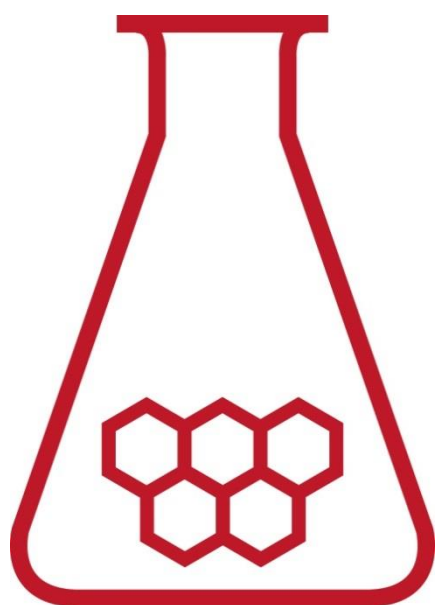

44^e Nationale Scheikundeolympiade

Universiteit Leiden

THEORIETOETS

opgavenboekje

maandag 12 juni 2023



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



Universiteit Leiden

- Deze toets bestaat uit 7 opgaven met 39 open vragen en een uitwerkbijlage.
- Gebruik voor elke opgave een apart antwoordblad, voorzien van je naam. Houd aan alle zijden 2 cm als marge aan.
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 120 punten.
- De toets duurt maximaal 4 klokuren.
- Benodigde hulpmiddelen: (grafisch) rekenapparaat en Binas 6^e druk of ScienceData 1^e druk.
- Bij elke vraag is het aantal punten vermeld dat een juist antwoord op die vraag oplevert.

Deze toets is tot stand gekomen dankzij de medewerking van de volgende personen:

Edgar Blokhuis

Lies Bouwman

Irene Groot

Ludo Juurlink

Marc Koper

Stefan van der Vorm

De eindredactie was in handen van:

Kees Beers, Dick Hennink, Marijn Jonker en Piet Mellema

Opgave 1 Lithium-ion batterij

(13 punten)

In 2019 kregen John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham en A. Yoshino de Nobelprijs voor de scheikunde voor de ontwikkeling van de lithium-ion batterij.

Een lithium-ion batterij bestaat uit een koperelektrode, bedekt met een laagje grafiet waarin zich lithium bevindt, weergegeven met LiC_6 , en een aluminiumelektrode, bedekt met een laagje LiCoO_2 .

De vergelijkingen van de halfreacties waar de werking van de cel op berust, met de bijbehorende standaardelektrodepotentialen onder standaardomstandigheden, kunnen als volgt worden weergegeven:



en

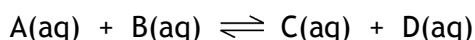


- 1 Geef de vergelijking van de totaalreactie die optreedt als een lithium-ion batterij stroom levert. 2
- 2 Bereken de bronspanning van een volledig opgeladen batterij onder standaardomstandigheden. 1
- 3 Geef de ladingen van de deeltjes in het CoO_2 en het LiCoO_2 . Noteer deze ladingen in de zinnen op de uitwerkbijlage. 3
- Een belangrijk kenmerk van een batterij is de capaciteit. Deze wordt uitgedrukt in mAh.
- 4 Bereken hoeveel g lithium minstens in een lithium-ion batterij moet zitten om gedurende 2 dagen een stroom van 200 mA te leveren. 3
- Je zou ook een batterij kunnen maken, gebaseerd op magnesium, die volgens hetzelfde principe werkt als de lithium-ion batterij.
- We vergelijken zo'n magnesium-ion batterij met een lithium-ion batterij. In volledig opgeladen toestand zit er in beide batterijen evenveel gram van het metaal. We laten beide batterijen dezelfde constante stroom leveren tot ze volledig ontladen zijn.
- 5 Leg uit welke batterij het langst stroom kan leveren en bereken hoeveel keer zolang deze batterij stroom levert als de andere (tot volledige ontlading). 4

