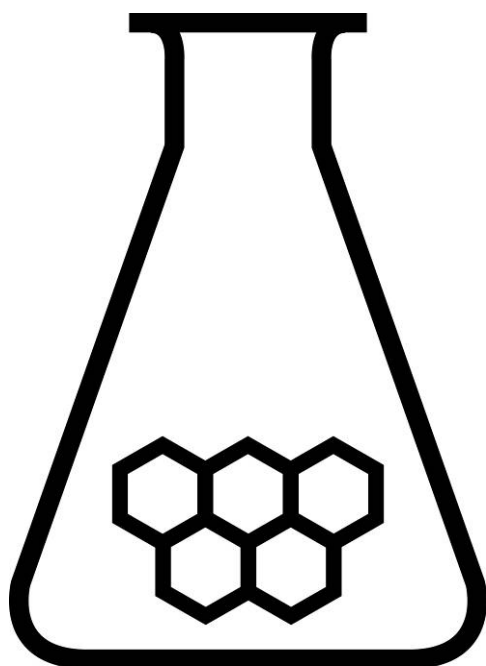


# NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

## 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>B</b>	kookpunt vluchtigste stof
2	<b>A</b>	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	<b>C</b>	Dit is het enige zwakke zuur en splitst dus nauwelijks in ionen: weinig deeltjes in oplossing

**Zuur-base**

4	<b>C</b>	Dan heeft de titreervloeistof een lagere concentratie, waardoor de bepaalde molariteit lager is.
5	<b>D</b>	$K_z$ waarden worden bepaald t.o.v. base/oplosmiddel $\text{H}_2\text{O}$
6	<b>A</b>	Van pH = 4 – 6 is de pH-verandering klein bij toevoeging base; dit is het buffergebied.

**Rekenwerk**

7	<b>B</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	<b>C</b>	$5,0 \times \frac{100}{88} \times \frac{231,5}{3 \times 55,8} = 7,9 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4$
9	<b>C</b>	$65 \text{ mL} \times 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 9,7(5) \text{ mmol H}_3\text{O}^+$ ; $45 \text{ mL} \times 0,18 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 8,1 \text{ mmol OH}^-$ ; 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	<b>E</b>	$-\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_2) + 2 \times -393,5 + -285,8 = -1299,5 \Rightarrow \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_2) = 1299,5 - 2 \times 393,5 - 285,8 = 226,7$
11	<b>C</b>	Een reactie verloopt spontaan als de totale entropie toeneemt.
12	<b>B</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	<b>A</b>	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>B</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	<b>C</b>	$\text{dim } k = \frac{\text{mol}}{\text{L s}} : \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2$
16	<b>D</b>	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>B</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>	$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \left(\frac{3,50}{0,25}\right)^2 = 2,0 \cdot 10^2$
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; $K_s = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = \frac{1}{2} \times (4,667 \cdot 10^{-6})^3 = 5,1 \cdot 10^{-17}$

		<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

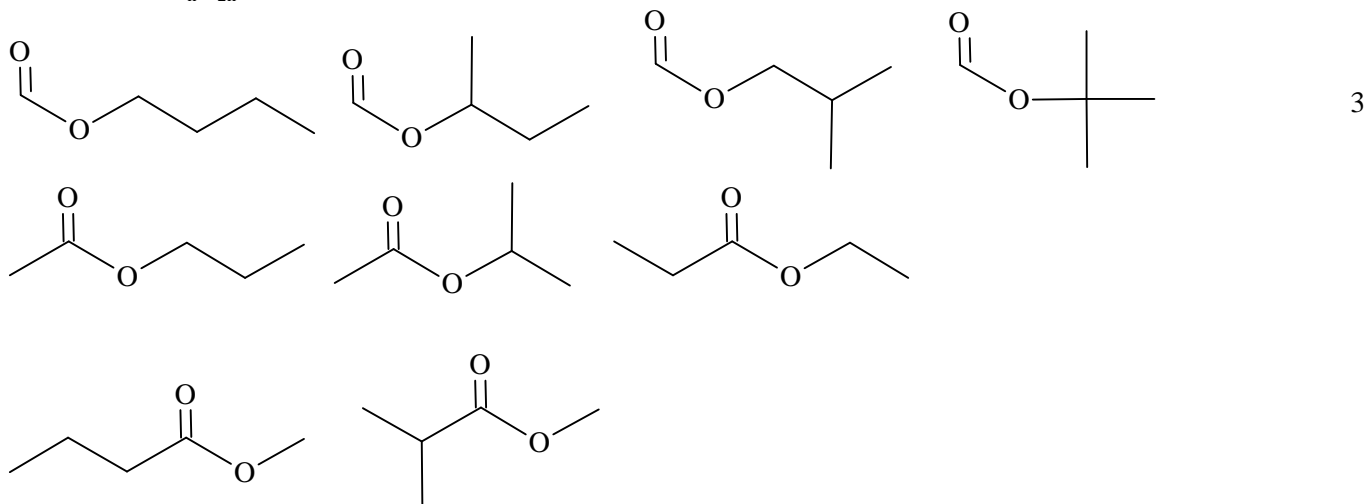
(totaal 66 punten)

### ■ 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  $\Rightarrow n = 2$  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

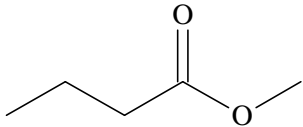
□6 Maximumscore 2

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 ( $H^+$ ).

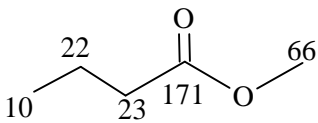
□7 Maximumscore 3

- 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

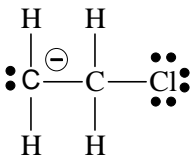
(15 punten)

□9 Maximumscore 2



Per juiste formule 1

□10 Maximumscore 2

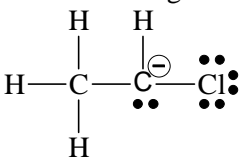


Indien als enige fout de lading op het juiste C atoom is vergeten of fout is of indien de lading op een verkeerde plaats is gezet 1

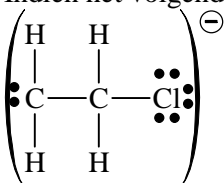
Indien als enige fout het niet-gebonden elektronenpaar bij het C atoom niet is weergegeven 1

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

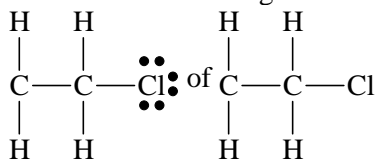
Indien het volgende antwoord is gegeven:



Indien het volgende antwoord is gegeven:



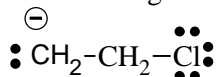
Indien slechts het volgende antwoord is gegeven:



0

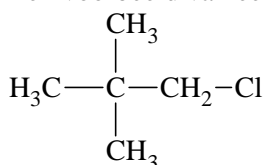
*Opmerking*

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 ⊖ 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 Interstellair chemie

(13 punten)

□20 Maximumscore 5

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

- $\frac{d[\text{NH}^+]}{dt} = 0 = k_1[\text{N}^+][\text{H}_2] - k_2[\text{NH}^+][\text{H}_2]$
- $\frac{d[\text{NH}_2^+]}{dt} = 0 = k_2[\text{NH}^+][\text{H}_2] - k_3[\text{NH}_2^+][\text{H}_2]$

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

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

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

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

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

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

□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