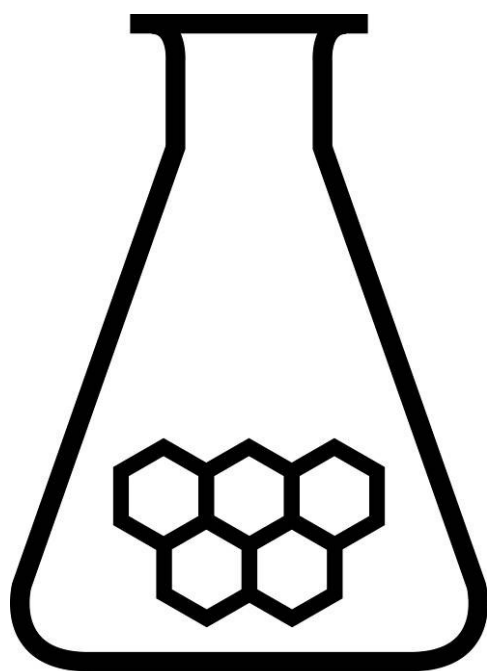


NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

OPGAVEN VOORRONDE 2

(de week van)
woensdag 20 april 2005



SCHEIKUNDE OLYMPIADE

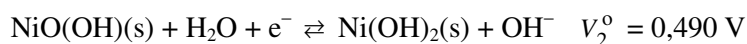
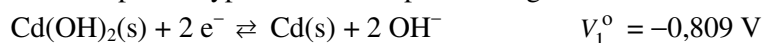
- Deze voorronde bestaat uit 25 vragen verdeeld over 6 opgaven
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 punten
- De voorronde duurt maximaal 3 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5^e druk (of 4^e druk)
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert

Opgave 1 Oplaadbare batterij

totaal 12 punten

NiCad's, nikkel-cadmiumbatterijen worden heel veel gebruikt in draagbare apparaten, zoals snoerloze krachtbronnen, mobiele telefoons, camcorders, laptops, etc. NiCad's zijn economisch in het gebruik, hebben een hoge levensduur en kunnen goed tegen lage en hoge temperatuur. Ze vragen geen onderhoud en kunnen tot 2000× herladen worden.

In een bepaalde type NiCad verlopen de volgende halfreacties:



Hierin zijn V_1° en V_2° de standaardelektrodepotentialen bij 25 °C.

- 1 Geef de nernstvergelijking voor respectievelijk de halfreactie aan de pluspool en voor de halfreactie aan de minpool. Geef duidelijk aan welke vergelijking bij welke pool hoort. 4
- 2 Geef de reactievergelijking (met toestandsaanduidingen) van de reactie die optreedt tijdens het ontladen van de cel. 2
- 3 Leid met behulp van de nernstvergelijkingen voor beide halfreacties het verband af tussen de bronspanning en de concentraties van de betrokken deeltjes. Hoe groot is de bronspanning V_{bron} van de cel bij 25 °C? 2
- 4 Bereken hoeveel g Cd een batterij met een capaciteit van 700 mAh minstens bevat. 4

Opgave 2 Koolstofdatering

totaal 14 punten

^{14}C is een radioactief isotoop van koolstof. Het is een β -straler met een halveringstijd van 5730 jaar. Het komt in de natuur voor omdat het in de atmosfeer voortdurend gevormd wordt door reactie van stikstofatomen met neutronen uit kosmische straling.

De vormingssnelheid is gedurende duizenden jaren constant gebleven en gelijk aan de vervalsnelheid; de hoeveelheid ^{14}C in de atmosfeer heeft dus een steady state bereikt. Zo bevat de atmosfeer behalve de stabiele isotopen ^{12}C en ^{13}C ook het niet-stabiele isotoop ^{14}C en ook deze isotoop neemt deel aan alle chemische reacties met koolstof. Het vormt CO_2 met zuurstof en komt via de fotosynthese in alle levende systemen met een constante isotoopverhouding $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, waardoor de organische moleculen een label krijgen.

