NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

**OPGAVEN VOORRONDE 2**

**(de week van)**

**woensdag 6 april 2011**

* **Deze voorronde bestaat uit 36 meerkeuzevragen verdeeld over 8 onderwerpen en 3 open vragen met in totaal 19 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 114 punten.**
* **De voorronde duurt maximaal 3 klokuren.**
* **Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5e druk.**
* **Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert.**

1. Meerkeuzevragen (totaal 54 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.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | **praktijk** |
| 1 |  | Welke van de volgende combinaties kan een gekleurd gas opleveren? |
|  | **A** | calciumhydride en water |
|  | **B** | lood en salpeterzuuroplossing |
|  | **C** | natriumcarbonaat en zwavelzuuroplossing |
|  | **D** | zinksulfide en zoutzuur |
|  |  |  |
| 2 |  | Men voegt telkens twee oplossingen bij elkaar. In welk geval ontstaat een dubbel neerslag? |
|  | **A** | aluminiumchloride en koper(II)nitraat |
|  | **B** | bariumhydroxide en koper(II)sulfaat |
|  | **C** | magnesiumsulfaat en kaliumfluoride |
|  | **D** | zinkbromide en lood(II)acetaat |
|  |  |  |
|  |  | **rekenen** |
| 3 |  | 20,00 mL zoutzuur is nodig om 18,46 mL 0,0420 M Ba(OH)2 oplossing te neutraliseren. Wat is de molariteit van het zoutzuur? |
|  | **A** | 0,0194 |
|  | **B** | 0,0388 |
|  | **C** | 0,0455 |
|  | **D** | 0,0775 |
|  |  |  |
| 4 |  | Wat is [Na+] in een oplossing van 4,20 g NaHCO3 en 12,6 g Na2CO3 in 1,00 L? |
|  | **A** | 0,050 M |
|  | **B** | 0,169 M |
|  | **C** | 0,238 M |
|  | **D** | 0,288 M |
|  |  |  |
| 5 |  | Lithium reageert met water tot waterstofgas en lithiumhydroxideoplossing. Het vrijgekomen waterstofgas wordt opgevangen in een reageerbuis die helemaal met water gevuld is. Hoeveel mL waterstofgas wordt in de reageerbuis boven het water opgevangen (22 °C; 750 mm Hg; dampdruk water = 19,8 mm Hg) bij reactie van 0,208 g Li? |
|  | **A** | 367 |
|  | **B** | 378 |
|  | **C** | 735 |
|  | **D** | 755 |
|  |  |  |
|  |  | **aggregatietoestand** |
| 6 |  | Welke van onderstaande uitspraken is juist met betrekking tot water en ijs van 0 °C? I moleculen in ijs en water hebben dezelfde gemiddelde kinetische energie II water heeft een grotere entropie dan ijs III water heeft een grotere energie-inhoud dan ijs |
|  | **A** | alleen I en II |
|  | **B** | alleen I en III |
|  | **C** | alleen II en III |
|  | **D** | I, II en III |
|  |  |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 7 |  | Met hoeveel J verandert de energie als 1 mol vloeistof bij zijn kookpunt (80,0 °C; *p* = *p*o) wordt verdampt? *H*verdamping = 3,07⋅104 J mol−1. |
|  | **A** | 2,78⋅104 |
|  | **B** | 3,00⋅104 |
|  | **C** | 3,14⋅104 |
|  | **D** | 3,36⋅104 |
|  |  |  |
|  |  | **thermo** |
| 8 |  | Hydrogenering van ethyn levert ethaan volgens: C2H2(g) + 2 H2(g) → C2H6(g).  Wat is de reactie-enthalpie van de hydrogenering van ethyn? Maak gebruik van Binastabel 57. |
|  | **A** | −3,12⋅105 J mol−1 |
|  | **B** | −1,40⋅105 J mol−1 |
|  | **C** | +1,40⋅105 J mol−1 |
|  | **D** | +3,12⋅105 J mol−1 |
|  |  |  |
| 9 |  | Men dompelt 10,0 g van een metaal dat opgewarmd is tot 80,00 °C onder in 100,0 g water van 23,00 °C. Als het systeem in evenwicht is, is de temperatuur 23,52 °C. Gegeven de soortelijke warmte *Cp*in   |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | | Ag | Al | Cu | Fe | H2O | | 0,235 | 0,897 | 0,385 | 0,449 | 4,184 |   Het ondergedompelde metaal is: |
|  | **A** | Ag |
|  | **B** | Al |
|  | **C** | Cu |
|  | **D** | Fe |
|  |  |  |
| 10 |  | Welke betrekking is juist voor een reactie die spontaan verloopt bij constante druk? |
|  | **A** | r*G* < 0 |
|  | **B** | r*H* < 0 |
|  | **C** | r*S* < 0 |
|  | **D** | tot*S* < 0 |
|  |  |  |
| 11 |  | Wolfraam maakt men commercieel door reductie van WO3 met H2 volgens: WO3(s) + 3 H2(g) → W(s) + 3 H2O(g) Gegeven (bij 25 °C):   |  |  |  | | --- | --- | --- | |  | WO3(s) | H2O(g) | | f*H*° kJ mol−1 | −840,3 | −241,8 | | f*G*° kJ mol−1 | −763,5 | −228,5 |   Bij welke temperatuur is deze reactie (ongeveer) in evenwicht bij 1 atm? |
|  | **A** | 124 K |
|  | **B** | 213 K |
|  | **C** | 934 K |
|  | **D** | 2810 K |
|  |  |  |
| 12 |  | De gasvormige verbinding NOBr ontleedt volgens: 2 NOBr(g) ⇆ 2 NO(g) + Br2(g) Welke waarde heeft *G*° (kJ mol−1), als bij 350 K geldt dat *K* = 0,15? |
|  | **A** | −5,5⋅103 |
|  | **B** | −2,4⋅103 |
|  | **C** | 2,4⋅103 |
|  | **D** | 5,5⋅103 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | **kinetiek** |
| 13 |  | De ontleding van een bepaalde verbinding verloopt volgens een eerste-orde mechanisme. Wat gebeurt er met de halveringstijd bij dubbele beginconcentratie van de verbinding? |
|  | **A** | Deze blijft gelijk. |
|  | **B** | Deze neemt af tot de helft van de oorspronkelijke waarde. |
|  | **C** | Deze neemt af tot een kwart van de oorspronkelijke waarde. |
|  | **D** | Deze verdubbelt. |
|  |  |  |
| 14 |  | Bij een bepaalde temperatuur is de reactiesnelheidconstante van de reactie 2 ICl(g) + H2(g) → 2 HCl(g) + I2(g) gelijk aan 1,63⋅10−6 L mol−1 s−1.  Van welke orde is deze reactie? |
|  | **A** | nulde |
|  | **B** | eerste |
|  | **C** | tweede |
|  | **D** | derde |
|  |  |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 15 |  | Een verbinding ontleedt volgens een eerste-orde mechanisme en de reactiesnelheidsconstante is 0,00854 s−1. De beginconcentratie is 1,2 M. Wat is de concentratie na 5,0 min? |
|  | **A** | 0,010 |
|  | **B** | 0,093 |
|  | **C** | 0,92 |
|  | **D** | 1,1 |
|  |  |  |
