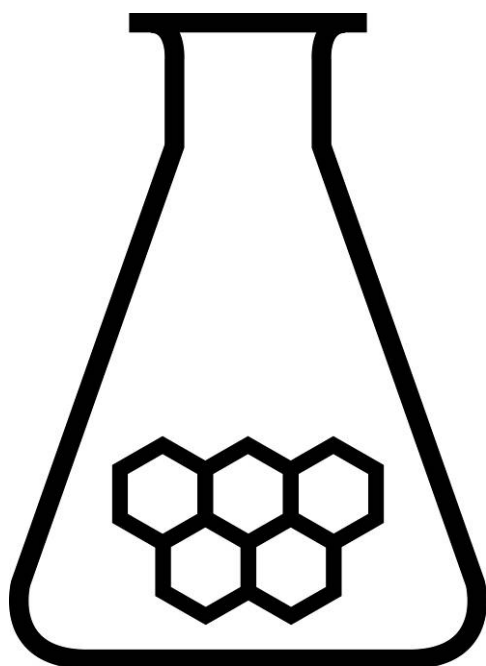


NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

ANTWOORDMODEL VOORRONDE 2

(de week van)
woensdag 8 april 2009



SCHEIKUNDE OLYMPIADE



UNIVERSITY OF
CAMBRIDGE

800 Years 1209 - 2009

- Deze voorronde bestaat uit 30 meerkeuzevragen verdeeld over 8 onderwerpen en 4 open vragen met in totaal 23 deelvragen
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 111 punten (geen bonuspunten)
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert
- Bij de correctie van het werk moet bijgaand antwoordmodel worden gebruikt. Daarnaast gelden de algemene regels, zoals die bij de correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt.

Opgave 1 Meerkeuzevragen

(totaal 45 punten)

Per juist antwoord: 1½ punt

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

Faseverandering

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

Zuur-base

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

Rekenwerk

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

Fysische chemie: thermo

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

Fysische chemie: kinetiek

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

		Evenwicht
18	D	$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \left(\frac{3,50}{0,25}\right)^2 = 1,0 \cdot 10^2$
19	D	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	A	pH = 8,67 \Rightarrow pOH = 5,33; $K_s = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = \frac{1}{2} \times (4,667 \cdot 10^{-6})^3 = 5,1 \cdot 10^{-17}$

		Elektronen
21	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	Co^{2+} : ([Ar], $3d^7$); het d -niveau is 5-voudig ontaard $\Rightarrow 3$
23	D	In een diamagnetisch deeltje zijn alle elektronen gepaard; NO en N_2^+ hebben een oneven aantal elektronen en O_2 is een diradicaal $\Rightarrow O_2^{2-}$ is diamagnetisch
24	C	drie: $2 \times C=O$ en $1 \times C=C$ (het heeft $\frac{10-4}{2} = 3$ DBE (dubbele binding equivalenten))

		Structuur en eigenschappen
25	C	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	D	De middelste I van I_3^- 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	A	In NO^+ is er een 3-voudige band \Rightarrow kortste bindingsafstand
28	B	centrale P bij PCl_5 heeft 5 BP en geen NBP, dus TBP; bij PCl_4^+ heeft 4 BP en geen NBP, dus tetragonaal; bij PCl_6^- heeft 6 BP en geen NBP, dus octaëdrisch
29	A	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	C	het monomeer is in beide gevallen D-glucose (de α - en de β -vorm kunnen in elkaar overgaan); het verschil zit vooral in de glycosidische binding