Dit feit wordt gebruikt bij de datering van monsters met een biologische herkomst (bijv. zijde, haar, etc.) waarvan de monsternamen heeft plaatsgevonden na de dood van het organisme (bijv. in een oud graf). De verhouding $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ in deze monsters blijft na hun dood niet constant, maar neemt af met de tijd, omdat het aanwezige ^{14}C voortdurend vervalft.

De specifieke radioactiviteit van ^{14}C in levende systemen is 0,277 becquerel per gram totaal koolstof (1 Bq = 1 dps (desintegratie per seconde)).

- 5 Bereken de ouderdom van een monster met een ^{14}C -gehalte dat 17% is van dat van een eigentijds monster. 4
- 6 Geef de vergelijking van de kernreactie die optreedt bij het verval van ^{14}C . 2

Wanneer in een organisch molecuul (bijvoorbeeld een DNA-molecuul of een eiwitmolecuul) een ^{14}C -atoom vervalft, heeft dat grote gevolgen voor het desbetreffende molecuul.

- 7 Geef twee veranderingen die in het molecuul in eerste instantie plaatsvinden, wanneer daarin een ^{14}C -atoom vervalft. 2
- 8 Bereken de radioactiviteit in Bq ten gevolge van ^{14}C in een menselijk lichaam van 75 kg en het aantal mol ^{14}C -atomen, als gegeven is dat de totale hoeveelheid koolstof 18,5% is. 2+4

Opgave 3 Extractie beter met kleine beetjes

totaal 15 punten

Extractie is een van de meest gebruikte scheidingmethoden. Extractie is gebaseerd op de verdelingsevenwichten van een stof tussen twee niet-mengbare vloeistoffen met een groot dichtheidsverschil zodat ze gemakkelijk ontmengen na schudden.

Veel voorkomend is de extractie van een oplossing in water met een organische oplosmiddel. Hierna zitten de eventueel aanwezige organische en anorganische ionen en de polaire organische verbindingen voornamelijk in de waterfase en de apolaire organische verbindingen komen terecht in de organische fase. Als een stof S (solute, opgeloste stof) verdeeld wordt over oplosmiddelen 1 en 2, stelt er zich een evenwicht in:



Voor een gegeven systeem van oplosmiddelen en opgeloste stoffen S hangt K_D vrijwel alleen af van de temperatuur.

Extracties voert men gewoonlijk uit met een scheidrecter (zie fig.). Als er dissociatie, dimerisatie, complexering van de opgeloste stof plaatsvindt, dan wordt de verdelingsverhouding D gebruikt, gegeven door:

$$D = \frac{(C_s)_2}{(C_s)_1} \quad \text{Vergelijking 1}$$

Hierin zijn $(C_s)_1$ en $(C_s)_2$ de analytische concentraties van S (in g L^{-1}) in de oplosmiddelen 1 en 2 (i.p.v. evenwichtsconcentraties van de gegeven deeltjes).

Als een van de oplosmiddelen water is, zet men volgens afspraak in vergelijking 1 de concentratie in de waterlaag in de teller en die in de organische laag in de noemer. D is een conditionele constante afhankelijk van verscheidene experimentele parameters zoals de concentratie van S en die van andere deeltjes die betrokken zijn bij de evenwichten van S in beide oplosmiddelen.

In V_1 mL oplosmiddel 1 is in het begin W_0 g S aanwezig. Deze oplossing wordt achtereenvolgens met gelijke fracties V_2 mL oplosmiddel 2 geëxtraheerd. Na n extracties blijft in oplosmiddel 1 een hoeveelheid W_n g S achter:

$$W_n = \left(\frac{V_1}{DV_2 + V_1} \right)^n W_0 \quad \text{Vergelijking 2}$$

- 9 Bewijs vergelijking 2.

5

Vergelijking 2 kan worden omgevormd tot:

$$f_n = \frac{W_n}{W_0} = \left(\frac{V_1}{DV_2 + V_1} \right)^n \quad \text{Vergelijking 3}$$

Hierin is f_n de fractie van S die achterblijft in oplosmiddel 1 na n extracties.

Men kan uit vergelijking 2 en 3 afleiden dat het efficiënter is verschillende malen te extraheren met kleinere afzonderlijke volumes dan met het gehele volume extractiemiddel ineens.