| 16 |  | In de aardse atmosfeer ontleedt ozon volgens: 2 O3(g) → 3 O2(g) Men neemt aan dat deze reactie volgens een tweestapsmechanisme verloopt: stap 1 O3(g) ⇆ O2(g) + O(g) snel, reversibel stap 2 O3(g) + O(g) → 2 O2(g) langzaam Welke snelheidsuitdrukking is in overeenstemming met dit mechanisme? |
|  | **A** |  |
|  | **B** |  |
|  | **C** |  |
|  | **D** |  |
|  |  |  |
|  |  | **evenwicht** |
| 17 |  | Reactie NH4HS(s) ⇆ NH3(g) + H2S(g) *H* > 0 is in evenwicht. Welke van onderstaande factoren bevordert/bevorderen de vorming van H2S(g) bij deze reactie? Kies uit: I bij constant volume (en constante druk en temperatuur) een kleine hoeveelheid NH4HS(s) toevoegen II druk verhogen bij constante temperatuur III temperatuur verhogen bij constante druk |
|  | **A** | alleen I |
|  | **B** | alleen III |
|  | **C** | alleen I en II |
|  | **D** | alleen I en III |
|  |  |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 18 |  | Een vat van 2,0 L wordt gevuld met 6,0 mol CO(g) en 6,0 mol H2O(g). Er stelt zich een evenwicht in: CO(g) + H2O(g) ⇆ CO2(g) + H2(g). Dan is [CO2] = 2,4 M. Welke waarde heeft de (concentratie)evenwichtsconstante *Kc*? |
|  | **A** | 0,063 |
|  | **B** | 0,25 |
|  | **C** | 4,0 |
|  | **D** | 16 |
|  |  |  |
| 19 |  | Gegeven: *K*z(oxaalzuur) = 6,5⋅10−2, *K*z(waterstofoxalaat) = 6,1⋅10−5 en *K*w = 1,0⋅10−14  De waarde van evenwichtsconstante *K* van H2C2O4(aq) + 2 OH−(aq) ⇆ C2O42−(aq) + 2 H2O(l) is: |
|  | **A** | 4,0⋅10−34 |
|  | **B** | 4,0⋅10−8 |
|  | **C** | 4,0⋅108 |
|  | **D** | 4,0⋅1022 |
|  |  |  |
| 20 |  | Je wil 500 mL bufferoplossing maken met pH = 3,00 uitgaande van 0,200 M HNO2 en 0,200 M NaNO2. Welke volumes heb je daarvoor nodig? |
|  | **A** | 180 mL HNO2-opl. en 320 mL NaNO2-opl. |
|  | **B** | 200 mL HNO2-opl. en 300 mL NaNO2-opl. |
|  | **C** | 250 mL van beide oplossingen |
|  | **D** | 320 mL HNO2-opl. en 180 mL NaNO2-opl. |
|  |  |  |
| 21 |  | Een kleine hoeveelheid slecht oplosbaar Pb133I2(s) (lood(II)jodide met radioactief I-133) wordt toegevoegd aan een 0,10 M KI-oplossing en overnacht geroerd. Welke van de volgende waarnemingen is/zijn juist? I De radioactiviteit van de vloeibare fase neemt beduidend toe. II De concentratie van de I− ionen in oplossing neemt beduidend toe. |
|  | **A** | alleen I |
|  | **B** | alleen II |
|  | **C** | zowel I als II |
|  | **D** | geen van beide |
|  |  |  |
|  |  | **redoxreacties** |
| 22 |  | Een standaardhalfcel met metaal M en zijn zout M(NO3)2 wordt gekoppeld aan een standaardhalfcel waarin de volgende reactie plaatsvindt: Ag+ + e− → Ag(s). Welke *V*° heeft het koppel M/M2+ als de bronspanning van de cel 1,36 V bedraagt? |
|  | **A** | −0,56 |
|  | **B** | −0,24 |
|  | **C** | +0,24 |
|  | **D** | +0,56 |
|  |  |  |
| 23 |  | Welke producten worden gevormd bij elektrolyse (met inerte elektroden) van 1 M NaBr in een oplossing met [H3O+] = 1 M? |
|  | **A** | H2(g) en Br2(g) |
|  | **B** | H2(g) en O2(g) |
|  | **C** | Na(s) en Br2(g) |
|  | **D** | Na(s) en O2(g) |
|  |  |  |
| 24 |  | Welk van de metalen Pb, Zn en Fe kan WEL Mn3+ omzetten in Mn2+ (*V*° = 1,51 V), maar NIET Cr3+ in Cr2+ (*V*° = −0,40 V)? |
|  | **A** | alleen Pb |
|  | **B** | alleen Zn |
|  | **C** | alleen Pb en Zn |
|  | **D** | Pb, Fe en Zn |
|  |  |  |
| 25 |  | Welke pH moet de waterstofhalfcel in de cel Zn(s)/Zn2+(aq) || H+(aq)/H2(g)(Pt) hebben, als deze een bronspanning heeft van 0,70 V (alle omstandigheden zijn standaard, behalve [H+])? |
|  | **A** | 0,5 |
|  | **B** | 1,0 |
|  | **C** | 2,5 |
|  | **D** | 3,2 |
|  |  |  |
| 26 |  | De evenwichtsconstante *K* voor de reactie die in cel Ni(s)/Ni2+(aq) || Hg22+(aq)/Hg(l) bij stroomlevering verloopt, is 2,0⋅1019. De bronspanning van deze cel ligt bij 25 °C in de buurt van: |
|  | **A** | −1,14 V |
|  | **B** | −0,57 V |
|  | **C** | +0,57 V |
|  | **D** | +1,14 V |
|  |  |  |
| 27 |  | Welke massa moet een pluspool van zink minimaal hebben om 12,0 minuten lang een stroom te leveren van 250 mA? |
|  | **A** | 0,0610 g |
|  | **B** | 0,122 g |
|  | **C** | 0,244 g |
|  | **D** | 1,02 g |
|  |  |  |
|  |  | **structuur en eigenschappen** |
| 28 |  | Welke reeks kwantumgetallen *n*, *l*, *ml* en *ms* is mogelijk voor het buitenste elektron van een strontiumatoom in de grondtoestand? |
|  | **A** | 5, 0, 0, −½ |
|  | **B** | 5, 0, 1, ½ |
|  | **C** | 5, 1, 0, ½ |
|  | **D** | 5, 1, 1, −½ |
|  |  |  |
| 29 |  | Hoeveel orbitalen zitten er in een *f* subniveau (*l* = 3)? |
|  | **A** | 3 |
|  | **B** | 5 |
|  | **C** | 7 |
|  | **D** | 14 |
|  |  |  |
| 30 |  | Welke energie heeft een mol fotonen met golflengte 434 nm? |
|  | **A** | 2,76⋅10−1 J mol−1 |
|  | **B** | 2,76⋅104 J mol−1 |
|  | **C** | 2,76⋅105 J mol−1 |
|  | **D** | 2,76⋅108 J mol−1 |
|  |  |  |
| 31 |  | Welk van onderstaande moleculen heeft de kleinste F−S−F hoek? |
|  | **A** | SF2 |
|  | **B** | SOF2 |
|  | **C** | SO2F2 |
|  | **D** | SF6 |
|  |  |  |
| 32 |  | In welk van onderstaand deeltje is de bindingsafstand tussen N en O het grootst? |
|  | **A** | NO |
|  | **B** | NO+ |
|  | **C** | NO2 |
|  | **D** | NO2+ |
| 33 |  | Hoeveel -bindingen en hoeveel niet-bindende elektronenparen (NBP) zijn er in de Lewisstructuur van hydrazine, N2H4? -bindingen NBP |
|  | **A** | 2 0 |
|  | **B** | 1 0 |
|  | **C** | 1 1 |
|  | **D** | 0 2 |
|  |  |  |
| 34 |  | Welke formele lading heeft N in de Lewisstructuur van salpeterigzuur? |
|  | **A** | −1 |
|  | **B** | 0 |
|  | **C** | +1 |
|  | **D** | +3 |
|  |  |  |
| 35 |  | Hoeveel stereo-isomeren zijn er van octaëdrisch Co(NH3)3Cl3? |
|  | **A** | 2 |
|  | **B** | 3 |
|  | **C** | 4 |
|  | **D** | 5 |
|  |  |  |
| 36 |  | Welke van onderstaande verbindingen heeft optisch actieve configuraties? |
|  | **A** | CH3CFCClCH3 |
|  | **B** | CH2FCH2CH2Cl |
|  | **C** | CH2FCHClCH3 |
|  | **D** | CHF2CH2CH2Cl |