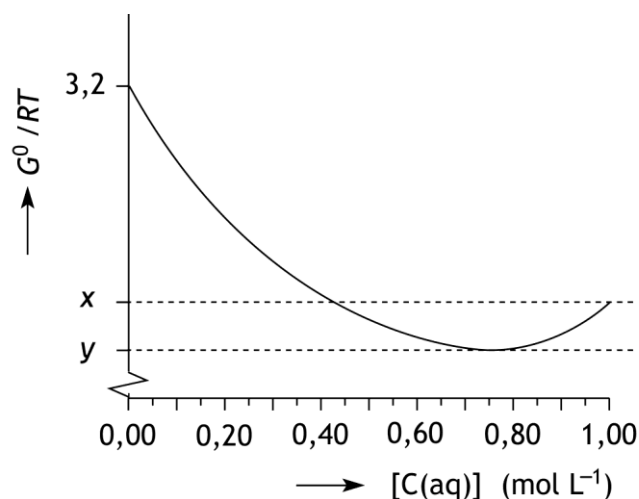
Opgave 2 G en K

(13 punten)

We beschouwen de volgende algemene chemische reactie in waterig milieu:



Men maakt 1,00 liter oplossing met 1,00 mol van de stoffen A en B en laat die met elkaar reageren. Het verloop van de Gibbs vrije energie, G^0 (in eenheden RT), van het systeem tegen de concentratie van C bij 298 K is als volgt:



Met behulp van dit diagram kan de evenwichtsconstante K , bij 298 K, voor dit evenwicht worden berekend.

- 6 Doe dat. 4
- 7 Bereken $\Delta_r G^0$ in J mol^{-1} . (Voor deze berekening heb je de uitkomst van vraag 6 nodig. Als je die niet hebt, neem dan $K = 12$ - dit is niet het goede antwoord op vraag 6.) 2
- 8 Leg uit welke getallen bij x en y langs de verticale as komen te staan. 4

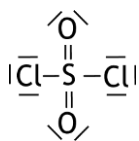
Men voegt nog 1,00 mol B toe aan de oplossing waarin zich het evenwicht heeft ingesteld. Dit heeft geen invloed op de temperatuur en het volume van de oplossing.

- 9 Wat kun je zeggen van $[A]$, $[B]$, $[C]$ en $[D]$ als het evenwicht zich weer heeft ingesteld, vergeleken met $[A]$, $[B]$, $[C]$ en $[D]$ in het oorspronkelijk evenwicht? Geef je antwoord op de uitwerkbijlage door je keuze uit 'groter dan', 'gelijk aan' en 'kleiner dan' te omcirkelen. 3

■ Opgave 3 Sulfurylchloride

(12 punten)

Sulfurylchloride is een verbinding van zwavel, chloor en zuurstof. De molecuulformule is SO_2Cl_2 . De lewisstructuur van sulfurylchloride is als volgt:



Bij de vorming van de bindingen in het molecuul moet worden uitgegaan van de volgende aangeslagen toestand van een zwavelatoom: $3s^1, 3p^3, 3d^2$.

- 10 Geef een beschrijving van een sulfurylchloridemolecuul. Besteed hierin aandacht aan:
- de ruimtelijke bouw van het molecuul;
 - de soort hybridisatie van het zwavelatoom en de zuurstofatomen;
 - de soort bindingen in het molecuul: π -bindingen, σ -bindingen; beschrijf ook hoe die bindingen tot stand komen.

6

Sulfurylchloride ontleedt bij hogere temperaturen gemakkelijk onder vorming van zwaveldioxide en chloor. Het volgende evenwicht stelt zich in:



Wanneer men 1,95 g sulfurylchloride verwarmt tot 157°C is het totale gasvolume bij evenwicht $1,00\text{ dm}^3$ en $p = p_0$.

