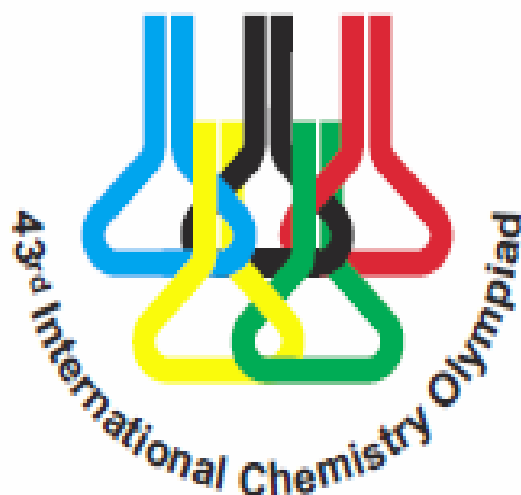


Naam:

Code:

2011 Ankara, TURKEY



43^e Internationale Chemie Olympiade

Theorietoets

14 juli 2011
Ankara, Turkije

Naam:

Code:

Instructies

- Schrijf je naam en code op elke bladzijde.
- Deze toets bestaat uit 8 opgaven en beslaat 32 bladzijden.
- Je hebt 5 uur de tijd om de opgaven te maken. Je mag pas beginnen wanneer het **START**-signaal is gegeven.
- Gebruik alleen de verstrekte pen en rekenmachine.
- Alle resultaten moeten worden geschreven binnen de daarvoor bestemde kaders. Alles wat daarbuiten wordt geschreven wordt niet beoordeeld en je krijgt er ook geen punten voor. Gebruik de achterkant van de bladen als je eventueel kladpapier nodig hebt.
- Schrijf, als dat nodig is, de relevante berekeningen ook in daarvoor bestemde kaders. Je krijgt alleen het volledig aantal punten voor een juist antwoord wanneer ook de uitwerking is gegeven.
- Als je de toets af hebt, doe dan je papieren in de envelop die je is verstrekt. Plak die envelop niet dicht.
- Je moet **stoppen** als het **STOP**-signaal is gegeven.
- Je mag je plaats pas verlaten wanneer je daarvoor toestemming hebt gekregen van de surveillanten.
- Een officiële Engelstalige versie is, alleen ter verduidelijking, bij de surveillant(e) op verzoek ter inzage te krijgen.

Constanten en formules

Constante van Avogadro:	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideale gaswet:	$PV = nRT$
Gasconstante:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Energie van een foton:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Constante van Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Gibbs vrije energie:	$G = H - TS$
Constante van Planck:	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	$\Delta_r G = -RT \ln K = -nFE_{\text{cel}}^{\circ}$	
Lichtsnelheid:	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$	
0 °C:	273,15 K	Vergelijking van Faraday:	$Q = It$
1 N = 1 kg m s ⁻²	1 eV = 1,602 · 10 ⁻¹⁹ J	Vergelijking van Arrhenius:	$k = Ae^{-E_a/RT}$
		$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$	bij 25 °C

1 atm = 760 torr = 1,01325 · 10⁵ Pa

Geïntegreerde wet voor de 0^e orde reactie: $[A] = [A]_0 - kt$

Geïntegreerde wet voor de 1^e orde reactie: $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Periodiek systeem der elementen met relatieve atoommassa's

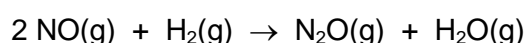
1																	18																												
1 H 1,008	2											13	14	15	16	17	2 He 4,003																												
3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18																												
11 Na 22,99	12 Mg 24,31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	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 [98]	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 La 138,91	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 (209)	85 At (210)	86 Rn (222)																												
87 Fr (223)	88 Ra 226,0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)																																									
<table border="1"> <tr> <td>58 Ce 140,12</td> <td>59 Pr 140,91</td> <td>60 Nd 144,24</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150,36</td> <td>63 Eu 151,96</td> <td>64 Gd 157,25</td> <td>65 Tb 158,93</td> <td>66 Dy 162,50</td> <td>67 Ho 164,93</td> <td>68 Er 167,26</td> <td>69 Tm 168,93</td> <td>70 Yb 173,05</td> <td>71 Lu 174,97</td> </tr> <tr> <td>90 Th 232,04</td> <td>91 Pa 231,04</td> <td>92 U 238,03</td> <td>93 Np 237,05</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (254)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (256)</td> <td>102 No (254)</td> <td>103 Lr (257)</td> </tr> </table>																		58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	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	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np 237,05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)
58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	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																																
90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np 237,05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)																																

Opgave 1

7,0 % van het totaal

a	b	c	d			e	Opgave 1	x%
			i	ii	iii			
3	2	6	6	1,5	1	2,5	22	7,0

De meest voorkomende stikstofoxiden, die vaak vervuiling van de omgevingslucht veroorzaken, zijn stikstofmonoxide, NO, en stikstofdioxide, NO₂. Atmosferisch stikstofmonoxide wordt voornamelijk geproduceerd tijdens onweer en in verbrandingsmotoren. Bij hoge temperatuur reageert NO met H₂ tot distikstofmonoxide, N₂O, een broeikasgas.



Om de kinetiek van deze reactie te bestuderen bij 820 °C heeft men de initiële reactiesnelheden van de vorming van N₂O gemeten, bij verschillende waarden voor de initiële partiële drukken van NO en H₂.

Exp.	Initiële druk, torr		Initiële vormingssnelheid van N ₂ O, torr s ⁻¹
	p_{NO}	p_{H_2}	
1	120,0	60,0	$8,66 \cdot 10^{-2}$
2	60,0	60,0	$2,17 \cdot 10^{-2}$
3	60,0	180,0	$6,62 \cdot 10^{-2}$

Gebruik in deze gehele opgave geen concentraties. Gebruik voor druk de eenheid torr en voor tijd de eenheid seconde.

- a. Bepaal de experimentele reactiesnelheidsvergelijking en bereken de reactiesnelheidsconstante.

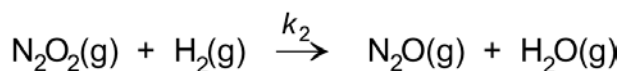
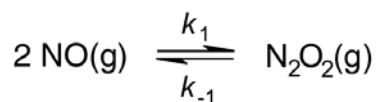
Naam:

Code:

- b. Bereken de initiële snelheid waarmee NO verdwijnt, wanneer men $2,00 \cdot 10^2$ torr NO en $1,00 \cdot 10^2$ torr H_2 mengt bij $820^\circ C$. (Indien je de reactiesnelheidsconstante niet hebt gevonden, gebruik dan $2 \cdot 10^{-7}$ met de juiste eenheid.)