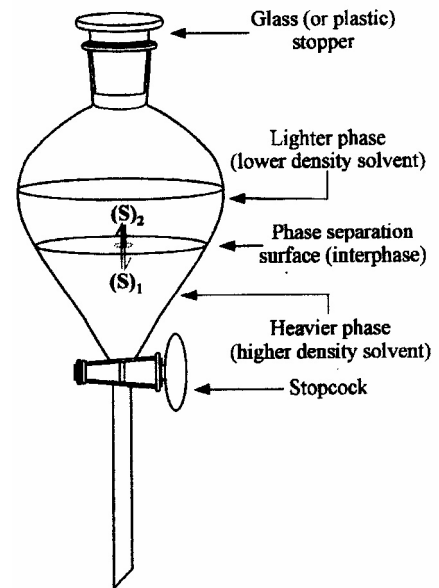
Stof S wordt verdeeld tussen chloroform en water met een verdelingsverhouding $D = 3,2$.

- 10 Bereken het percentage S dat uiteindelijk in beide gevallen geëxtraheerd is, als 50 cm^3 van een oplossing van S in water geëxtraheerd wordt met a) een 100 cm^3 portie, en b) vier 25 cm^3 porties chloroform.

2×3

- 11 Bereken hoeveel extracties minimaal vereist zijn om tenminste 99% van stof X uit 100 cm^3 van een oplossing in water met $0,500 \text{ g X}$ te extraheren, als elke extractie gedaan wordt met $25,0 \text{ cm}^3$ hexaan en de verdelingsconstante $12,2$ is?

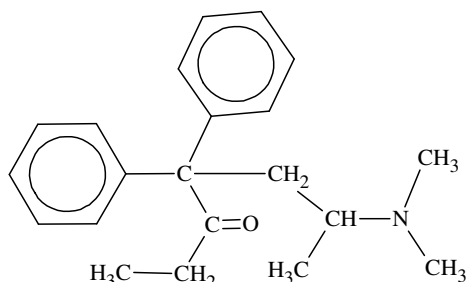
4



Opgave 4 Afkicken

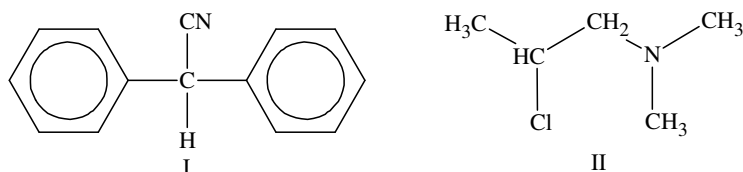
totaal 15 punten

In de strijd tegen het heroïnegebruik gaat men soms over tot gratis verstrekking van het vervangingsmiddel methadon:



Deze stof zou veel minder –en mogelijk zelfs in het geheel niet– verslavend zijn. Door verlaging van de dagelijkse dosis zou het bovendien mogelijk zijn zonder ernstige ontwenningsverschijnselen af te kicken.

Bij de bereiding van methadon gaat men uit van 2,2–difenylethaannitril (verbinding I) en 2–chloropropaan-1-*N,N*-dimethylamine (verbinding II).

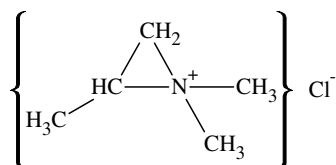


In de eerste stap van de synthese splitst verbinding I onder invloed van de zeer sterke base natriumamide een proton af.

- 12 Geef de elektronenformule (lewisformule) van het product van deze protonafplitsing met de lading (omcirkeld) op de juiste plaats.

3

Men veronderstelt dat onder de reactieomstandigheden verbinding II tenminste gedeeltelijk aanwezig is in de vorm:

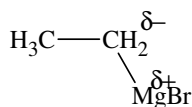


De in dit tussenproduct aanwezige koolstof-stikstofring is niet erg stabiel zijn en kan, na openspringen van een koolstof–stikstofbinding van de ring, een reactie aan gaan met het uit verbinding I verkregen product. Hierbij ontstaan twee isomere producten met verschillende structuurformules.

- 13 Geef de structuurformules van deze twee producten.