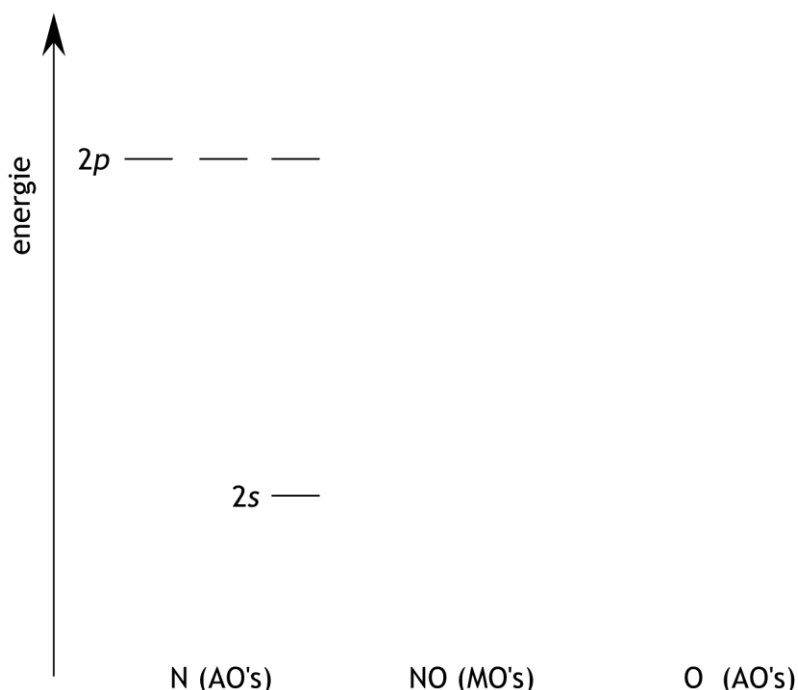
- 11 Bereken de waarde van K_p voor dit evenwicht bij 157°C .

6

Opgave 4 NO

(24 punten)

Hieronder staat een aanzet voor een MO schema van stikstofmono-oxide. De 2s en 2p niveaus van het stikstofatoom zijn hierin al ingetekend.



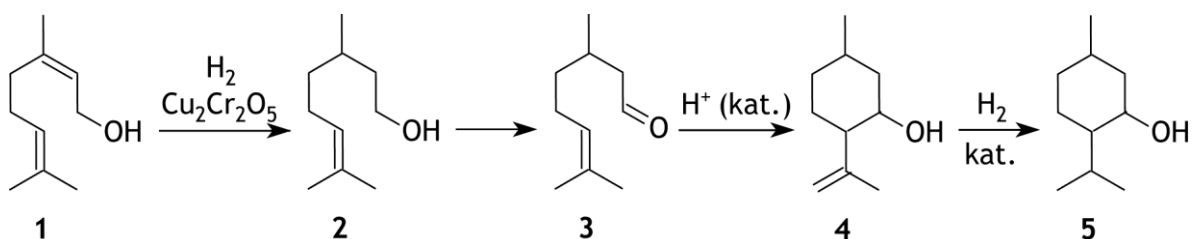
Dit schema staat ook op de uitwerkbijlage die bij deze toets hoort.

- 12 Teken in het schema op de uitwerkbijlage:
- de 2s en 2p niveaus van het zuurstofatoom
 - de moleculaire orbitalen van het stikstofmono-oxidemolecuul met de gebruikelijke aanduidingen voor 'bindend' en 'anti-bindend'
 - vul de atomaire en moleculaire orbitalen op met elektronen volgens het Aufbau-principe.
- 6
- 13 Bereken de bindingsorde van het NO molecuul. 2
- De sterkte van de binding tussen het N atoom en het O atoom in een stikstofmono-oxidemolecuul kan onder andere worden berekend uit de reactie-enthalpie van de reactie tussen NO(g) en H₂(g), waarbij N₂(g) en H₂O(g) worden gevormd.
- 14 Bereken de reactie-enthalpie van de reactie tussen NO(g) en H₂(g) onder vorming van N₂(g) en H₂O(g). 3
- 15 Bereken de bindingsenergie, in J mol⁻¹, van de binding tussen N en O in NO. 3

Opgave 5 Geinige geurtjes

(27 punten)

In onderstaand schema zijn structuurformules weergegeven van geurstoffen die in planten voorkomen. Ze worden op grote schaal toegepast, onder andere in de parfumindustrie.