# Open opgaven (totaal 60 punten)

1. Platina tegen tumor (17 punten)

Verbindingen van tweewaardig platina genieten al een aantal jaren een toenemende belangstelling vanwege hun biologische activiteit, in het bijzonder de eigenschappen als tumorgeneesmiddel.

De meest bekende en klinisch op grote schaal toegepaste verbinding is PtCl2(NH3)2. In de moleculen van PtCl2(NH3)2 is het platina-ion vlakvierkant gecoördineerd. Van deze verbinding bestaan twee geometrische isomeren, waarvan er één anti-tumoractiviteit bezit.

1. Teken beide isomeren van PtCl2(NH3)2. 2

Het is mogelijk om de beide ammoniakmoleculen te vervangen door één ligand met twee stikstofatomen, bijvoorbeeld 1,2-ethaandiamine (afgekort als en). Er ontstaat dan PtCl2(en). Van PtCl2(en) bestaan geen isomeren.

1. Leg uit dat van PtCl2(en) slechts één structuur bestaat. 3

Het ligand en kan men door substituties variëren: bijvoorbeeld via methyleren kunnen ontstaan:



Behalve chloride-ionen kunnen ook bromide-ionen aan het Pt worden gebonden. Zo bestaat bijvoorbeeld ook PtBrCl(dmen) en PtBrCl(pn).

1. Leg uit hoeveel isomeren bestaan van de verbindingen met de volgende formules: 4

* PtBrCl(dmen)
* PtBrCl(pn)

Noteer je antwoord als volgt:  
PtBrCl(dmen): …  
PtBrCl(pn): …

In waterige oplossingen van dit soort platinaverbindingen kan hydrolyse optreden. Hiermee wordt bedoeld dat bepaalde liganden (tijdelijk) worden vervangen door het zwakke ligand water. Hierbij is bekend dat Cl− en Br− relatief gemakkelijk vervangen worden, terwijl amineliganden lastig en vaak pas bij verhitting vervangen worden. Wanneer men één van de isomeren PtBrCl(pn) bij kamertemperatuur in water brengt, zullen na verloop van enige tijd behalve de oorspronkelijke verbinding, meerdere verbindingen in de oplossing voorkomen van Pt met pn en twee halogenide-ionen.

1. Leg uit hoe het komt dat na verloop van enige tijd meerdere verbindingen in de oplossing voorkomen van Pt met pn en twee halogenide-ionen. 3  
   Geef ook aan hoeveel verbindingen, behalve de oorspronkelijke, ook voorkomen.

Men voegt bij kamertemperatuur aan een oplossing van *x* mol PtCl2(en) 2*x* mol Br– toe. Na verloop van enige tijd zullen meerdere verbindingen zijn ontstaan van Pt, en en halogenide-ionen.

1. Welke verbindingen van Pt, en en halogenide-ionen zullen zijn ontstaan en in welke verhouding? 3  
   Neem aan dat de Pt−Br en Pt−Cl banden even sterk zijn en dat de aanwezigheid in de oplossing van ionen met water als ligand verwaarloosbaar is.