4

Eén van de twee ontstane stoffen laat men verder reageren met $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$, een nogal polaire verbinding:



Deze stof addeert aan de eveneens polaire $-\delta^+\text{C}\equiv\text{N}^{\delta-}$ -groep. Reactie van het dan ontstane product met verdund zuur levert methadon.

- 14 Geef de reactievergelijking van de voorlaatste (additie-)stap in structuurformules.
- 15 Leg aan de hand van de structuurformule van methadon uit, dat men op deze wijze een product bereidt dat slechts voor 50% biochemisch actief is.

4

4

Opgave 5 Listig met intensiteit

totaal 22 punten

Bij massaspectrometrie wordt het te onderzoeken molecuul in hoogvacuüm gebombardeerd met energetische elektronen. Hierbij wordt een bundel fragmentionen gevormd. De fragmentionen worden dan gescheiden met elektrische en/of magnetische velden. De scheiding hangt af van de massaladingverhouding (m/z) van elk fragmention. Meestal zijn de fragmentionen enkelvoudig geladen en worden de ionen alleen naar massa gescheiden.

Hoe kleiner deze massaverschillen zijn, hoe groter de resolutie van een massaspectrometer moet zijn en hoe duurder het apparaat. Deze resolutie is gedefinieerd als:

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

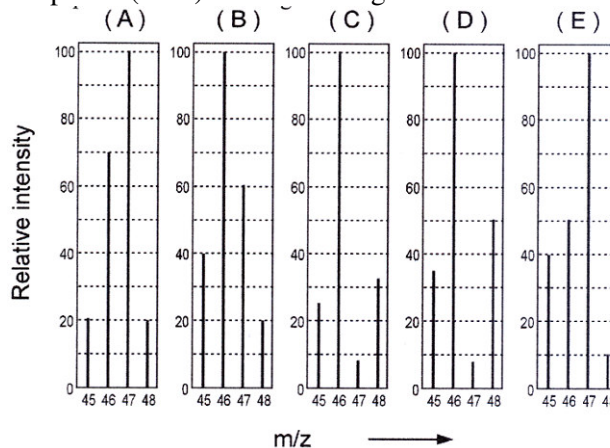
Hierin is Δm het massaverschil tussen twee naast elkaar gelegen pieken en m is de nominale massa (op gehele getallen afgeronde massa) van de eerste piek.

Als je bijvoorbeeld onderscheid wilt maken tussen de ionen $C_2H_4^+$ en CH_2N^+ die dezelfde nominale massa ($m = 28$) hebben, maar verschillende exacte massa's (28,0313 en 28,0187), heb je een apparaat nodig met een resolutie R van tenminste $\frac{28}{28,0313 - 28,0187} = 2,2 \cdot 10^3$.

Minder kostbare lage-resolutiemassaspectrometers ($R \approx 300-1000$) kunnen uitstekend eenvoudige ionen (met betrekkelijk lage massa) van verschillende nominale massa onderscheiden, bijvoorbeeld het fragmention $SiCl_2^+$. Silicium komt in de natuur voor in drie stabiele isotopen ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si en chloor twee ^{35}Cl en ^{37}Cl .

- 16 Uit hoeveel lijnen bestaat het fragmention $SiCl_2^+$? Motiveer je antwoord. 6

Het natuurlijk voorkomen van boor: ^{10}B 19,9%, ^{11}B 80,1% en van chloor: ^{35}Cl 75,77%, ^{37}Cl 24,23%. Een van de volgende massaspectra (A–E) betreft het fragmention BCl^+



- 17 Leg uit welk massaspectrum A–E hoort bij het fragmention BCl^+ . 6

Voorkomen (in de natuur)

atoom	isotoop	%voorkomen	isotoop	%voorkomen	isotoop	%voorkomen
H	1H	99,985	2H	0,015		
C	^{12}C	98,89	^{13}C	1,11		
N	^{14}N	99,634	^{15}N	0,366		
O	^{16}O	99,762	^{17}O	0,038	^{18}O	0,20

Alle volgende fragmentionen a) N_2^+ , b) CO^+ c) CH_2N^+ d) $C_2H_4^+$ hebben een nominale massa $M = 28$ en ze kunnen niet onderscheiden worden met een lage-resolutiemassaspectrometer. Maar met behulp van de relatieve intensiteit van de $M + 1$ piek, kunnen ze toch met zo'n lage-resolutiemassaspectrometer geïdentificeerd worden.