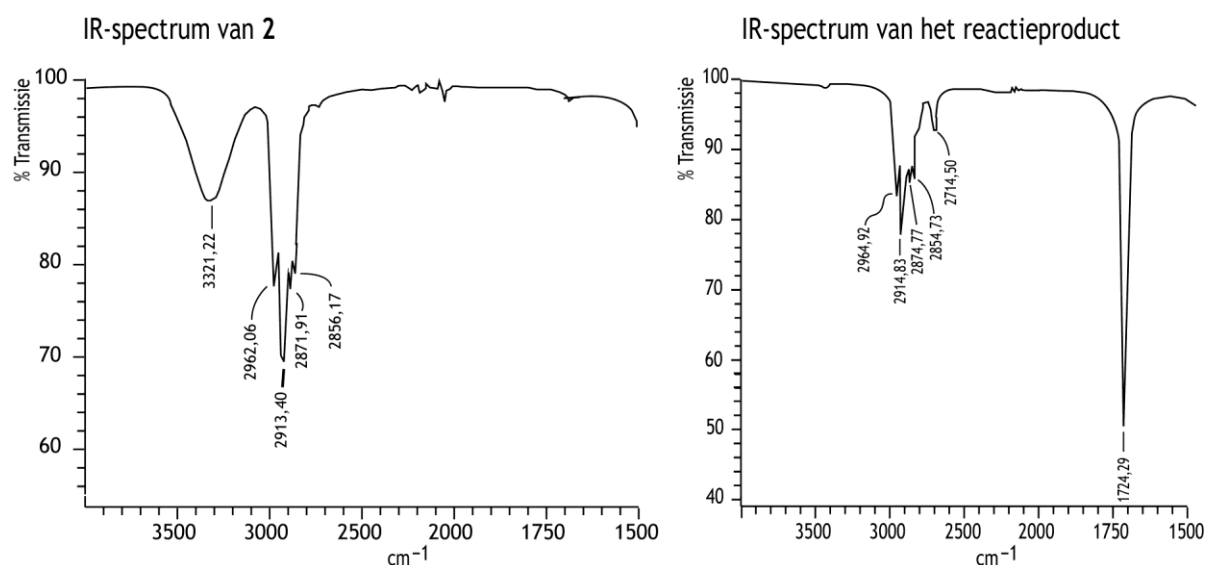


Het zijn nerol (1), citronellol (2), citronellal (3), isopulegol (4) en menthol (5).

Het isoleren van deze stoffen uit planten is niet altijd even eenvoudig. Ook zijn de verkregen hoeveelheden vaak niet toereikend. Daarom wordt bij de productie van deze geurstoffen ook gebruikgemaakt van synthetische omzettingen, die ook in het schema zijn weergegeven.

- 19 Geef de systematische naam van nerol (1). Gebruik hierin de *E/Z* aanduiding(en). 3
- 20 Ga na, aan de hand van het schema, of de omzetting van 1 tot 2 chemoselectief is. 2
- 21 Ga na, aan de hand van het schema, of de omzetting van 1 tot 2 stereoselectief is. 2
- 22 Welk reagens is geschikt / welke reagentia zijn geschikt voor de omzetting van 2 tot 3? Kies hierbij uit de volgende reagentia: 4
- CrO₃, pyridine
 - H₂ (Pd/C)
 - LiAlH₄
 - Na₂Cr₂O₇, H⁺, H₂O
 - O₃
 - PCC (pyridiniumchlorochromaat)

Na de reactie die tot de omzetting van 2 tot 3 moet leiden, wordt het IR-spectrum opgenomen van het reactieproduct. Hieronder is een deel van dat IR-spectrum weergegeven. Ook een deel van het IR-spectrum van 2 is weergegeven.