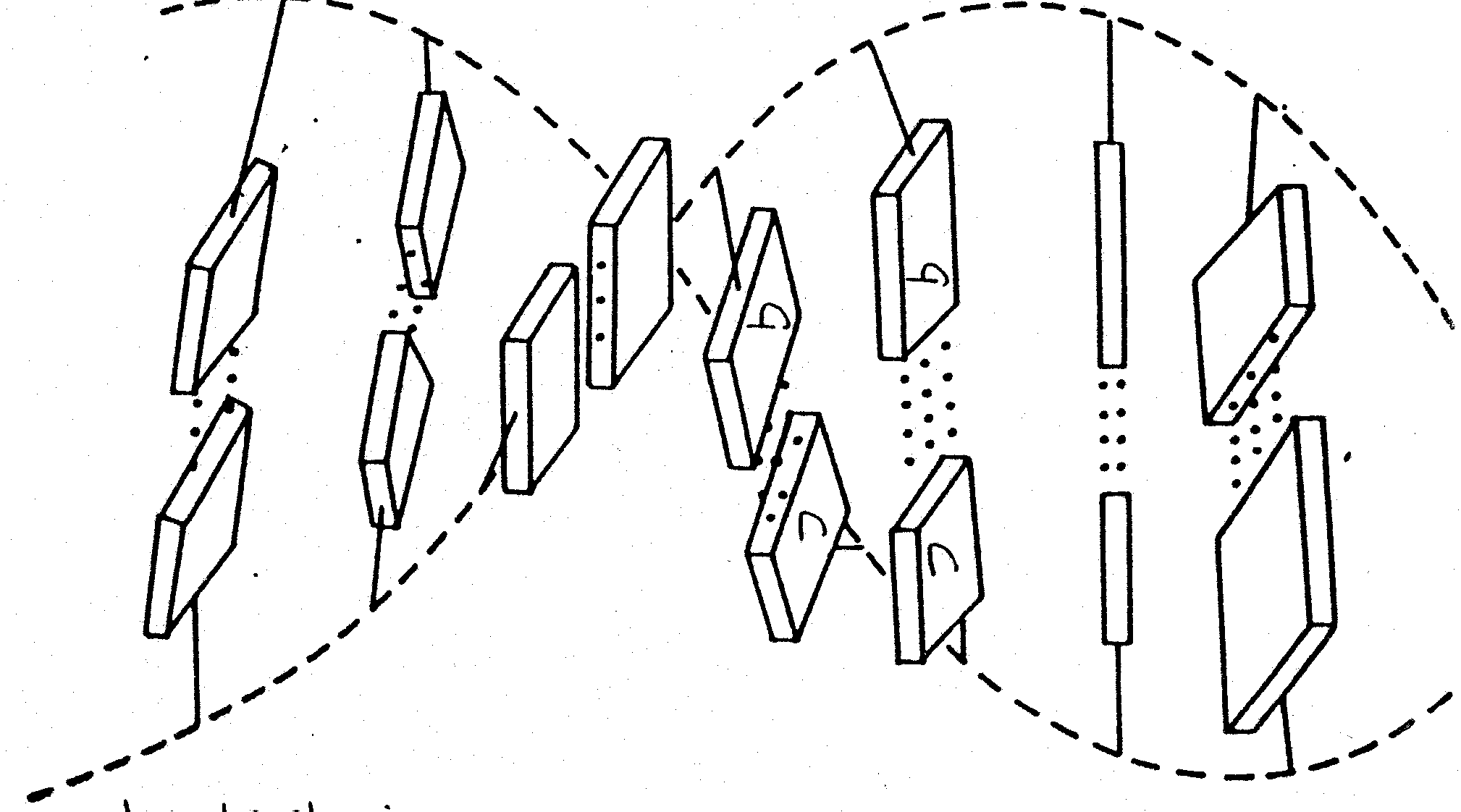
De verbinding PtCl2(NH3)2 hydrolyseert langzaam in water tot o.a. [Pt(NH3)2(H2O)2]2+ en 2 Cl−. De niet gehydrolyseerde verbinding wordt toegediend aan patiënten via injectie in de bloedbaan. De werking ervan blijkt te berusten op het feit dat op een speciale manier een binding met het DNA optreedt. In cellen, ook in tumorcellen, is de Cl− ionenconcentratie laag, terwijl die in bloed vrij hoog is (0,1 mol dm−3). Daardoor treedt in cellen hydrolyse meer op dan in bloed.

Na hydrolyse is een reactief platina-ion ontstaan, waaraan nog twee NH3 groepen zijn gebonden. Het reactieve platina-ion blijkt in cellen aan het DNA te kunnen binden, waarbij hoofdzakelijk binding plaatsvindt met een guanine-eenheid via één van de N-atomen. Zie onderstaande figuur.



Door de binding van het Pt aan het DNA wordt de celdeling van de cel bemoeilijkt. Treedt dit op in tumorcellen, heeft dit als gevolg dat zo’n cel afsterft. In gezonde cellen is een mechanisme aanwezig dat ervoor zorgt dat de schade ongedaan wordt gemaakt.   
Omdat het platina-ion (buiten de twee niet-reactieve NH3-liganden) twee reactieve plaatsen heeft, kan, behalve de hierboven getekende binding, nog een tweede binding gevormd worden.

Biochemisch onderzoek heeft aangetoond dat dit vooral gebeurt aan een tweede guanine base uit dezelfde streng van het DNA.



1. Laat door middel van berekening met bindingsafstanden zien welke van de twee isomeren van vraag deze binding kan vormen. Ga hierbij uit van de volgende gegevens: 2  
   - de bindingsafstand Pt−N is 210 pm;  
   - de base afstand in DNA is 320 pm.
2. Fosfaten (16 punten)

Veel wasmiddelen bevatten Na5P3O10. In oplossing ontstaan hieruit trifosfaationen, P3O105–. Deze ionen binden (chelateren) in water aanwezige calcium en magnesiumionen, waardoor calcium- en magnesiumzouten van zepen niet op het wasgoed kunnen neerslaan.

Bij de volgende vragen wordt ervan uitgegaan dat in P3O105– het fosfor vijfwaardig is en dat geen bindingen tussen fosforatomen onderling en zuurstofatomen onderling voorkomen.

1. Teken de elektronenformule van het ion P3O105−. Geef hierin ook aan waar de ladingen zich bevinden. 4

In het waswater worden de calciumionen hoofdzakelijk gebonden tot complexe ionen [Ca(P3O10)(H2O)*n*]3− en de magnesiumionen tot [Mg(P3O10)(H2O)*n*]3−. In deze ionen zijn het Ca2+ en het Mg2+ octaëdrisch omringd. Het P3O105- treedt op als een vijftandig ligand.

1. Leg uit wat de waarde van *n* is in [Mg(P3O10)(H2O)*n*]3−. 2
2. Geef een tekening voor het [Mg(P3O10)(H2O)*n*]3− ion. 2  
   Laat hierin in ieder geval de octaëdrische structuur van het complex tot uiting komen. Laat tevens zien via welke atomen de liganden aan het Mg2+ zijn gebonden.

Behalve het P3O105− is ook P3O93− bekend met vrijwel dezelfde eigenschappen. Ook in P3O93– is het fosfor vijfwaardig en komen geen bindingen tussen fosforatomen onderling en zuurstofatomen onderling voor.

1. Geef een tekening van het P3O93− ion. 2
2. Bereken hoeveel gram Na5P3O10 nodig is in een wasmachine met een inhoud van 20 liter om het gehalte aan vrij calcium in het leidingwater terug te brengen van 225 mg L−1, tot een aanvaardbaar maximum van 20 mg L−1. 6  
   Maak hierbij o.a. gebruik van het volgende gegeven:  
    = 1,0⋅10−6
3. Deeltje in een doos (27 punten)