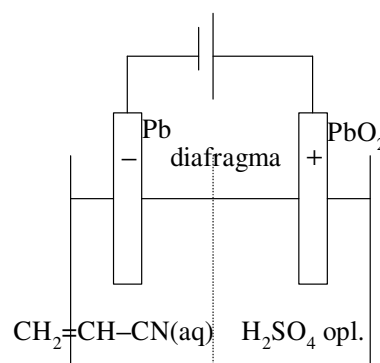
- 18 Bereken m.b.v. Binastabel 99 (104) welke resolutie een massaspectrum minimaal moet hebben om onderscheid te maken tussen de twee fragmentionen N_2^+ en CO^+ . 4

- 19 Bereken de relatieve intensiteiten van de $M + 1$ piek van de fragmentionen N_2^+ en CO^+ . 6

Opgave 6 Nylon

totaal 22 punten

Men kan in de organische chemie met behulp van elektrolyse verbindingen maken. Een voorbeeld daarvan is de synthese van 1,6-hexaandiamine uit propeenitril (acrylonitril), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$. Daarvoor wordt een elektrolysecel gebruikt met een diafragma (scheidingswand) dat doorlaatbaar is voor H^+ -ionen. De cel is hiernaast schematisch weergegeven.



- 20 Geef de vergelijking van de halfreactie die aan de pluspool optreedt. 2

Aan de minpool reageert een molecuul acrylonitril door opname van een elektron tot een zogenaamd anionradicaal. Een anionradicaal is een negatief geladen deeltje met een ongepaard elektron. Negatieve lading en ongepaard elektron zitten niet op dezelfde plaats. In theorie kunnen er 2 verschillende anionradicalen gevormd worden, die elk door 3 grensstructuren (mesomere structuren –hiervan spreekt men als van één deeltje verschillende elektronenformules getekend kunnen worden) kunnen worden weergegeven.

- 21 Geef van elk van beide anionradicalen tenminste 2 grensstructuren. Geef hierin alle bindende en niet-bindende elektronenparen weer, evenals het ongepaarde elektron en de plaats van de negatieve lading (omcirkeld). (Zo'n structuurformule heet een elektronenformule.) 6

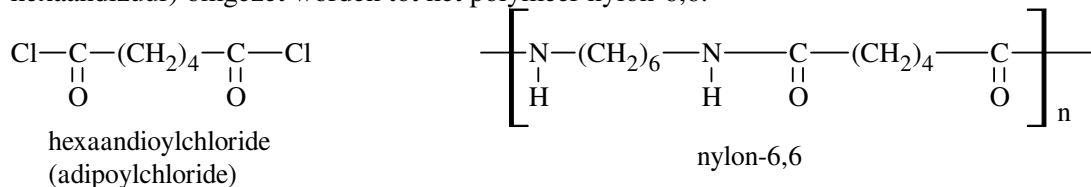
Als 2 anionradicalen na opname van een proton combineren, wordt tenslotte hexaandinitril, $\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$, gevormd.

- 22 Geef deze vorming van hexaandinitril uit één van de getekende grensstructuren (zie □21) weer in reactievergelijkingen met elektronenformules. 4

Het hexaandinitril wordt vervolgens omgezet in 1,6-hexaandiamine.

- 23 Geef voor deze omzetting de reactievergelijking (organische stoffen in structuurformule). 4

1,6-hexaandiamine kan m.b.v. hexaandioylchloride (adipoylchloride = het zuurchloride van hexaandizuur) omgezet worden tot het polymeer nylon-6,6.



- 24 Geef de naam van de karakteristieke groep in het polymeer nylon-6,6. 2

De snelheid waarmee nylon-6,6 gevormd wordt hangt uitsluitend af van de concentratie van het hexaandioylchloride.

- 25 Geef onder meer met behulp van dit gegeven het mechanisme van de vorming van nylon-6,6 in deelstappen. (Verlenging van de polymeerketen met één schakel is voldoende.) 4