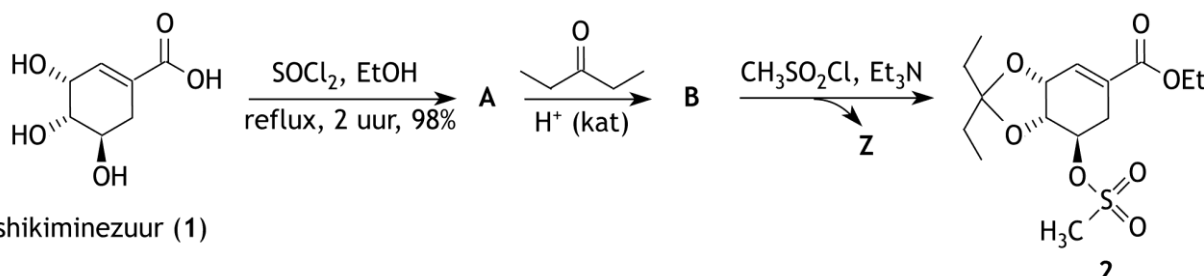


-
- Uit deze IR-spectra kunnen argumenten worden ontleend die de omzetting van **2** tot **3** ondersteunen.
- 23 Geef twee van die argumenten en licht toe dat ze de gewenste omzetting ondersteunen. 2
Bij de structuurformule die voor isopulegol (**4**) is getekend, zijn verschillende stereo-isomeren mogelijk.
- 24 Leg uit hoeveel stereo-isomeren in totaal mogelijk zijn bij de structuurformule die voor isopulegol is getekend. 2
In de moleculen van menthol (**5**) bevinden de drie zijgroepen aan de cyclohexaanring zich in de equatoriale positie.
Op de uitwerkbijlage is de stoelvorm van een cyclohexaanring getekend.
- 25 Teken op de uitwerkbijlage de ruimtelijke structuur van een molecuul menthol. 3
Maak hierbij gebruik van de reeds getekende cyclohexaanring en teken de drie zijgroepen in de equatoriale positie.
De synthese van **4** uitgaande van **3** kan worden uitgevoerd onder invloed van H^+ (zure oplossing) als katalysator. De ringsluiting die plaatsvindt, is op te vatten als een elektrofiële additiereactie aan een $C=C$ binding, gevolgd door een $E1$ -eliminatiereactie. Het mechanisme verloopt in de volgende stappen:
- protonering van de carbonylgroep;
 - elektrofiële additie aan de $C=C$ binding waarbij een intermediair met een carbokation ontstaat;
 - eliminatie van H^+ leidt tot het product.
- Op de uitwerkbijlage is de structuur weergegeven van citronellal (**3**).
- 26 Geef op de uitwerkbijlage het mechanisme weer van de synthese van **4** uitgaande van **3**: 6
- ga hierbij uit van de reeds gegeven structuur van **3**;
 - gebruik bij het weergeven van het mechanisme soortgelijke structuren als de reeds gegeven structuur;
 - teken ook de niet-bindende elektronenparen;
 - geef met kromme pijlen aan hoe elektronenparen verschuiven bij het vormen en verbreken van bindingen;
 - zet alle formele ladingen op de juiste plaats.
- Op de uitwerkbijlage zijn drie 1H -NMR-spectra (van het gebied boven 2,5 ppm) weergegeven. Het zijn spectra van drie verbindingen uit de reeks **1** - **5**. De condities waaronder deze spectra zijn opgenomen zijn hetzelfde (oplosmiddel $CDCl_3$, 300 MHz) en de weergegeven integralen zijn aan elkaar gerelateerd.
- 27 Schrijf op de uitwerkbijlage bij elk spectrum het nummer van de betreffende verbinding. 3

Opgave 6 Synthese van Oseltamivir

(14 punten)

Oseltamivir is een geregistreerd geneesmiddel (Tamiflu®) tegen het influenzavirus. Omdat het een belangrijk medicijn is, zijn er vele synthesesroutes ontwikkeld voor Oseltamivir. Het eerste deel van één van de routes staat in onderstaand schema en begint met uit steranijs geïsoleerd shikiminezuur (1).



Bij de omzetting van shikiminezuur (1) tot verbinding A is ethanol zowel het oplosmiddel als het reagens. Aan een mengsel van shikiminezuur en ethanol wordt geleidelijk een ondermaat thionylchloride (SOCl_2) toegevoegd.

Uit de reactie van ethanol met thionylchloride ontstaat waterstofchloride, dat als katalysator optreedt bij de vorming van A uit shikiminezuur en ethanol.

Vervolgens reageert A met pentaan-3-on onder invloed van een zure katalysator tot verbinding B.

Tenslotte wordt, in aanwezigheid van triethylamine, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ gebruikt om verbinding 2 te bereiden.