- c. Bereken de totale tijd benodigd om de partiële druk van H_2 terug te brengen tot de helft van de initiële waarde, wanneer $8,00 \cdot 10^2$ torr NO en 1,0 torr H_2 worden gemengd bij $820^\circ C$. (Indien je de reactiesnelheidsconstante niet hebt gevonden, gebruik dan $2 \cdot 10^{-7}$ met de juiste eenheid.)

- d. Een mogelijk mechanisme voor de reactie tussen NO en H_2 wordt hieronder gegeven:



Naam:

Code:

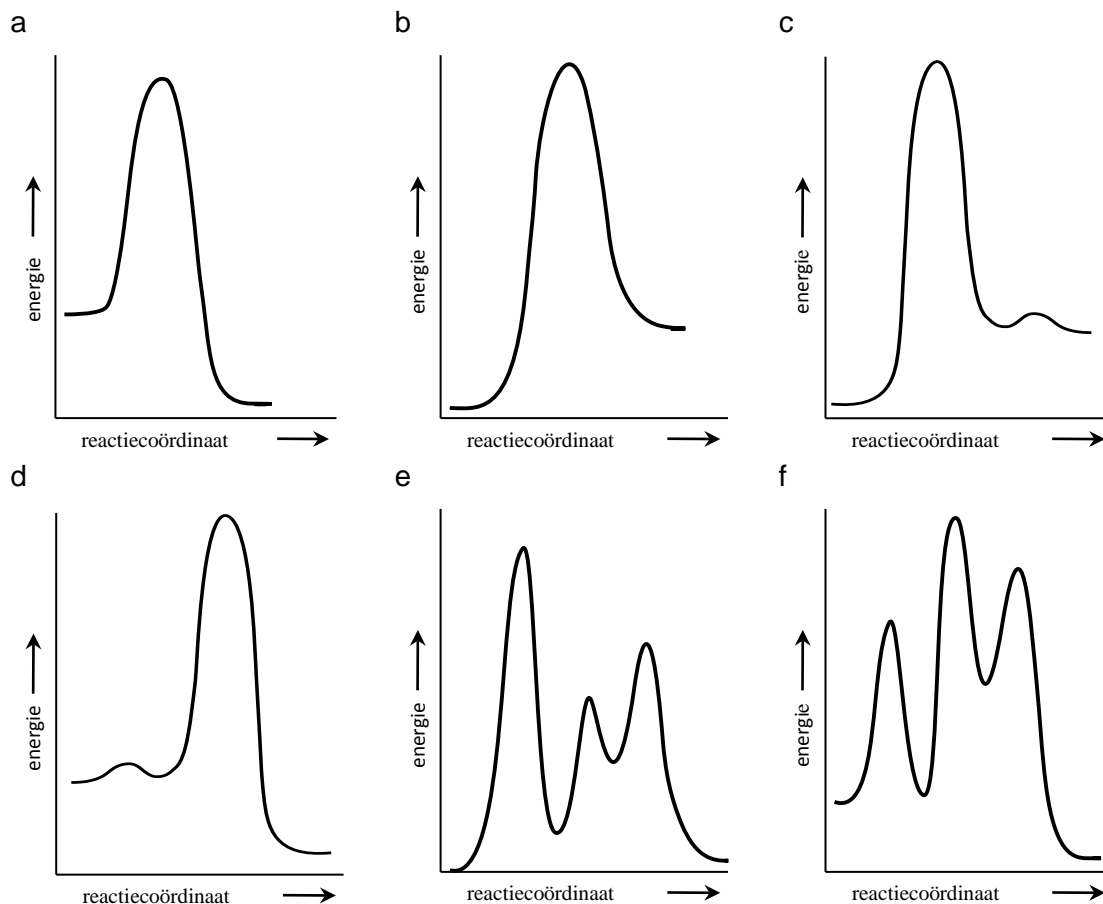
- i. Leid de reactiesnelheidsvergelijking af voor de vorming van N_2O , uitgaande van het gegeven mechanisme. Gebruik voor het tussenproduct de steady-state benadering.

- ii. Onder welke voorwaarde wordt deze reactiesnelheidsvergelijking vereenvoudigd tot de experimenteel bepaalde reactiesnelheidsvergelijking gevonden bij onderdeel a?

- als $k_{-1} \ll k_2 p_{\text{H}_2}$
- als $k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}$
- als $k_{-1} > k_2$
- als $k_1 > k_{-1}$

iii. Druk de experimenteel bepaalde reactiesnelheidsconstante k uit in termen van k_1 , k_{-1} en k_2 .

e. Geef aan welk van onderstaande schematische energiediagrammen overeenkomt met het gegeven reactiemechanisme en de experimentele reactiesnelheidsvergelijking.



a) b) c) d) e) f)

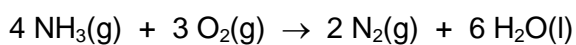
Opgave 2

7,0 % van het totaal

a	b			Opgave 2	x%
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7,0

Watervrije ammoniak is een zeer schone alternatieve brandstof met een hoge energiedichtheid. Bij verbranding vormt het geen broeikasgassen.

In een experiment wordt gasvormig NH_3 in aanwezigheid van O_2 verbrand in een vat met een constant volume van 10,00 L. De reactie verloopt volgens de hieronder gegeven vergelijking.



De begin- en eindtoestanden zijn bij een temperatuur van 298 K. Na verbranding met 14,40 g O_2 blijft nog wat NH_3 over.

- a. Bereken de warmte die tijdens het verbrandingsproces wordt geproduceerd.

Gegeven: $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ en $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Geproduceerde warmte = kJ

Naam:

Code:

- b. Om te bepalen hoeveel NH_3 in water is opgelost na de verbranding, neemt men een monster van 10,00 mL van de waterige oplossing uit het reactievat en voegt dit toe aan 15,0 mL van een 0,0100 M H_2SO_4 oplossing. De ontstane oplossing wordt getitreerd met 0,0200 M NaOH oplossing. Het equivalentiepunt wordt bereikt bij 10,64 mL.
($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,1 \cdot 10^{-2}$).
- i. Bereken de pH van de oplossing in het vat na de verbranding.

Naam:

Code:

- ii. Als het equivalentiepunt van de titratie is bereikt, zijn NH_4^+ en SO_4^{2-} ionen aanwezig in de oplossing. Schrijf de relevante evenwichtsvergelijkingen op om te laten zien hoe de aanwezigheid van deze twee ionsoorten de pH beïnvloedt en bereken de bijbehorende evenwichtsconstante(n).

- iii. Omcirkel de juiste uitdrukking voor de pH van de oplossing die is ontstaan als het equivalentiepunt is bereikt.

pH > 7,0

pH = 7,0

pH < 7,0

Opgave 3

8,0 % van het totaal

a	b	c		d	Opgave 3	x%
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8,0

Bij 0 K wordt de totale energie van een gasvormig twee-atomig molecuul AB bij benadering gegeven door:

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}$$

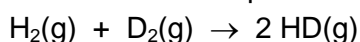
waarin E_0 de elektronenenergie van de grondtoestand is en E_{vib} de vibratie-energie is.