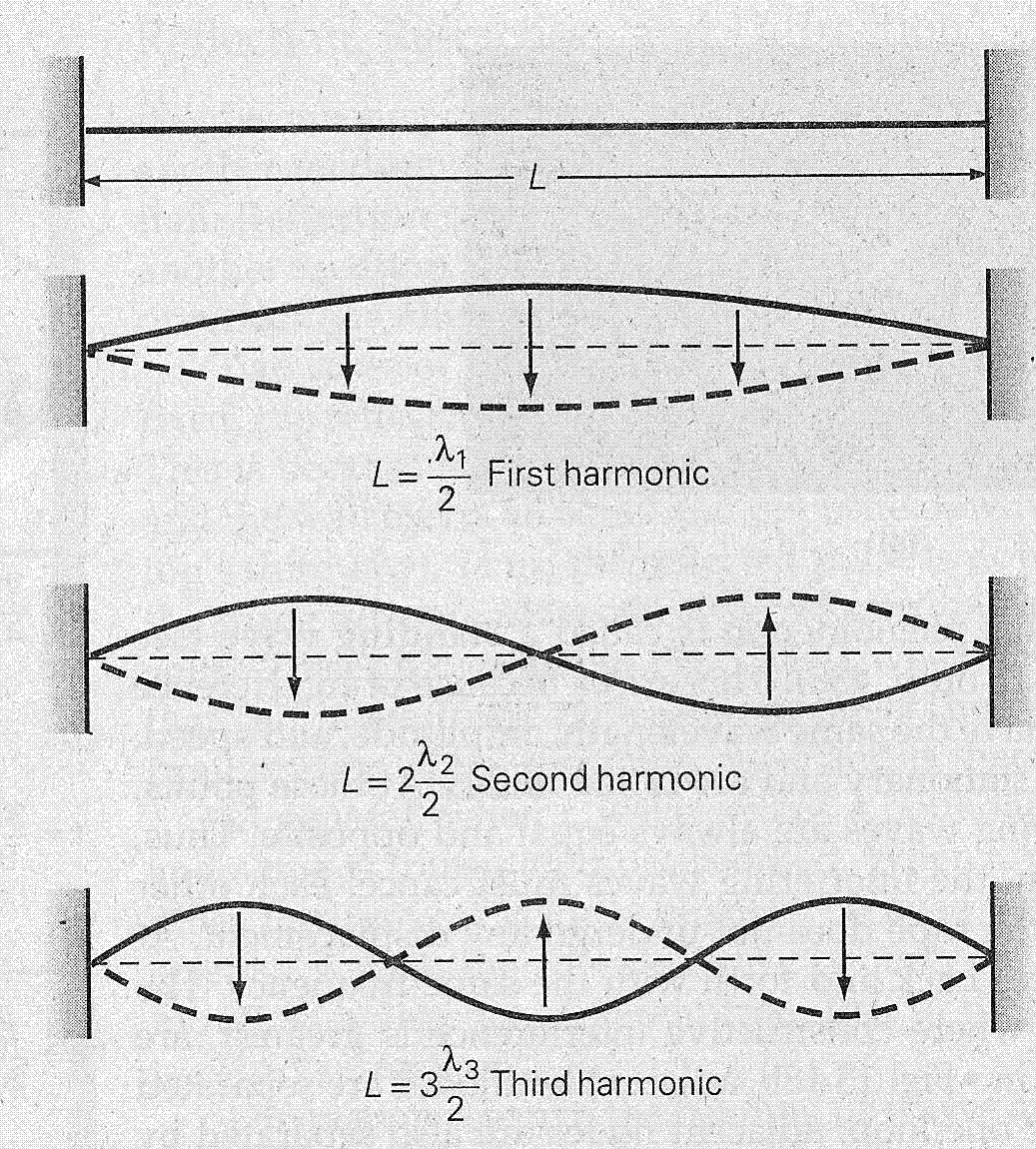
In de 19e eeuw kwam de chemische industrie voor de eerste maal tot grote bloei met de productie van kleurstoffen. In dié jaren wist men niet waarom de vervaardigde stoffen zo sterk gekleurd waren.

Inmiddels heeft de kwantummechanica daar wel een verklaring voor gegeven. Van sommige kleurstoffen kunnen de moleculen worden opgevat als *staafvormige* (*ééndimensionale*) moleculen, waarover de elektronen worden verdeeld. Volgens de kwantummechanica kunnen deze elektronen worden opgevat als golven met een golflengte ; Hierin is *h* de constante van Planck, *p*de impuls, *m* de massa en *v*de snelheid van het elektron.

De golflengte van de elektronen moet passen op de beschikbare ruimte.

Men noemt dit model ‘de theorie van het deeltje in een ééndimensionale doos’ met lengte *L*. Bij elke golflengte behoort een toestand met een bepaalde energie. Als het molecuul licht absorbeert gaat een elektron van een lagere naar een hogere energetische toestand. Voor het energieverschil *E* van deze elektronische overgang geldt: . Hierin is *c* de lichtsnelheid en ** nu de golflengte van het geabsorbeerde licht. Als een stof gekleurd is valt de geabsorbeerde golflengte in het zichtbare deel van het spectrum (400-650 nm).

Hier zijn de golven getekend van de twee elektronen met de laagste energie.



1. Teken de golf van het elektron in het eerst volgende energieniveau. 1
2. Geef een algemene uitdrukking voor de golflengte **n als functie van de lengte *L* van het elektron in het *n*de energieniveau*.* 1

In het ‘deeltje in een doos’ model beschouwen we uitsluitend variaties in de kinetische energie van de elektronen.

1. Leid een uitdrukking af voor de energieën, *E*n van het elektron in het *n*de energieniveau. De gevraagde uitdrukking moet een functie zijn van de lengte *L*. 4
2. Laat zien dat voor een keten van lengte *L* met *k* elektronen de absorptie met de grootste golflengte ligt bij  voor even waarden van *k*. 5

Stel je een lineair molecuul voor met een geconjugeerd systeem van dubbele bindingen. De -elektronen in dit systeem zijn dan verantwoordelijk voor de kleur. Met ieder C-atoom waarmee de keten wordt verlengd wordt één elektron aan het -elektronensysteem toegevoegd en de lengte van het molecuul neemt dan toe met een waarde *a* De waarde van *a* is de bindingslengte van een C−C-binding in het geconjugeerde systeem. Stel het aantal C-atomen gelijk aan *N*.

1. Leid een uitdrukking af voor de golflengte van de eerste elektronische overgang als functie van het aantal C-atomen voor even waarden van *N.* 4
2. Bereken het minimum aantal C-atomen dat nodig is om een zichtbare kleur te krijgen, als *a* ***=*** 0,142 nm en *N* even is. 6

Het netvlies van het menselijk oog bevat als licht absorberende stof rhodopsine. Dat bestaat uit een eiwit (opsine) met daaraan gebonden de stof retinal. In 1971 hebben Gilardi, Karle en Sperling de kristalstructuur van retinal en de vorm van het molecuul retinal in dit kristal bepaald. In de figuur is de structuur van dit molecuul gegeven, tezamen met de bindingslengtes.



(De bindingslengtes zijn gegeven in Ångström, 1 Ångström = 0,1 nm)

De C-atomen 7 tot en met 12 liggen in één vlak. De ronde pijlen geven aan, dat de hoek tussen de bindingen C5−C6 en C7−C8 59° bedraagt, en die tussen C11−C12 en C13−C14 39°.

Als de theorie van ‘het deeltje in een doos’ wordt toegepast op het fragment C7 tot C12 dan wordt voor de golflengte van de absorptie met de laagste energie 231 nm gevonden.

In werkelijkheid blijkt de absorptie van retinal op te treden bij ongeveer 380 nm.

1. Geef gebruik makend van de theorie van ‘het deeltje in een doos’ een verklaring voor deze grotere golflengte. 3

Als het retinal met opsine tot rhodopsine gebonden is blijkt de absorptie bij ongeveer 600 nm te liggen.