Uit de reactie van ethanol met thionylchloride ontstaan, behalve waterstofchloride, nog twee stoffen.

□28 Geef de formules van die twee stoffen.

2

Hieronder is een uitvoering van de omzetting van shikiminezuur tot A beschreven:

In een 250 mL rondbodembkolf die is uitgerust met een refluxkoeler en een magnetische roerder, wordt onder een atmosfeer van een inert gas 19,90 g (= 0,114 mol) shikiminezuur gesuspenderd in 80 mL (= 1,4 mol) ethanol. Hieraan wordt gedurende 10 minuten geleidelijk 4,16 mL (= 0,057 mol) thionylchloride toegevoegd.

Het reactiemengsel wordt gedurende 2 uur gerefluxt.

Uiteindelijk wordt hieruit A geïsoleerd met een opbrengst van 98%.

Doordat in de shikiminezuurmoleculen OH groepen voorkomen, kan thionylchloride behalve met ethanol ook met shikiminezuur reageren. Of die reactie invloed heeft op de uiteindelijke opbrengst van A is afhankelijk van de soort OH groepen in shikiminezuur die reageren.

Wanneer die reactie optreedt met de OH groep van de COOH groep heeft dit geen invloed op de opbrengst van A.

Wanneer die reactie optreedt met de alcoholische OH groepen heeft dit wel invloed op de opbrengst van A.

□29 Leg uit dat reactie van thionylchloride met shikiminezuur waarbij de OH groep van de COOH groep reageert, geen invloed heeft op de opbrengst van A.

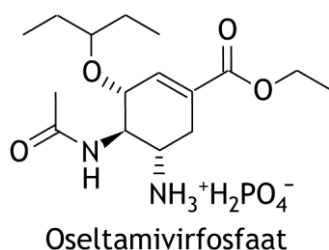
2

-
- 30 Leg uit dat, voor de reactie met thionylchloride, uit de gegevens in de bovenstaande beschrijving kan worden afgeleid dat de reactiviteit van de OH groepen van ethanol groter is dan de reactiviteit van de alcoholische OH groepen van shikiminezuur. 3
- 31 Geef de formule van Z. 2
- 32 Leg uit, aan de hand van het schema, of de reactie van A met pentaan-3-on regioselectief is. 2
- 33 Leg uit of het 'onderste' C atoom (waaraan de $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ groep is gebonden) in de zesring van verbinding **2** de *R*- of de *S*-configuratie heeft. Gebruik in je uitleg een tekening. 3

Opgave 7 Oseltamivirbepaling

(17 punten)

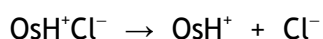
Oseltamivir wordt verkocht als het wateroplosbare zout van fosforzuur, oseltamivirfosfaat:



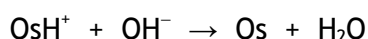
Oseltamivirfosfaat wordt verder in deze opgave weergegeven als $\text{OsH}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Om de kwaliteit van oseltamivirfosfaat te garanderen, moet de zuiverheid van het product regelmatig worden gecontroleerd. Dat kan bijvoorbeeld door het oseltamivirfosfaat eerst om te zetten tot oseltamivirchloride, OsH^+Cl^- , en aan een oplossing hiervan overmaat natronloog toe te voegen en daarna terug te titreren met zoutzuur.

OsH^+Cl^- lost op volgens:



OsH^+ is een zwak zuur, met $\text{p}K_z = 7,90$. Bij toevoegen van natronloog treedt de volgende reactie op:



Bij zo'n bepaling wordt het oseltamivirfosfaat van één capsule van 75,0 mg volledig omgezet tot oseltamivirchloride. Dit wordt vervolgens opgelost in gedemineraliseerd water, waarna de oplossing wordt aangevuld tot een volume van 50,0 mL. Aan 10,0 mL van deze oplossing wordt 1,00 mL $5,00 \cdot 10^{-2}$ M natronloog toegevoegd. De overmaat natronloog wordt tenslotte teruggetitreerd met $1,00 \cdot 10^{-3}$ M zoutzuur. Hiervan was 13,6 mL nodig.