Toegestane waarden voor de vibratie-energie worden gegeven door de formule:

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \varepsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Hierin is h de constante van Planck, v het vibratiekwantumgetal, k de krachtsconstante en μ de gereduceerde massa van het molecuul. Bij 0 K mag worden aangenomen dat v gelijk is aan nul. E_0 en k zijn onafhankelijk van de isotoopsamenstelling van het molecuul.

a. Bereken de enthalpieverandering, ΔH , in kJ mol^{-1} voor de volgende reactie bij 0 K:

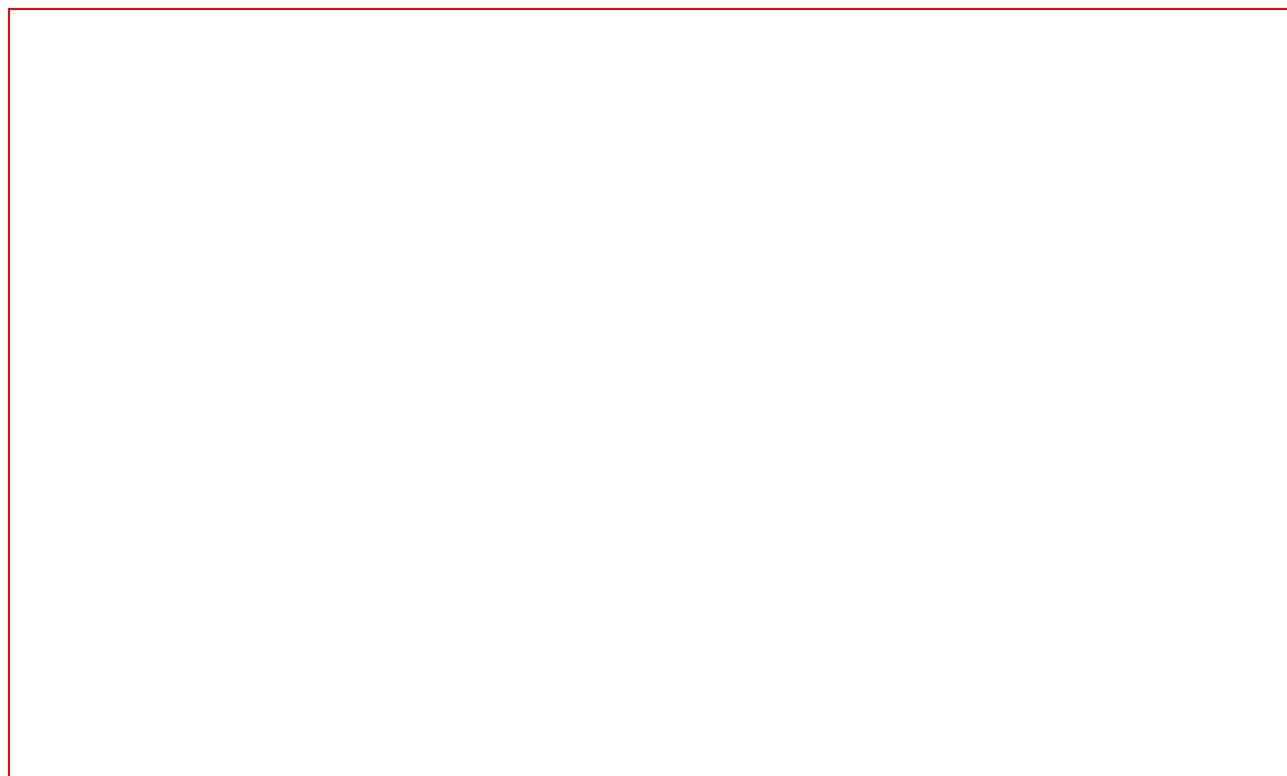


Deuterium, D, is de isotoop van het waterstofatoom met massagetal 2. Voor het H_2 molecuul is k gelijk aan $575,11 \text{ N m}^{-1}$. De molaire massa's van de isotopen H en D zijn respectievelijk

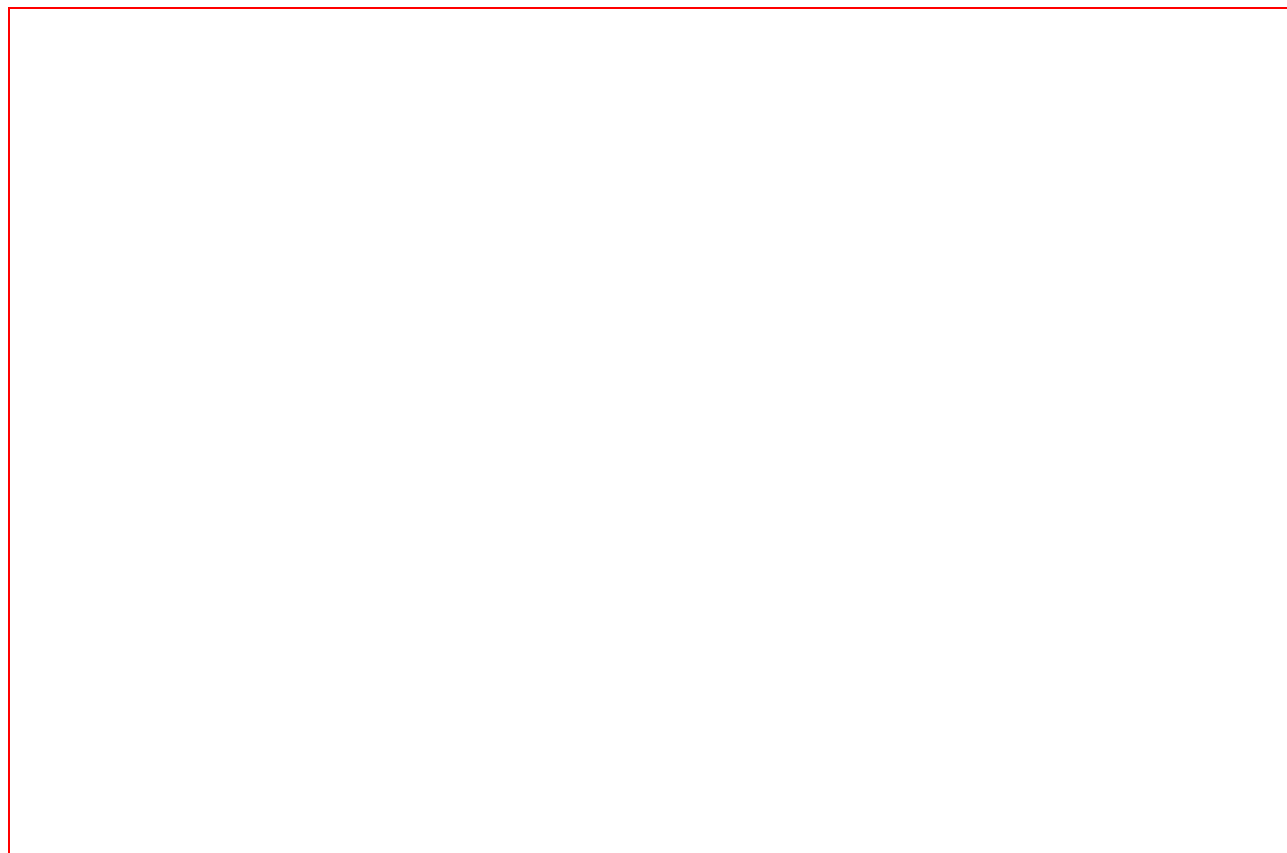
$1,0078$ en $2,0141 \text{ g mol}^{-1}$. Gegeven: $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1,1546 \varepsilon_{\text{HD}}$ en $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0,8167 \varepsilon_{\text{HD}}$ bij 0 K.