Open opgaven

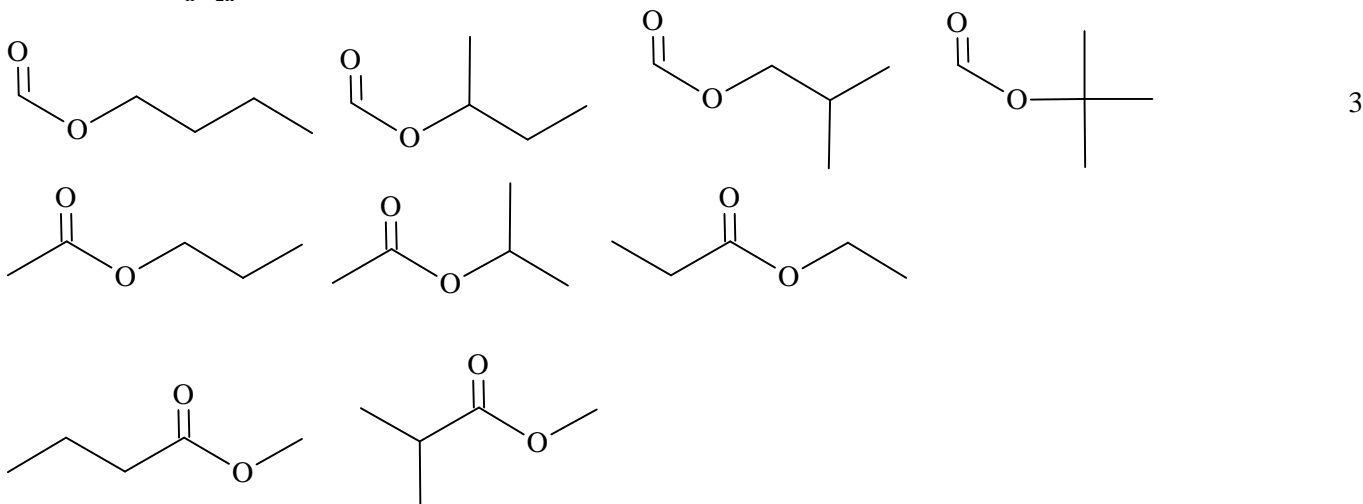
(totaal 66 punten)

■ 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

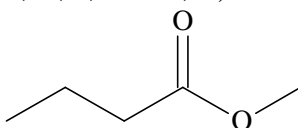
□6 Maximumscore 2

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

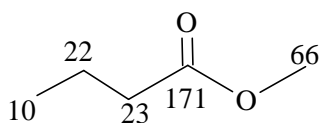
Je kunt een grensstructuur (hyperconjugatie) tekenen waarbij de dubbelgebonden O een enkele binding en een minlading heeft en een α -H niet gebonden is (H^+).

□7 Maximumscore 3

- Piek B (met een kleinere σ -waarde dan piek A, singulet en genormeerde piekoppervlakte van 3)) moet een CH_3 -groep zijn die vast zit aan de alcoholkant van de esterbinding: R_1 is 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

□8 Maximumscore 4



- oxo-koolstof 171 1
- koolstofatomen 23 en 22 1
- α -koolstof 66 1
- ω -koolstof 10 1

■ Opgave 3 Williamsonsynthese

(15 punten)

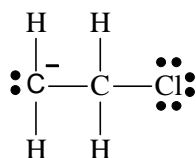
□9 Maximumscore 2



Per juiste formule

1

□10 Maximumscore 2



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

1

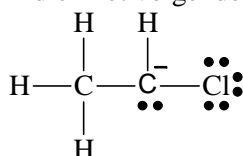
Indien als enige fout het niet-gebonden elektronenpaar bij het C atoom niet is weergegeven

1

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

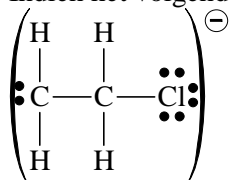
1

Indien het volgende antwoord is gegeven:



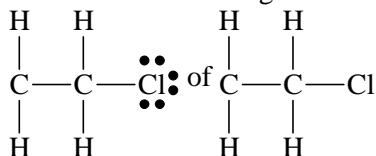
1

Indien het volgende antwoord is gegeven:



1

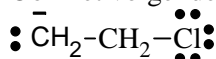
Indien slechts het volgende antwoord is gegeven:



0

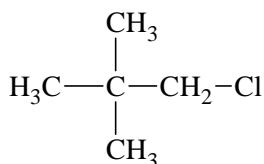
Opmerking

Ook het volgende antwoord mag goed gerekend worden:



□ 11 Maximumscore 2

Een voorbeeld van een juist antwoord is:



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

1

Indien de structuurformule van chloormethaan is gegeven

0

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

0

□ 12 Maximumscore 2

· 1-penteen en 2-penteen

1

· *cis*- en *trans*-

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 2
- conclusie 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*-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 1
- $\Delta_r S^\circ = -187 - 189 + 3 \times 131 + 198 = 215 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 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
- $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$ 1
- 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_4 overblijft, blijft er ook 0,20 vol-% H_2O over. 1
- De overige 99,6% komt overeen met de producten H_2 en CO in de verhouding 3 : 1. 1
- Er is dus 24,9% CO en 74,7% H_2 . 1

$$K_p = \frac{a(\text{H}_2)^3 a(\text{CO})}{a(\text{H}_2\text{O}) a(\text{CH}_4)} = \frac{\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ}\right)^3 \left(\frac{p(\text{CO})}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ}\right) \left(\frac{p(\text{CH}_4)}{p^\circ}\right)} \quad 1$$

$$K_p = \frac{\left(x(\text{H}_2) \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^3 \left(x(\text{CO}) \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)}{\left(x(\text{H}_2\text{O}) \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right) \left(x(\text{CH}_4) \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)} = \frac{x(\text{H}_2)^3 x(\text{CO})}{x(\text{H}_2\text{O}) x(\text{CH}_4)} \times \left(\frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^2 \quad 1$$

$$K_p = \frac{0,747^3 \times 0,294}{(2,0 \cdot 10^{-3})^2} \times \left(\frac{1,013}{1,000}\right)^2 = 3,2 \cdot 10^4 \quad 1$$

□19 Maximumscore 2

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

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

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

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

■ Opgave 5 Interstellaire chemie (13 punten)

□20 Maximumscore 5

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

- $\frac{d[\text{NH}^+]}{dt} = 0 = k_1[\text{N}^+][\text{H}_2] - k_2[\text{NH}^+][\text{H}_2]$ 1
- $\frac{d[\text{NH}_2^+]}{dt} = 0 = k_2[\text{NH}^+][\text{H}_2] - k_3[\text{NH}_2^+][\text{H}_2]$ 1
- $\frac{d[\text{NH}_3^+]}{dt} = 0 = k_3[\text{NH}_2^+][\text{H}_2] - k_4[\text{NH}_3^+][\text{H}_2]$ 1
- $\frac{d[\text{NH}_4^+]}{dt} = 0 = k_4[\text{NH}_3^+][\text{H}_2] - k_5[\text{NH}_4^+][\text{e}^-] - k_6[\text{NH}_4^+][\text{e}^-]$ 1
- $[\text{NH}^+] = \frac{k_1[\text{N}^+]}{k_2}$ 1
- $[\text{NH}_2^+] = \frac{k_2[\text{NH}^+]}{k_3} = \frac{k_2 k_1}{k_3 k_2} [\text{N}^+] = \frac{k_1}{k_3} [\text{N}^+]$ 1
- $[\text{NH}_3^+] = \frac{k_3[\text{NH}_2^+]}{k_4} = \frac{k_1}{k_4} [\text{N}^+]$ 1
- $[\text{NH}_4^+] = \frac{k_4[\text{NH}_3^+][\text{H}_2]}{(k_5+k_6)[\text{e}^-]} = \frac{k_1[\text{N}^+][\text{H}_2]}{(k_5+k_6)[\text{e}^-]}$ 1

□21 Maximumscore 3

- $\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_5 [\text{NH}_4^+][\text{e}^-] =$ 1
- $\frac{k_1 k_5 [\text{N}^+][\text{H}_2]}{(k_5+k_6)} =$ 1
- $k_2 e [\text{N}^+][\text{H}_2]$; hierin is $k_2 e = \frac{k_1 k_5}{k_5+k_6}$ 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