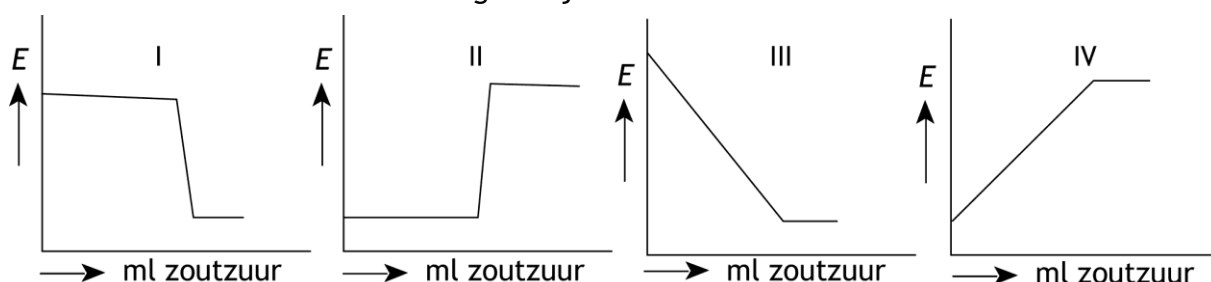
- 34 Bereken het massapercentage oseltamivirfosfaat in de capsule. Ga ervan uit dat tijdens het toevoegen van de natronloog en de titratie de esterbinding niet reageert. 6

Bij de terugtitratie wordt fenolftaleïne als indicator gebruikt.

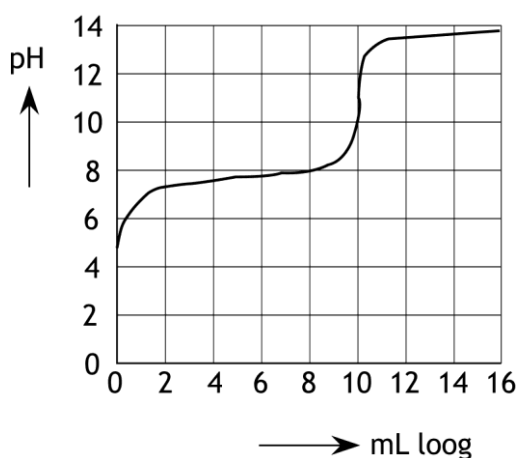
- 35 Zou je ook methylooranje kunnen gebruiken, of krijg je dan een te hoge of een te lage uitkomst? Geef een verklaring voor je antwoord. 3

Om het equivalentiepunt van de titratie nauwkeurig te bepalen, zou je de titratie kunnen uitvoeren en de extinctie kunnen volgen die wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van fenolftaleïne.

- 36 Welke van onderstaande figuren geeft het verloop van de extinctie gedurende de titratie het beste weer? Geef een verklaring voor je antwoord. 2



Om na te gaan of de bepaling ook zou kunnen worden uitgevoerd door de capsule met het oseltamivirfosfaat in water op te lossen en de oplossing rechtstreeks te titreren met natronloog, is op basis van een pK_z van 7,90 voor het OsH^+ een titratiecurve voor een oplossing van oseltamivirfosfaat met natronloog opgesteld:



Wat opvalt aan deze titratiecurve is dat er slechts één steil gebied in voorkomt, terwijl $OsH^+H_2PO_4^-$ een driewaardig zuur is.

- 37 Leg uit dat in de titratiecurve voor de titratie van een oplossing van oseltamivirfosfaat met natronloog slechts één steil gebied voorkomt, terwijl oseltamivirfosfaat een driewaardig zuur is. 2

Uit bovenstaande titratiecurve blijkt dat het mogelijk is om een oplossing van oseltamivirfosfaat rechtstreeks te titreren met natronloog.

- 38 Leg aan de hand van bovenstaande titratiecurve uit dat het mogelijk is om een oplossing van oseltamivirfosfaat rechtstreeks te titreren met natronloog; geef ook aan welke indicator je zou kunnen gebruiken en geef de kleuromslag van die indicator in het equivalentiepunt. 3
- 39 Wat is de molverhouding $OsH^+H_2PO_4^- : OH^-$ bij de rechtstreekse titratie van een oplossing van oseltamivirfosfaat met natronloog? 1