Naam:

Code:



- b.** Bereken de frequentie, in s^{-1} , van infrarode fotonen die kunnen worden geabsorbeerd door het HD molecuul. (Indien je de waarde voor ϵ_{HD} niet hebt gevonden, gebruik dan voor de berekening $8,000 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.)



c. De toegestane elektronenenergieën van het H atoom worden gegeven door de formule

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{waarbij } R_H = 13,5984 \text{ eV}, \quad 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

- i. De energie van het H₂ molecuul in de grondtoestand is –31,675 eV, ten opzichte van hetzelfde referentieniveau als wordt gebruikt voor het waterstofatoom. Bereken de dissociatie-energie (in eV) van een waterstofmolecuul in de grondtoestand. Neem aan dat beide H atomen in hun grondtoestand worden gevormd.

- ii. Wanneer het H₂ molecuul in de grondtoestand een foton met een golflengte van 77,0 nm absorbeert, dissocieert dit molecuul in atomen. Beschrijf alle mogelijke elektronentoestanden van de gevormde H atomen. Geef voor elke toestand de totale kinetische energie (in eV) van de door dissociatie gevormde waterstofatomen.

Naam:

Code:

- d. Bereken de elektronenaffiniteit van het H_2^+ ion. Neem daarbij aan dat de dissociatie-energie gelijk is aan 2,650 eV. (*Indien je de dissociatie-energie van H_2 niet hebt gevonden, gebruik dan voor de berekening 4,500 eV.*)

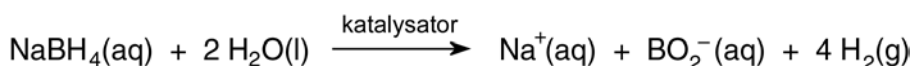
Elektronenaffiniteit = eV

Opgave 4

9,0% van het totaal

a	b	c	d	e	f	g	Opgave 4	x%
4	3	6	3	4	6	4	30	9,0

Waterstof blijkt de beste energiedrager voor duurzame energie te zijn. De meest efficiënte manier om waterstof te gebruiken is door elektriciteit te genereren met behulp van een brandstofcel. Echter, het opslaan van grote hoeveelheden waterstof is een uitdaging bij toepassingen van brandstofcellen. Natriumboorhydride (NaBH_4) is stabiel, milieuvriendelijk en niet giftig, en daarom de meest veelbelovende van de chemische hydriden die geschikt zijn als materiaal om waterstof op te slaan. Bij de hydrolyse van natriumboorhydride wordt H_2 gas gevormd. Dit is bij kamertemperatuur een langzame reactie en moet om die reden worden gekatalyseerd.



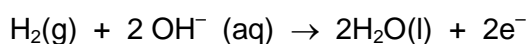
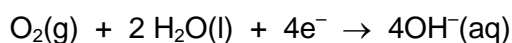
Colloïdale ruthenium(0) nanoclusters zijn de meest actieve katalysatoren voor deze hydrolyse, zelfs bij kamertemperatuur, en zorgen ervoor dat H_2 volledig vrijkomt uit natriumboorhydride. Uit kinetisch onderzoek is bekend dat de katalytische hydrolyse van NaBH_4 een 1^e orde reactie is met betrekking tot de katalysator, maar een 0^e orde reactie met betrekking tot het substraat. De snelheid waarmee waterstof wordt gevormd per mol ruthenium is $92 \text{ mol H}_2 (\text{mol Ru})^{-1} \text{ min}^{-1}$ bij 25 °C.

- a. Bereken de hoeveelheid rutheniumkatalysator (in mg) die moet worden toegevoegd aan 0,100 L oplossing van $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaBH_4 om, bij 25 °C en 1,0 atm, het waterstofgas met een snelheid van $0,100 \text{ L min}^{-1}$ te laten ontstaan. Dit is de snelheid die nodig is voor een draagbare brandstofcel.

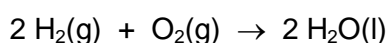
- b. Gedurende hoeveel minuten zal dit systeem waterstofgas laten ontstaan bij deze snelheid?

- c. De Arrhenius activeringsenergie voor deze katalytische hydrolyse van natriumboorhydride is $E_a = 42,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bereken de temperatuur waarbij waterstof met dezelfde snelheid ontstaat, terwijl slechts de helft van de hoeveelheid rutheniumkatalysator die gebruikt werd bij $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ aanwezig is.

- d. Een brandstofcel bestaat uit drie op elkaar gestapelde delen: de anode, het elektrolyt en de kathode. Waterstof wordt gebruikt als brandstof en zuurstof als oxidator. Twee chemische reacties vinden plaats op de grensvlakken van de drie delen.



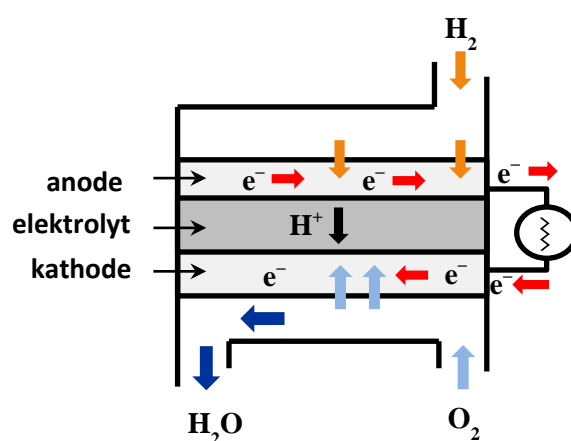
Het nettoresultaat van de twee reacties is



Het waterstof voor de brandstofcel is afkomstig van de hydrolyse van natriumboorhydride.

