijn gegeven

1

*Opmerking*

Als het antwoord "*R*-2-pentanolaat en chloormethaan" is gegeven, dit goed rekenen.

□ 15 Maximumscore 2

De kern van een juist antwoord moet zijn dat de ordening van de groepen rondom het asymmetrische koolstofatoom in R-2-pentanolaat niet zal veranderen (doordat de reactie niet aan dat koolstofatoom plaatsvindt).

## ■ Opgave 4 Industriële productie van waterstof

(14 punten)

□ 16 Maximumscore 3

- $\Delta_r H^\circ = -(-76) - (-242) + (-110,5) = 208 \text{ kJ mol}^{-1}$  en
- $\Delta_r S^\circ = -187 - 189 + 3 \times 131 + 198 = 215 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  1
- $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 2,08 \cdot 10^3 - 298 \times 215 = 1,44 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 144 \text{ kJ mol}^{-1}$  1
- $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$   
en
- $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 10^5}{8,314 \times 298}\right) = 5,7 \cdot 10^{-26}$  1

□ 17 Maximumscore 2

- de reactie endotherm 1
- het evenwicht verschuift bij temperatuurverhoging naar de producten, de waarde van de evenwichtsconstante wordt groter. 1

*Opmerking: Het antwoord kan ook uit de formule  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$  worden afgeleid.*

□ 18 Maximumscore 7

- Voor ideale gassen is het volumepercentage gelijk aan de molfractie 1
- Als er 0,20 vol-% CH<sub>4</sub> overblijft, blijft er ook 0,20 vol-% H<sub>2</sub>O over. 1
- De overige 99,6% komt overeen met de producten H<sub>2</sub> en CO in de verhouding 3 : 1. 1
- Er is dus 24,9% CO en 74,7% H<sub>2</sub>. 1
- $K_p = \frac{a(\text{H}_2)^3 a(\text{CO})}{a(\text{H}_2\text{O}) a(\text{CH}_4)} = \frac{\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ}\right)^3 \left(\frac{p(\text{CO})}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ}\right) \left(\frac{p(\text{CH}_4)}{p^\circ}\right)}$  1
- $K_p = \frac{\left(x(\text{H}_2) \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^3 \left(x(\text{CO}) \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)}{\left(x(\text{H}_2\text{O}) \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right) \left(x(\text{CH}_4) \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)} = \frac{x(\text{H}_2)^3 x(\text{CO})}{x(\text{H}_2\text{O}) x(\text{CH}_4)} \times \left(\frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^2$  1
- $K_p = \frac{0,747^3 \times 0,294}{(2,0 \cdot 10^{-3})^2} \times \left(\frac{1,013}{1,000}\right)^2 = 3,2 \cdot 10^4$  1

□ 19 Maximumscore 2

Van 't Hoff isochoor:  $\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

$$T_2 = \left(-\frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K_2}{K_1} + \frac{1}{T_1}\right)^{-1} = 1580 \text{ K.}$$

- juiste invulling voor  $\Delta_r H^\circ$ ,  $K_1$  en  $T_1$  (volgen uit vraag 16) en voor  $K_2$  (volgt uit vraag 17) 1
- rest van de berekening 1

*Opmerking: Wanneer een onjuist antwoord op vraag 19 het consequente gevolg is van onjuiste antwoorden bij de vragen 16 en 18, dit antwoord op vraag 19 goed rekenen.*

## ■ Opgave 5 Interstellaire chemie

(13 punten)

□ 20 Maximumscore 5

In deze opgave gebruiken we steeds de stationaire-toestandbenadering STB (steady state approximation SSA)

$$\frac{d[\text{NH}^+]}{dt} = 0 = k_1[\text{N}^+][\text{H}_2] - k_2[\text{NH}^+][\text{H}_2]$$

$$\frac{d[\text{NH}_2^+]}{dt} = 0 = k_2[\text{NH}^+][\text{H}_2] - k_3[\text{NH}_2^+][\text{H}_2]$$

$$\frac{d[\text{NH}_3^+]}{dt} = 0 = k_3[\text{NH}_2^+][\text{H}_2] - k_4[\text{NH}_3^+][\text{H}_2] \quad 1$$

$$\frac{d[\text{NH}_4^+]}{dt} = 0 = k_4[\text{NH}_3^+][\text{H}_2] - k_5[\text{NH}_4^+][\text{e}^-] - k_6[\text{NH}_4^+][\text{e}^-] \quad 1$$

$$\cdot [\text{NH}^+] = \frac{k_1[\text{N}^+]}{k_2} \quad 1$$

$$\cdot [\text{NH}_2^+] = \frac{k_2[\text{NH}^+]}{k_3} = \frac{k_2 k_1}{k_3 k_2} [\text{N}^+] = \frac{k_1}{k_3} [\text{N}^+] \quad 1$$

$$\cdot [\text{NH}_3^+] = \frac{k_3[\text{NH}_2^+]}{k_4} = \frac{k_1}{k_4} [\text{N}^+] \quad 1$$

$$\cdot [\text{NH}_4^+] = \frac{k_4[\text{NH}_3^+][\text{H}_2]}{(k_5+k_6)[\text{e}^-]} = \frac{k_1[\text{N}^+][\text{H}_2]}{(k_5+k_6)[\text{e}^-]} \quad 1$$

□ 21 Maximumscore 3

$$\cdot \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_5 [\text{NH}_4^+][\text{e}^-] = \quad 1$$

$$\cdot \frac{k_1 k_5 [\text{N}^+][\text{H}_2]}{(k_5+k_6)} = \quad 1$$

$$\cdot k_2^e [\text{N}^+][\text{H}_2]; \text{ hierin is } k_2^e = \frac{k_1 k_5}{k_5+k_6} \quad 1$$

*Opmerking:*

*Wanneer een onjuist antwoord op vraag 21 het consequente gevolg is van een onjuist antwoord bij vraag 20, dit antwoord op vraag 21 goed rekenen.*

□ 22 Maximumscore 2

De activeringsenergie: is gerelateerd aan de energie die nodig is om de eerste binding te breken, of zorgt voor voldoende herschikking in de geometrie van de reactant om een reactie te starten.

□ 23 Maximumscore 3

(De temperatuurafhankelijkheid van een reactieconstante  $k$  wordt gegeven door de Arrheniusvergelijking:  $k(T) = A \exp -\frac{E_a}{RT}$ ; hierin is  $A$  de pre-exponentiële factor,  $E_a$  de activeringsenergie,  $R$  de gasconstante en  $T$  de temperatuur.)

· Als er nauwelijks een temperatuurafhankelijkheid is, betekent dit dat de activeringsenergie bijna nul is. 1

· De temperatuur in de interstellaire ruimte is extreem laag. 1

· Er kunnen alleen reacties met een zeer lage activeringsenergie verlopen. 1