1. Als men dit wil verklaren met de theorie van ‘het deeltje in een doos’, welke atomen moeten dan door het eiwit in één vlak zijn gedwongen? Laat met een berekening zien, dat je antwoord correct is. 3

# naam:

**Antwoordblad meerkeuzevragen van voorronde 1 van de 32e Nationale Scheikundeolympiade 2011**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| nr. | keuze  letter | (score) |
| 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 |  |  |
| 31 |  |  |
| 32 |  |  |
| 33 |  |  |
| 34 |  |  |
| 35 |  |  |
| 36 |  |  |
|  | totaal |  |

NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

**CORRECTIEMODEL VOORRONDE 2**

**(de week van)**

**woensdag 6 april 2011**

* **Deze voorronde bestaat uit 36 meerkeuzevragen verdeeld over 8 onderwerpen en 3 open vragen met in totaal 19 deelvragen.**
* **De maximumscore voor dit werk bedraagt 114 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.**

1. Meerkeuzevragen (totaal 54 punten)

# Per juist antwoord: 1½ punt

**Let op: fout antwoord: −¼ pt; geen antwoord: 0 pt**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | | | **praktijk** |
| 1 | **B** | | Er ontstaat onder meer bruin NO2(g) | |
| 2 | **B** | Ba2+(aq) + 2 OH−(aq) + Cu2+(aq) + SO42−(aq) → BaSO4(s) + Cu(OH)2(s) | | |
|  |  | | **rekenen** | |
| 3 | **D** | | 18,46 mL × 0,0420 × 2 / 20,00 mL = 0,0775 M | |
| 4 | **D** | | = 0,288 M | |
| 5 | **B** | | 750 − 19,8 = 730,2 mm Hg 730 mm Hg × = 9,74⋅104 Pa; *n* = = 0,0150 mol; *V* = = 3,78⋅10−4 m3 = 378 mL | |
|  |  | | **aggregatietoestand** | |
| 6 | **D** | | *T* is gelijk ⇒ zelfde kinetische energie; in water is een grotere bewegingsvrijheid; water heeft een grotere energie-inhoud | |
| 7 | **A** | | *H* = *U* + *pV*; bij constante druk geldt *U* = *H* − *p**V* = *H* −*nRT* =  30,7⋅103 − 1,00⋅ ×8,3145×353 = 2,78⋅104 J  of  30,7⋅103 −1,01⋅105 × ×2,24⋅10−2 = 2,78⋅104 J | |
|  |  | | | **thermo** |
| 8 | **A** | | hydrog*H*(ethyn) = −vorm*H*(C2H2) + vorm*H*(C2H6) = −(2,26 −0,86)⋅105 = −3,12⋅105 J / mol ethyn | |
| 9 | **C** | | 10,0 × *Cp*(M) × (80,00 −23,52) = 100,0 × 4,184 × (23,52 − 23,00) ⇒ *Cp*(M) = 41,84 × = 0,385; dus Cu | |
| 10 | **A** | | Voor een spontane reactie moet de verandering van de gibbsenergie kleiner zijn dan 0 | |
| 11 | **C** | |  r*G* = 763,5 − 3 × 228,5 = 78,0 kJ;  r*H =* 840,3 − 3 × 241,8 = 114,9 kJ  r*G* =  r*H − T* r*S*;  r*S* = = 123 Bij evenwicht geldt  r*G* = 0 ⇒ *T* = = 934 K | |
| 12 | **D** | |  r*G*° = −*RT* ln *K* = −8,3145 × 350 × ln 0,15 = 5,5⋅103 | |
|  |  | | **kinetiek** | |
| 13 | **A** | | Bij een eerste-ordereactie is de halveringstijd onafhankelijk van de beginconcentratie | |
| 14 | **C** | | *s* = *k* [A]n; dim [A]n = dim *s* /dim *k* = (mol L−1 *s*−1) / (L mol−1 s−1) = (mol L−1)2 ⇒ 2e orde | |
| 15 | **B** | | ⇒ ln [A] = ln [A]o − *kt* = ln 1,2 −0,00854×300 = −2,38 ⇒ [A] = 0,093 | |
| 16 | **C** | | *s*tot = *s*langzaam = *k*2[O3] [O]; *K* = ⇒ [O] = *K* ; *s*tot = *k* | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  | **evenwicht** | |
| 17 | **B** | Bij drukverhoging schuift het evenwicht naar links; een vaste stof heeft geen invloed op de evenwichtsligging; een endotherme reactie verschuift bij hogere temperatuur naar rechts. | |
| 18 | **D** | |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | | 2,0 L | CO | H2O | CO2 | H2 | | *t*o | 6,0 | 6,0 | − | − | | *t*ev | 6,0 − 4,8 = 1,2 | 1,2 | 2 × 2,4 | 2 × 2,4 |   = 16 | |
| 19 | **D** | = *K*b1 × *K*b2 = = = 2,52⋅10-23; *K =* 4,0⋅1022 | |
| 20 | **D** | = 1,79; × 500 = 320 mL HNO2 (en 180 mL NO2−) | |
| 21 | **A** | Er vindt overnacht uitwisseling plaats tussen vast en opgelost jodide; de stof is slecht oplosbaar, de oplossing is direct al verzadigd zodat de ionconcentraties niet toenemen | |
|  |  | **redoxreacties** | |
| 22 | **A** | Ag+ is de oxidator; *V*bron = *V*ox − *V*red ⇒ *V*red = 0,80 − 1,36 = − 0,56 | |
| 23 | **A** | aanwezig: Na+, Br−, H2O en H+; beste ox. H+, beste red. Br−; er ontstaat dus H2 en Br2 | |
| 24 | **A** | M is de reductor; *V*M mag niet groter zijn dan −0,40; M = Pb | |
| 25 | **B** | Voor de waterstofhalfcel geldt *V*ox − 0,059 pH; 0,70 = −0,059 pH + 0,76; pH = −0,06/−0,059 = 1,0 | |
| 26 | **C** | *V*bron = = 0,57 V | |
| 27 | **A** | = 0,0610 g | |
|  |  | | **structuur en eigenschap** |
| 28 | **A** | Sr: ([Kr]5s2) ⇒ 5,0,0,½ (−½) | |
| 29 | **C** | nl. met *l*  = −3 … 0 … +3 | |
| 30 | **C** | *E* = = 4,59⋅10−19 J/molecuul; 4,59⋅10−19 J/mol. × 6,02⋅1023 mol./mol = 2,76⋅105 J per mol | |
| 31 | **D** | Al deze verbindingen, behalve SF6 hebben een tetraëdrische elektronenomringing met een tetraëderhoek van ongeveer 109°; SF6 heeft een octaëdrische omringing met hoeken van 90° | |
| 32 | **C** | In de grensstructuren van NO2 is het bindingsgetal van de N−O binding 1½; in de andere deeltjes 2 of 3; kleinste bindingsgetal betekent langste binding | |
| 33 | **D** |  | |
| 34 | **B** | N heeft drie bindingen, dat is normaal; dus formele lading 0 | |
| 35 | **A** | Er is een fac-isomeer: 3 NH3 op een zijvlak; en een mer-isomeer: 3 NH3 op een meridiaanvlak | |
| 36 | **C** | Het middelste C-atoom is asymmetrisch | |

# Open opgaven (totaal 60 punten)

1. Platina tegen tumor (17 punten)
2. Maximumscore 2



* per juiste structuurformule 1

1. Maximumscore 3  
   Een voorbeelden van een juist antwoord is:  
   In theorie kunnen de N atomen naast elkaar en tegenover elkaar aan het Pt worden gebonden. Maar in de variant met de N atomen tegenover elkaar zou een ringstructuur ontstaan, waarin een te grote ringspanning optreedt.