Bereken de standaardelektrodepotentiaal voor de halfreactie die plaatsvindt bij de kathode.

Neem aan dat de standaardelektrodepotentiaal voor de halfreactie die plaatsvindt bij de anode gelijk is aan $-0,83 \text{ V}$ en dat $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ gelijk is aan -237 kJ mol^{-1} .



Naam:

Code:

- e. Bereken het volume lucht dat in de brandstofcel nodig is om bij 25 °C en 1,0 atm gedurende 3,0 uur een constante stroomsterkte van 2,5 A te genereren. Neem aan dat lucht 20 volumeprocent O₂ bevat.

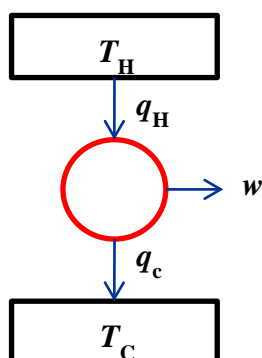
- f. Het rendement van een brandstofcel wordt gegeven door de verhouding tussen de verrichte arbeid en de warmte-overdracht aan de omgeving. Het maximale rendement van een brandstofcel wordt dus gegeven door:

$$\eta_{\text{brandstofcel}} = \frac{\text{arbeid}}{\text{warmte}}$$

Bereken het maximale rendement van de brandstofcel. Maak daarbij gebruik van de gegevens bij 25 °C en standaarddruk in de tabel hieronder.

	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
H ₂ (g)	130,7
O ₂ (g)	205,2
H ₂ O(l)	70,0

- g. De tweede hoofdwet van de thermodynamica stelt dat het onmogelijk is om alle warmte, q_H , uit een reservoir bij hoge temperatuur T_H om te zetten in arbeid. Een gedeelte van de energie, q_C , moet worden overgedragen aan een reservoir bij lage temperatuur T_C . Daarom kan volgens de thermodynamica een warmtemotor met een rendement van 100% niet bestaan. Het rendement is maximaal wanneer de warmtemotor arbeid verricht op een reversibele manier, zoals in een carnotcyclus.



Voor een warmtemotor tussen twee reservoirs, die arbeid verricht op een reversibele manier, gelden de volgende vergelijkingen:

$$q_H = w + q_C$$

en

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

Een warmtemotor die volgens een carnotcyclus werkt, heeft een koud reservoir met een temperatuur T_C van 40 °C. Bij welke temperatuur van het hete reservoir, T_H , wordt hetzelfde rendement bereikt als berekend voor de brandstofcel in onderdeel (f)? (Indien je het rendement in vraag f niet hebt gevonden, gebruik dan 0,80.)

Opgave 5

7,0% van het totaal

a		b	c	d	e	f	g	Opgave 5	x%
i	ii	1	6	5	2	2	6	30	7,0
5	3								

Meervoudige stikstofverbindingen hebben een groot potentieel om te worden gebruikt als materialen met een grote energiedichtheid. Zij zijn thermodynamisch onstabiel. Bij ontleding van deze stoffen of bij reacties waarbij meer stabiele producten ontstaan, komt een grote hoeveelheid energie vrij. De enige bekende meervoudige stikstofdeeltjes zijn N_2 , N_3^- en N_5^+ . Zij werden voor het eerst geïsoleerd in respectievelijk 1772, 1890 en 1999. Daarnaast is er het recent gepubliceerde cyclisch anion, N_5^- .

- a. (i) Geef de lewisstructuur van N_5^+ met de drie energetisch meest gunstige resonantiestructuren. Geef de vrije elektronenparen en de formele ladingen aan. Teken de ruimtelijke structuur van N_5^+ .

N_5^+

Lewisstructuur (drie resonantiestructuren)

De ruimtelijke structuur

- (ii) Geef de lewisstructuur van het cyclisch anion N_5^- met de vijf energetisch gunstige resonantiestructuren. Geef de vrije elektronenparen en de formele ladingen aan. Teken de ruimtelijke structuur van het cyclisch anion N_5^- .

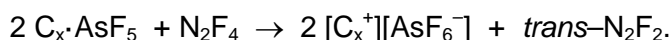
Cyclisch anion N_5^-

Lewisstructuur (vijf resonantiestructuren)

De ruimtelijke structuur

- b. De synthese van $[N_5^+][AsF_6^-]$, een ionaire witte vaste stof, werd bereikt door de reactie van $[N_2F^+][AsF_6^-]$ met waterstofazide, HN_3 , in vloeibaar HF bij $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Geef de reactievergelijking.

Voor de bereiding van $[N_2F^+][AsF_6^-]$ is de reactie van N_2F_2 met het sterke lewiszuur AsF_5 nodig:

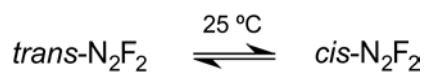


Bij de synthese van N_2F_2 wordt het *trans*-isomeer gevormd dat thermodynamisch minder stabiel is dan *cis*- N_2F_2 . De energiebarrière van 251 kJ mol^{-1} voor de omzetting van *trans*- N_2F_2 tot *cis*- N_2F_2 is zo groot, dat voor de instelling van het evenwicht tussen de *cis*- en de *trans*-isomeer een geschikte katalysator nodig is.

Wanneer *trans*- N_2F_2 gedurende zes dagen wordt ondergebracht in een gesloten container bij kamertemperatuur, stelt zich in aanwezigheid van een kleine hoeveelheid SbF_5 als katalysator een thermodynamisch evenwicht in tussen de *cis*- en de *trans*-isomeer.

Naam:

Code:

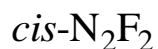
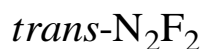


De standaardvormingsenthalpieën voor *trans*- en *cis*-N₂F₂ zijn respectievelijk 67,31 kJ mol⁻¹ en 62,03 kJ mol⁻¹. De standaardentropieën bij 25 °C voor *trans*- en *cis*-N₂F₂ zijn respectievelijk 262,10 J K⁻¹ mol⁻¹ en 266,50 J K⁻¹ mol⁻¹.

- c. Bereken de verhouding van het aantal *cis*-N₂F₂ moleculen tot het aantal *trans*-N₂F₂ moleculen aanwezig in een evenwichtsmengsel bij 25 °C.

$$\frac{[cis]}{[trans]} = \quad \text{bij } 25\text{ }^\circ\text{C}.$$

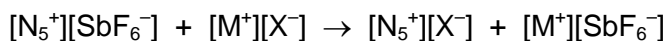
- d. Geef de lewisstructuren van het N_2F^+ ion en van het *trans*- en *cis*-isomeer van N_2F_2 . Toon hierbij de ruimtelijke structuur van alle deeltjes. Geef de vrije elektronenparen en de formele ladingen aan. Geef de bijhorende hybridisatietoestand van elk stikstofatoom aanwezig in N_2F_2 en N_2F^+ .



Vast $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ is nauwelijks stabiel bij kamertemperatuur. Desalniettemin reageert deze stof explosief met water onder vorming van arseenpentafluoride, waterstoffluoride, moleculair stikstof en moleculair zuurstof.

- e. Geef de vergelijking van de reactie van $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ met water.

De omzetting van $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ in andere N_5^+ zouten kan worden verkregen via een metathesereactie:



$\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$; $\text{X}^- =$ groot anion zoals SnF_6^{2-} en $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$.

Aangezien $[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$ slecht oplosbaar is in watervrij HF en $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$ slecht oplosbaar is in SO_2 , worden deze twee oplosmiddelen veelvuldig gebruikt bij de uitvoering van metathesereacties bij respectievelijk $-78\text{ }^\circ\text{C}$ en $-64\text{ }^\circ\text{C}$.

- f. Geef de reactievergelijkingen voor de bereiding van $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ en van $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ in oplossing uitgaande van respectievelijk $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ en $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ als beginstof. Vermeld eveneens het geschikte oplosmiddel.

Wanneer $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ onder zorgvuldig gecontroleerde omstandigheden bij 25 – 30 °C ontleedt, worden $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ en N_5F gevormd. Het zout $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ is een witte vaste stof die een thermische stabiliteit bezit die vergelijkbaar is met die van $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ (50 – 60 °C). Het NMR-spectrum van een oplossing van ^{119}Sn heeft uitgewezen dat het SnF_5^- anion in werkelijkheid bestaat uit een mengsel van dimeren en tetrameren van meervoudige anionen. Bij beide meervoudige anionen is het coördinatiegetal van het Sn atoom 6 en zijn er fluoratomen aanwezig die een brugfunctie vervullen.

- g. Teken de structuren van de dimeren en tetrameren van de meervoudige anionen.

Opgave 6

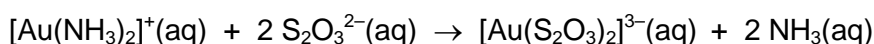
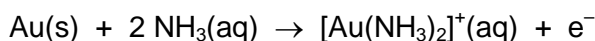
7,0% van het totaal

a	b	c	d	e	f	g	Opgave 6	x%
5	3	4	2	5	3	1	23	7,0

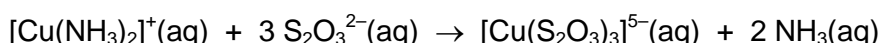
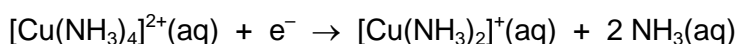
Het gebruik van natriumcyanide, een zeer toxische stof, bij de extractie van goud – het zogenaamde 'cyanideproces' – veroorzaakt milieuproblemen en beroert de publieke opinie. Het uitlogen van goud met thiosulfaat is een mogelijk alternatief. Bij dit proces is ammoniumthiosulfaat ((NH₄)₂S₂O₃), een relatief niet-toxische stof, de belangrijkste beginstof. Ondanks het feit dat dit proces milieuvriendelijk is, is de chemische achtergrond vrij complex en moet deze grondig worden bestudeerd. De oplossing die wordt gebruikt bij het uitlogen van goud bevat S₂O₃²⁻, Cu²⁺, NH₃ en opgelost O₂. De pH van de oplossing moet hoger dan 8,5 zijn, zodat niet-gebonden ammoniak aanwezig is.

Volgens het voorgestelde mechanisme vormt zich tijdens het uitloogproces een lokale elektrochemische microcel op het oppervlak van de gouddeeltjes. Deze microcel werkt als volgt:

Anode:



Kathode:



a. Geef de totale celreactie voor deze elektrochemische cel.

Naam:

Code:

- b.** In aanwezigheid van ammoniak wordt $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ door O_2 teruggeoxideerd tot $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Geef de vergelijking voor deze redoxreactie in basisch milieu.

- c.** Bij dit uitloogproces treedt het complexe ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ op als katalysator bij het oplossen van het metaal goud. Geef de vergelijking van deze redoxreactie voor het oplossen van het metaal goud waarbij het complexe ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ aanwezig is als katalysator.

- d. Teken de coördinatiegeometrie (ruimtelijke structuur) van de metaaldeeltjes in de complexe ionen $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ en $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Teken hierin de coördinatiebindingen.

	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$
Coördinatiegeometrie		

- e. De vormingsconstanten, K_f , van de complexe ionen $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ en $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ zijn respectievelijk $1,00 \cdot 10^{26}$ en $1,00 \cdot 10^{28}$. Beschouw een uitloogoplossing waarin de evenwichtsconcentraties van de deeltjes als volgt zijn:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,100 \text{ mol L}^{-1};$$

$$[\text{NH}_3] = 0,100 \text{ mol L}^{-1};$$

$$\text{totale concentratie van de goud(I)ionen} = 5,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

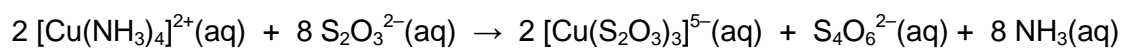
Bereken het percentage aan goud(I)ionen dat aanwezig is in de vorm van complexe ionen met thiosulfaat.

% van Au(I) in de vorm van $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

Naam:

Code:

- f. Wanneer de concentratie van O_2 niet hoog genoeg is en de $pH > 10$, wordt $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ door $S_2O_3^{2-}$ gereduceerd tot $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ onder vorming van tetrathionaat, $S_4O_6^{2-}$:



In een basische oplossing ontleden tetrathionaat-ionen tot trithionaat-ionen, $S_3O_6^{2-}$, en thiosulfaat-ionen. Geef de vergelijking voor deze ontledingsreactie.

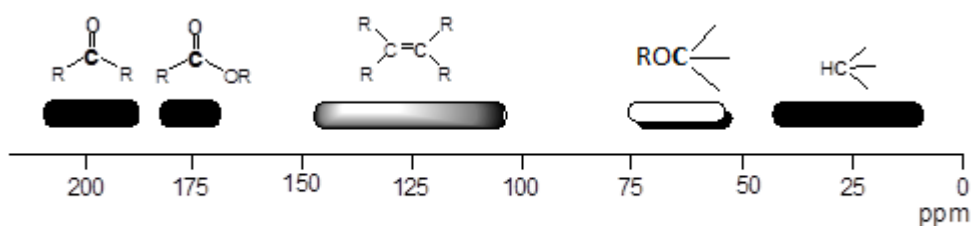
ontleding

- g. Wanneer de concentratie van O_2 te hoog is, wordt $S_2O_3^{2-}$ door zuurstof geoxideerd tot trithionaat-ionen en sulfaat-ionen. Geef de vergelijking voor deze reactie.