* notie dat de N atomen in theorie naast en tegenover elkaar kunnen worden gebonden 1
* beschrijving of tekening van een structuur die je zou krijgen als de N atomen tegenover elkaar worden gebonden 1
* uitleg waarom zo’n structuur niet bestaat 1

Indien slechts een antwoord is gegeven als: „Er kan slechts één structuur bestaan omdat de N atomen alleen op posities naast elkaar aan het Pt kunnen worden gebonden.” 1

1. Maximumscore 4

PtBrCl(dmen): twee isomeren, want de NH2 kant van het dmen kan aan de Cl zijde en aan de Br zijde zitten.

PtBrCl(pn): vier isomeren, want de ‑CH(CH3)‑NH2 kant van het pn kan aan de Cl zijde en aan de Br zijde zitten en bovendien zijn er twee van elke isomeer twee spiegelbeelden van het pn mogelijk.

* notie dat de liganden dmen en pn beide niet symmetrisch zijn 1
* notie dat in pn een asymmetrisch C atoom zit 1
* conclusie voor PtBrCl(dmen) 1
* conclusie voor PtBrCl(pn) 1

Opmerking  
In plaats van een uitleg kunnen ook de mogelijke isomeren zijn getekend.

1. Maximumscore 3  
   Een voorbeeld van een juist antwoord is:  
   Er stellen zich (kennelijk) evenwichten in, waarbij H2O moleculen en halogenide-ionen worden uitgewisseld, bijvoorbeeld:  
   PtBrCl(pn) + H2O ⇆ Pt(H2O)Cl(pn)2+ + Br–PtBrCl(pn) + H2O ⇆ PtBr(H2O)(pn)2+ + Cl–  
   Maar in de terugreacties kunnen de Br– ionen de plaats van Cl– ionen innemen en omgekeerd, zodat PtBr2(pn) en PtCl2(pn) ontstaan. Bovendien kunnen (op die manier) Br­ en Cl– van plaats verwisselen, zodat de isomeer van de oorspronkelijke verbinding ontstaat. Er zullen dus, behalve de oorspronkelijke, drie verbindingen in de oplossing voorkomen.

* vermelding dat zich evenwichten instellen 1
* dus ontstaan PtBr2(pn) en PtCl2(pn) 1
* en de isomeer van de oorspronkelijke verbinding 1

1. Maximumscore 3

PtCl2(en) : PtBr2(en) : PtBrCl(en) = 1 : 1 : 2

* PtCl2(en), PtBr2(en) en PtBrCl(en) ontstaan 1
* er ontstaat evenveel PtCl2(en) als PtBr2(en) 1
* er ontstaat twee keer zoveel PtBrCl(en) als PtCl2(en) en PtBr2(en) 1

1. Maximumscore 2

Binding is te danken aan het *cis*–isomeer, omdat in dat geval de afstand tussen de basen (320 pm) slechts weinig verandert (2102 = 297 nm), in de *trans*–verbinding zou deze afstand 210 ×2 = 420 nm zijn.

* berekening van de afstand tussen de stikstofatomen in de *cis* isomeer en in de *trans* isomeer 1
* conclusie 1

1. Fosfaten (16 punten)
2. Maximumscore 4

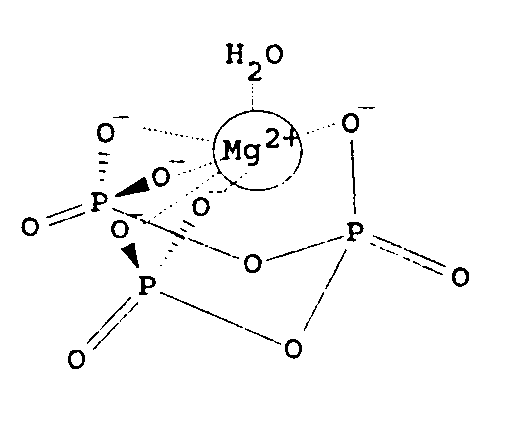


* juist skelet getekend 1
* drie zuurstofatomen met dubbele bindingen 1
* alle niet-bindende elektronenparen getekend 1
* alle ladingen op de juiste plaats 1

1. Maximumscore 2  
   Een voorbeeld van een juist antwoord is:  
   Als het metaalion octaëdrisch is omringd, betekent dat dat dat ion aan zes andere atomen is gebonden. Daarvan zijn er vijf afkomstig van het P3O105–, dus is nog ruimte voor 1 watermolecuul: *n* = 1

* notie dat metaalion aan zes andere atomen is gebonden 1
* juiste verwerking van het begrip vijftandig ligand en conclusie 1

1. Maximumscore 2



* juiste tekening van een octaëdrische structuur 1
* bindingen aan het Mg2+ gaan via de O atomen van P3O105– en H2O 1

Opmerking  
Wanneer de octaëdrische structuur duidelijk herkenbaar is, maar de rest van de tekening is een rommeltje, dit niet aanrekenen.

1. Maximumscore 2



* cyclische structuur getekend 1
* rest van de formule juist 1

Opmerkingen

- Niet-bindende elektronenparen hoeven niet te worden getekend.

- Wanneer in de rest van de formule dezelfde onjuistheden voorkomen als in de gegeven elektronenformule van P3O105–, dit niet opnieuw aanrekenen.

1. Maximumscore 6

[Ca2+] + [CaP3O10]3– = 225×10–3/40,08 mol L–1; [Ca2+] = 20×10–3/40,08 mol L–1   
[CaP3O10]3– = 205×10–3/40,08 mol L–1

[P3O105–] = *K*1[CaP3O10]3– / [Ca2+] = 1,010–5 mol L–

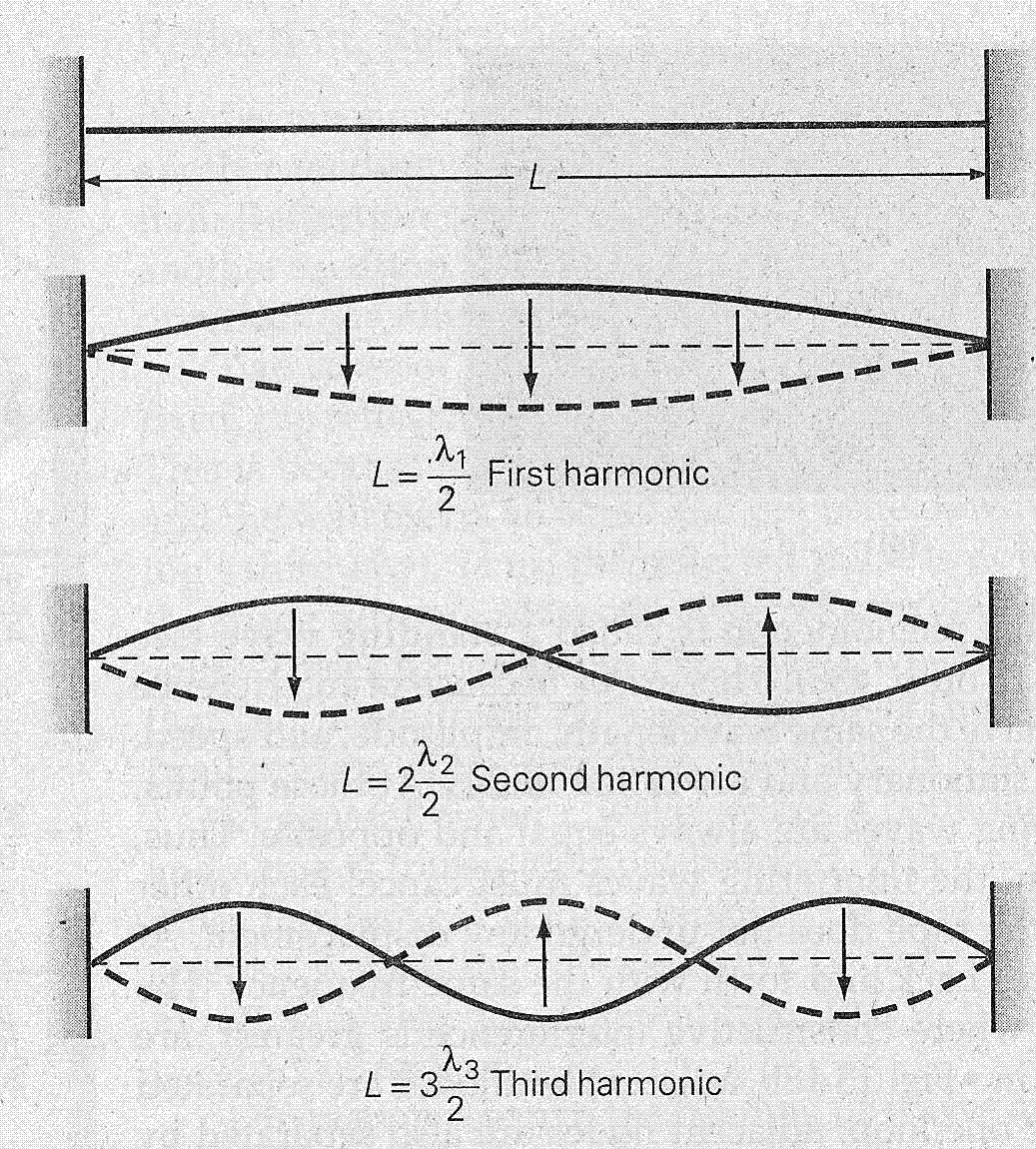
[CaP3O10]3– + [P3O105–] = 5,12 10–3 mol L–1

5,12 10–3× 367,9×20=38 g Na3P3O10 in 20 L H2O)

* berekening van het totale aantal mol Ca2+ per liter (is gelijk aan het aantal mol vrij Ca2+ +   
  het aantal mol CaP3O3– per liter) en van [Ca2+]: 225 (mg) respectievelijk 20 (mg) vermenigvuldigen met 10–3 (g mg–1) en delen door de massa van een mol Ca2+ (40,08 g) 1
* berekening van [CaP3O103–]: [Ca2+] aftrekken van het totale aantal mol Ca2+ per liter 1
* berekening van [P3O105–]: 1,010–6 vermenigvuldigen met de gevonden [CaP3O103–] en delen door de gevonden [Ca2+] 1
* berekening van het totale aantal mol Na5P3O10 dat per liter nodig is (is gelijk aan het totale aantal mol P3O105– per liter): de gevonden [P3O105–] optellen bij de gevonden [CaP3O103–] 1
* berekening van het totale aantal g Na5P3O10 dat per liter nodig is: het totale aantal mol Na5P3O10 dat per liter nodig is vermenigvuldigen met de massa van een mol Na5P3O10 (367,9 g) 1
* berekening van het totale aantal g Na5P3O10 dat nodig is: het totale aantal g Na5P3O10 dat per liter nodig is vermenigvuldigen met 20 1

Indien een antwoord is gegeven waarin niet is gewerkt met de evenwichtsvoorwaarde, bijvoorbeeld een antwoord dat neerkomt op:  3

1. Deeltje in een doos (27 punten)
2. Maximumscore 1



1. Maximumscore 1

*λ*n = 2 *L/n* with *n* = 1, 2, 3, ....

1. Maximumscore 4

Het juiste antwoord is:

* 1
*  1
*  1
* substitueren 3e formule in 2e 1

1. Maximumscore 5

* 1
* Voor *k* elektronen en *k*0 mod 2, zijn *k*/2 orbitalen mogelijk, dus *n*homo= *k*/2 en *n*lumo = *k*/2 + 1 1
*  1
*  1
*  1

1. Maximumscore 4

* Als *N* is het aantal C–atomen, dan is *N* gelijk aan *k* voor even aantallen elektronen *k* 1
* dus  voor even *N*'s 1
* de lengte van de doos zou zijn *a*(*N*–1) met *N* = *k* elektronen 1
* dus  1

1. Maximumscore 6

* Voor een geconjugeerd systeem moet *N* even zijn. 1
* Voor een kleur in het zichtbare gebied moet de golflengte groter dan 400 nm zijn. 1
*  1
*  1
* De vergelijking *N*2 – 8,02 *N* – 5,02 > 0 afgeleid uit bovenstaande vergelijking heeft als enige positieve oplossing *N* = 8,60. 1
* Omdat *N* even moet zijn, is het minimum aantal C–atomen 10. 1

1. Maximumscore 3

* De hoeken tussen 5–6 en 7–8, tussen 11–12 en 13–14 zijn kleiner dan 90 en daarom kan het effect van de dubbele bindingen tussen C5 en C6, C13, C14 and O verwaarloosd worden. 1
* Ze overlappen voor een klein gedeelte met het geconjugeerde systeem C7 tot C12 en vergroten de doos aanzienlijk. 1
* Een grotere *L* leidt tot een grotere λ, waardoor een verschuiving naar een langere golflengte plaatsvindt. 1

1. Maximumscore 3

* De doos moet natuurlijk groter zijn bij binding aan opsine. Voor λ = 600 nm moeten de atomen C5 tot O aan het eind van de keten in het vlak gedwongen worden. 1
* *L* = 0,133 + 0,150 +4×(0,134 + 0,148) + 0,120 = 1,534 nm; *k* = 12 1
* λ = 3,2961012 *L*2 / (*k* +1) = 597 nm 1