Opgave 7

8,5% van het totaal

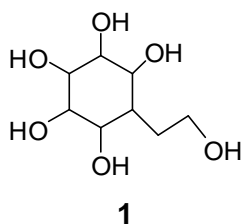
A	S	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Opgave 7	x%
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8,5

¹³C-NMR chemische verschuivingen van typische functionele groepen

Synthese van een carbasuiker

Koolhydraten zijn essentiële verbindingen in levende cellen en een bron van energie voor dieren. Er zijn eenvoudige suikers die uit kleine moleculen bestaan, maar ook macromoleculaire suikers. Wanneer in de ring van een suikermolecuul op de plaats van het zuurstofatoom (het endocyclische zuurstofatoom) een methyleengroep zit, spreekt men van een **pseudosuiker** of **carbasuiker**. Carbasuikers kunnen niet worden gehydrolyseerd door zuren of enzymen. Daarom worden ze toegepast om de werking van glucosidase te vertragen.

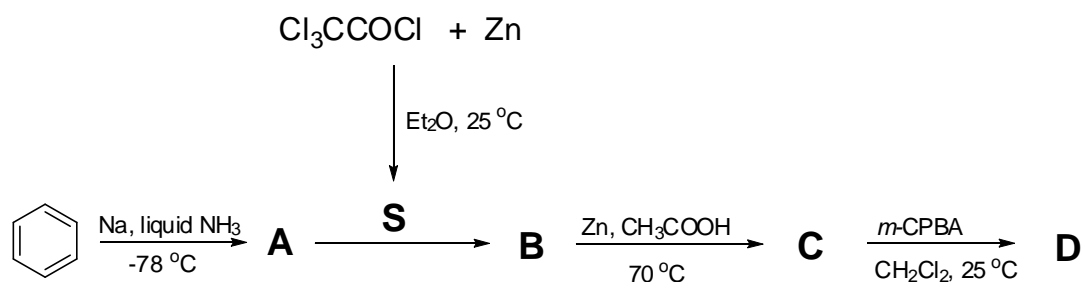
Hierna wordt de totale synthese van twee isomere carbasuikers beschreven die gekenmerkt worden door skelet **1**.



De totale synthese van **1** begint met de reductie van benzeen door natrium in vloeibare ammoniak. Daarbij ontstaat **A**. Het ¹³C-NMR spectrum van **A** bestaat uit twee signalen bij 124,0 ppm en 26,0 ppm.

In aanwezigheid van Zn wordt trichlooracetylchloride omgezet tot een reactieve verbinding **S**. Wanneer één equivalent **S** met **A** reageert, treedt [2 + 2] cyclo-additie op, onder vorming van een racemisch product **B**. Bij de reactie van **B** met Zn in azijnzuur (ethaanzuur) ontstaat **C**. In een molecuul **C** komen alleen koolstofatomen, waterstofatomen en zuurstofatomen voor. Het ¹³C-NMR spectrum van **C** vertoont drie sp² koolstofsignalen bij 210,0 ppm, 126,5 ppm en 125,3 ppm.

Hierna is de omzetting van benzeen tot **D** schematisch weergegeven.



Bij de reactie van **C** met één equivalent *m*-chloroperbenzoëzuur (*m*-CPBA) in dichloormethaan ontstaat **D** als hoofdproduct. Het ¹³C-NMR spectrum van **D** vertoont drie sp² signalen bij 177,0 ppm, 125,8 ppm en 124,0 ppm.

Teken de structuurformules van **A**, **B**, **C**, **D** en het intermediair **S**.

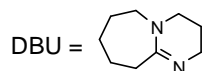
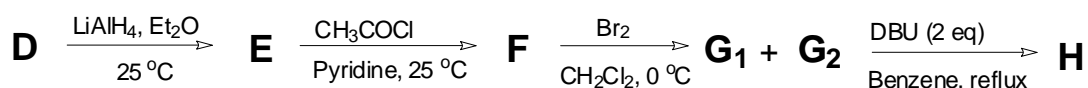
A	S	B
C		D

Bij de reductie van **D** met LiAlH₄ ontstaat **E**. Deze stof **E** reageert met overmaat (*excess*) acetylchloride (ethanoylchloride) in pyridine onder vorming van **F**. Teken de structuurformules (voor één enantiomeer) van **E** en **F**. Gebruik de zogenoemde 'dashed-wedged line' notatie (dat is een notatie waarbij je wigvormige lijntjes gebruikt: voor bindingen die uit het vlak van de tekening naar achteren steken gebruik je een taps toelopend stippellijntje ('dashed') en voor bindingen die naar voren komen een dichte wig ('wedged').) Geef ook aan wat de configuratie is (*R* of *S*) van de asymmetrische koolstofatomen in **E**.

Wanneer men **F** laat reageren met broom ontstaan de twee stereo-isomeren **G**₁ en **G**₂. Teken de structuurformules van **G**₁ en **G**₂. Ga uit van de getekende enantiomeer van **F**. Gebruik weer de dashed-wedged line notatie.

Wanneer men een mengsel van **G**₁ en **G**₂ laat reageren met twee equivalenten 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-een (DBU), een sterke aminebase, ontstaat **H**. Teken de structuurformule van **H**. Gebruik weer de dashed-wedged line notatie.

Hierna is de omzetting van **D** tot **H** schematisch weergegeven.



E	F
G₁ en G₂	H

Bij de reactie van **H** met singlet zuurstof (dat *in situ* (ter plaatse) wordt gevormd) ontstaat **I**. Theoretisch zijn er twee isomeren van **I** mogelijk. Maar onder andere vanwege sterische hindering ontstaat slechts één van de isomeren van **I**.

Reactie van **I** met overmaat LiAlH_4 levert **J** op. Het ^{13}C -NMR spectrum van **J** vertoont acht signalen, waarvan er twee in het sp^2 gebied liggen.

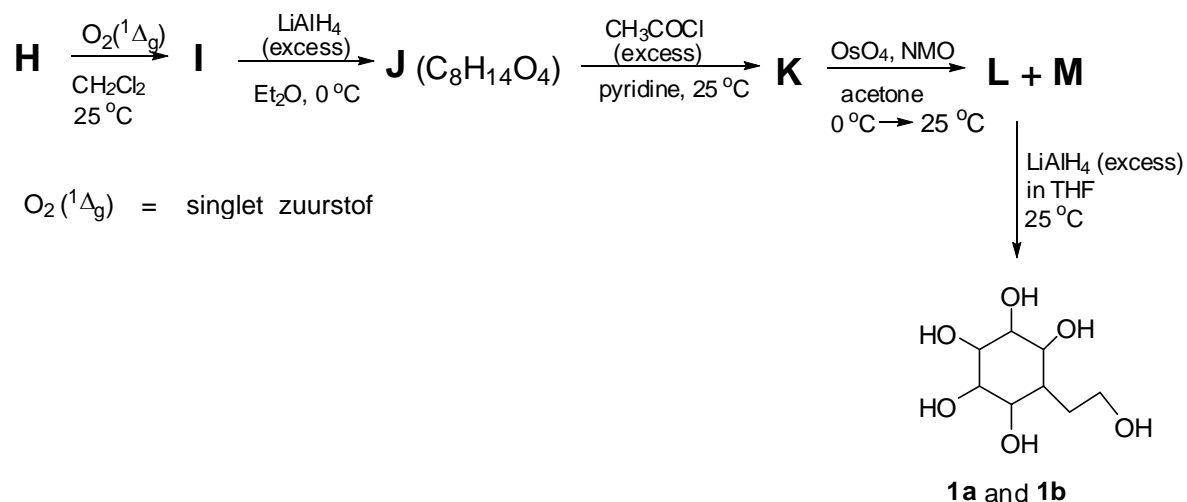
Wanneer **J** reageert met overmaat acetylchloride in aanwezigheid van pyridine ontstaat **K**. Laat men vervolgens **K** met OsO_4 reageren in aanwezigheid van 4-methylmorpholine-4-oxide (NMO), ontstaan de stereo-isomeren **L** en **M**.

Bij de reductie van **L** en **M** met overmaat LiAlH_4 ontstaan respectievelijk de stereoisomeren **1a** en **1b**.

Hierna is de omzetting van **H** tot **1a** en **1b** schematisch weergegeven.

Naam:

Code:



Teken de structuurformules van **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a**, en **1b**. Gebruik weer de dashed-wedged line notatie.

I	J
K	L en M

Naam:

Code:

1a en 1b

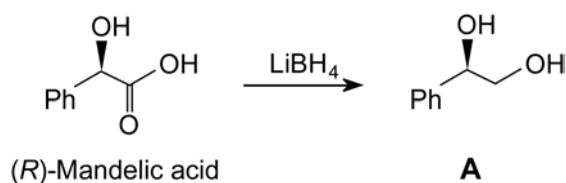
Opgave 8

6,5% van het totaal

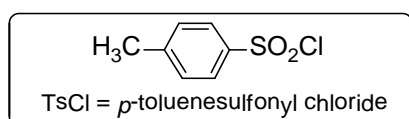
B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Opgave 8	x%
2	2	2	2	1	1	1	1	1,5	1,5	1,5	1,5	18	6,5

Click-chemie is een chemisch concept dat in 2001 geïntroduceerd is door K.B. Sharpless. Het concept beschrijft een set chemische reacties waarmee stoffen snel, betrouwbaar en kwantitatief gesynthetiseerd kunnen worden. Kleine moleculen worden onder milde reactieomstandigheden aan elkaar gekoppeld. Deze click-chemie techniek is onlangs toegepast bij de synthese van stoffen die bestaan uit bicyclische moleculen. De synthese staat hieronder beschreven.

(*R*)-fenyhydroxy-ethaanzuur ((*R*)-Mandelic acid) is een natuurstof met verschillende toepassingsmogelijkheden en wordt veel gebruikt bij syntheses als een beginstof bestaande uit één enantiomeer. De reductie van (*R*)-fenyhydroxy-ethaanzuur met LiBH_4 levert **A**.



Reactie van **A** met één equivalent *p*-tolueensulfonylchloride levert **B**. Als **B** opgelost wordt in pyridine en verwarmd wordt ontstaat **C**. Bij deze omzetting behouden **B** en **C** hun oorspronkelijke absolute configuraties.



Gebruik in deze gehele opgave de dashed-wedged line notatie (zie opgave 7) bij het tekenen van structuurformules.

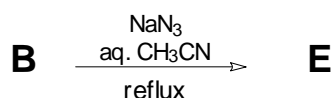
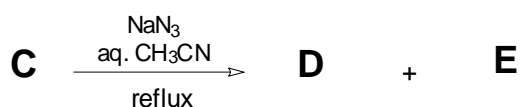
Naam:

Code:

Teken de structuurformules van **B** en **C** met de juiste stereochemische notatie.

B	C
----------	----------

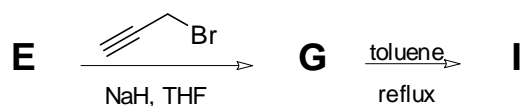
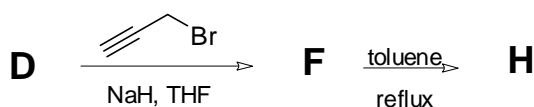
Reactie van **C** met natriumazide in een mengsel van acetonitril en water levert een mengsel van de enantiomeer zuivere regio-isomeren (plaatsisomeren) **D** en **E** in de verhouding 3 : 1. Daarentegen wordt **B** bij dezelfde reactieomstandigheden uitsluitend omgezet tot **E**.



Teken de structuurformules van **D** en **E** met de juiste stereochemische notatie.

D	E
----------	----------

Deel I: Stoffen **D** en **E** worden afzonderlijk, in aanwezigheid van NaH, behandeld met 3-broom-1-propyn en leveren respectievelijk **F** en **G**. Als **F** en **G** ieder afzonderlijk opgelost worden in toluene (toluene) en verwarmd worden ontstaan respectievelijk de bicyclische producten **H** en **I**.



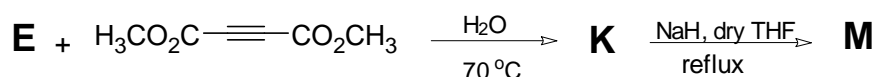
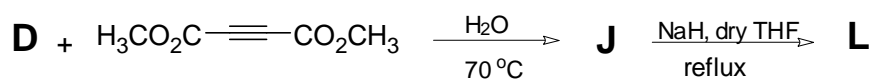
Naam:

Code:

Teken de structuurformules van **F**, **G**, **H** en **I** met de juiste stereochemische notatie.

F	G
H	I

Deel II: Als **D** en **E** ieder afzonderlijk met de dimethylester van butyndiïzuur (dimethyl acetylenedicarboxylate) in water reageren bij 70°C worden respectievelijk de optisch actieve monocyclische regio-isomeren (plaatsisomeren) **J** en **K**, gevormd. Als **J** en **K** vervolgens met NaH reageren, ontstaan uiteindelijk respectievelijk de bicyclische producten **L** en **M**, die dezelfde molecuulformule hebben: C₁₃H₁₁N₃O₄.



Teken de structuurformules van **J**, **K**, **L** en **M** met de juiste stereochemische notatie.

J	K
L	M

Naam:

Code:
