

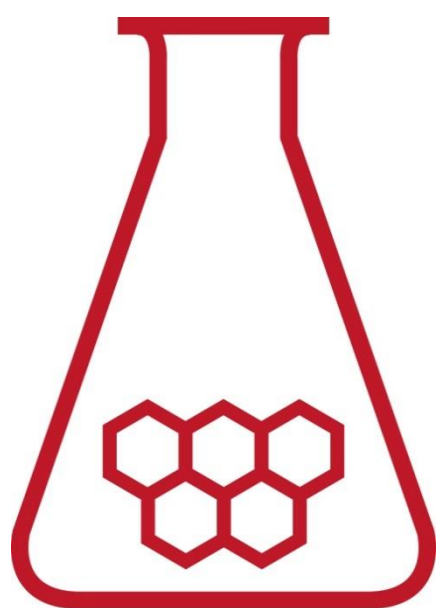
45^e Nationale Scheikundeolympiade

Universiteit Maastricht

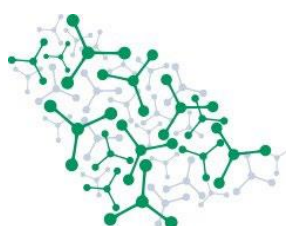
THEORIETOETS

opgavenboekje

woensdag 5 juni 2024



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**



56th IChO International
Chemistry Olympiad
Saudi Arabia 2024



Maastricht University

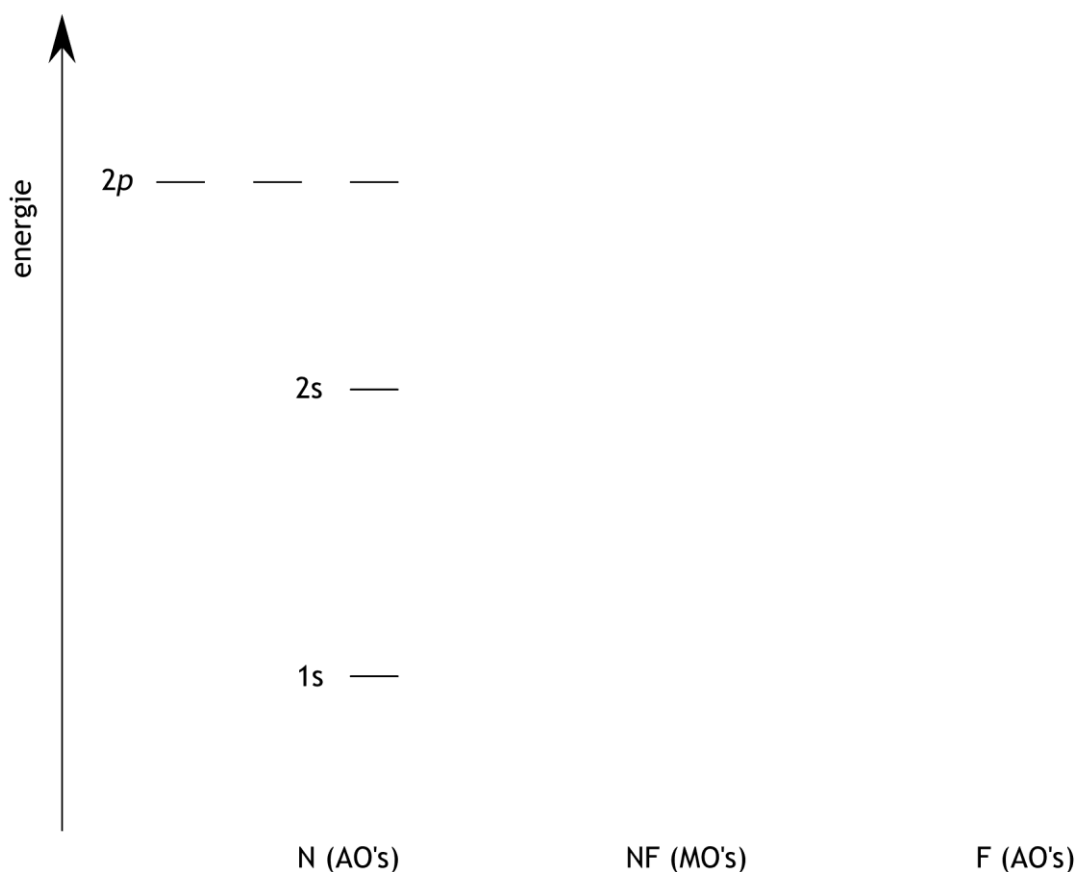
- Deze toets bestaat uit 7 opgaven met 32 open vragen, een informatieblad en een uitwerkbijlage.
- Gebruik voor elke opgave een apart antwoordblad, voorzien van je naam. Houd aan alle zijden 2 cm als marge aan.
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 120 punten.
- De toets duurt maximaal 4 klokuren.
- Benodigde hulpmiddelen: (grafisch) rekenapparaat en Binas 6^e of 7^e druk of ScienceData 1^e druk.
- Bij elke vraag is het aantal punten vermeld dat een juist antwoord op die vraag oplevert.
- Tenzij anders is vermeld, is er sprake van standaardomstandigheden: $T = 298 \text{ K}$ en $p = p_0$.

Opgave 1 NF

12 punten

Stikstofmonofluoride, NF, is een metastabiele verbinding die is aangetoond tijdens laseronderzoek.

Hieronder en op de uitwerkbijlage is de aanzet voor een MO schema van stikstofmonofluoride weergegeven. De 1s, 2s en 2p niveaus van het stikstofatoom zijn hierin al getekend.



- 1 Teken in het schema op de uitwerkbijlage:
- de 1s, 2s en 2p niveaus van het fluoratoom;
 - de moleculaire orbitalen van het stikstofmonofluoridemolecuul met de gebruikelijke aanduidingen voor 'bindend' en 'anti-bindend';
 - de opvulling met elektronen van de atomaire en moleculaire orbitalen volgens het Aufbau-principe.
- 2 Bereken het bindingsgetal (bindingsorde, BO) van het stikstofmonofluoridemolecuul.
- 3 Geef de lewisstructuur van het stikstofmonofluoridemolecuul.

7

2

3

Opgave 2 Distikstofpenta-oxide

19 punten

Van de elementen stikstof en zuurstof bestaan onderling diverse verbindingen. Eén daarvan is distikstofpenta-oxide, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$.

- 4 Geef het N_2O_5 molecuul weer in een lewisstructuur. Zet eventuele formele ladingen op de juiste posities.

Aanwijzing: elk N atoom is gebonden aan drie O atomen en er komt geen cyclisch structuuronderdeel voor.

3

- 5 Leg uit of er een situatie mogelijk is dat alle zeven atomen van het N_2O_5 molecuul in één vlak liggen.

3

Hieronder zijn drie reacties weergegeven waarbij stikstofoxiden zijn betrokken, met de bijbehorende standaardreactie-enthalpieën.



- 6 Bereken de standaardvormingsenthalpie $\Delta_f H^0$ van N_2O_5 in kJ mol^{-1} . Gebruik hierbij uitsluitend de bovenstaande standaardreactie-enthalpieën.

3

Distikstofpenta-oxide kan deel uitmaken van het volgende evenwicht:



De reactie-enthalpie van dit evenwicht bedraagt $+94,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ bij $T = 600 \text{ K}$ en $p = p_0$. In de onderstaande tabel zijn de entropieën gegeven.

	$S \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$ bij $T = 600 \text{ K}$ en $p = p_0$
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	426
$\text{NO}_2(\text{g})$	269
$\text{NO}_3(\text{g})$	293

- 7 Bereken de evenwichtsconstante K_p bij $T = 600 \text{ K}$ en $p = p_0$ van het bovenstaande evenwicht.

5

Een evenwichtsmengsel van $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$, $\text{NO}_2(\text{g})$ en $\text{NO}_3(\text{g})$, dat ontstaan is uit $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$, heeft een totale druk van $0,10 \text{ bar}$ bij 600 K .

- 8 Bereken hoeveel mol N_2O_5 per oorspronkelijk mol N_2O_5 is ontleed tot NO_2 en NO_3 . Wanneer je K_p niet hebt kunnen berekenen in vraag 7, gebruik dan voor K_p de waarde $0,060$. Dit is niet de juiste waarde.

5

■ Opgave 3 Chroom

21 punten

Het metaal chroom kan worden verkregen door middel van elektrolyse van een oplossing die chroomzuur heet. Deze oplossing wordt verkregen uit het chroomerts chromiet. De formule van chromiet kan als $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ worden weergegeven.

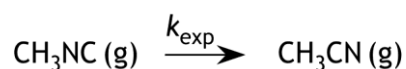
Om chroomzuur uit chromiet te verkrijgen, wordt het chromiet eerst met natriumcarbonaat verhit, in aanwezigheid van lucht. Daarbij ontstaan natriumchromaat (Na_2CrO_4), ijzer(III)oxide en koolstofdioxide.

- 9 Geef de vergelijking van deze omzetting. 4
- Uit het ontstane vaste mengsel van natriumchromaat en ijzer(III)oxide wordt vervolgens vast natriumchromaat geïsoleerd.
- 10 Beschrijf hoe je uit het ontstane vaste mengsel van natriumchromaat en ijzer(III)oxide het natriumchromaat in vaste vorm kunt verkrijgen. 3
- Het chroomzuur ontstaat door aan het natriumchromaat een oplossing van zwavelzuur toe te voegen. In de ontstane oplossing is alle chromaat omgezet tot dichromaat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).
- 11 Geef de reactievergelijking van de omzetting van chromaat tot dichromaat. 3
- Bij de elektrolyse van chroomzuur ontstaat het chroom aan de negatieve elektrode. Het blijkt dat bij zo'n elektrolyse niet alle dichromaat wordt omgezet tot metallisch chroom. Een klein percentage wordt omgezet tot Cr^{3+} .
Bij de uitvoering van zo'n elektrolyse werd 95,0% van het $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ omgezet tot Cr en 5,0% tot Cr^{3+} .
- 12 Bereken welk percentage van de elektronenstroom die bij de negatieve elektrode door $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ werd opgenomen, werd benut om het $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ rechtstreeks om te zetten tot Cr. 4
- De eenheidscel van het kristalrooster van metallisch chroom is een lichaamsgecentreerde kubus (bcc).
- 13 Laat dat zien door middel van een berekening met gegevens uit het tabellenboek. 7

Opgave 4 Methylisocyanide

15 punten

De stof methylisocyanide kan via een isomerisatiereactie omgezet worden tot acetonitril volgens:

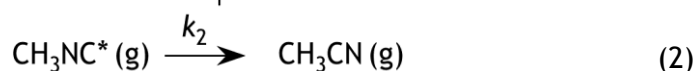
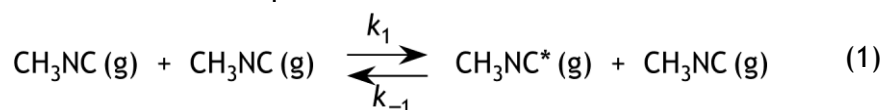


Uit experimenten blijkt dat deze reactie een eerste orde reactie is bij hoge druk en een tweede orde reactie bij lage druk.

Het mechanisme van deze isomerisatiereactie bestaat uit twee stappen.

In een eerste stap wordt een molecuul methylisocyanide geactiveerd tot CH_3NC^* door botsing met een ander methylisocyanidemolecuul. Met dit geactiveerde molecuul kan het volgende gebeuren:

1. het wordt, door botsing met een ongeactiveerd methylisocyanidemolecuul, weer omgezet tot het oorspronkelijke methylisocyanidemolecuul;
2. het reageert in een tweede stap tot een molecuul van de isomeer acetonitril.



Met behulp van de 'steady-state' benadering is af te leiden dat de snelheidsvergelijking van het ontstaan van acetonitril volgens dit mechanisme gelijk is aan:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CN}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{CH}_3\text{NC}]^2}{k_{-1} [\text{CH}_3\text{NC}] + k_2}$$

- 14 Geef deze afleiding. 7
- 15 Leid met behulp van de snelheidsvergelijking boven vraag 14 de uitdrukking voor k_{exp} af. 2

Met behulp van bovenstaande snelheidsvergelijking kan afgeleid worden dat de omzetting van methylisocyanide tot acetonitril een eerste orde reactie is bij hoge druk en een tweede orde reactie is bij lage druk.

Dit komt doordat bij hoge druk $s_{-1} \gg s_2$ en bij lage druk $s_{-1} \ll s_2$.

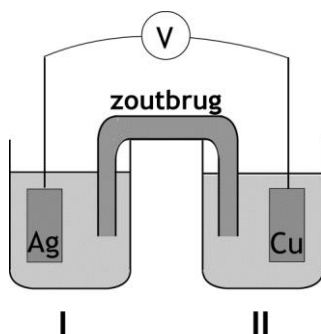
Hierin is s_{-1} de snelheid van de reactie naar links in evenwicht (1) en s_2 de snelheid van reactie (2).

- 16 Leg uit dat bij hoge druk $s_{-1} \gg s_2$ en bij lage druk $s_{-1} \ll s_2$. 2
- 17 Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit dat de omzetting van methylisocyanide tot acetonitril een eerste orde reactie is bij hoge druk en een tweede orde reactie is bij lage druk. 4

■ Opgave 5 Elektrochemische cel

15 punten

We bouwen de volgende elektrochemische cel bij 298 K:



Deze cel bestaat uit:

- halfcel I met een zilverplaatje van 15,00 g in 1,00 L 0,150 M AgNO_3 oplossing;
- halfcel II met een koperplaatje van 30,00 g in 1,00 L 0,300 M CuSO_4 oplossing.

- 18 Bereken de bronspanning van deze cel. 3

We laten de cel een stroom leveren van 0,200 A totdat de massa van de zilverelektrode gelijk is aan de massa van de koperelektrode.

- 19 Bereken hoeveel seconden de cel deze stroom levert totdat dat punt is bereikt. 6

Men voert met de oorspronkelijke elektrochemische cel de volgende handelingen uit:

1. Toevoegen van een natriumcarbonaatoplossing aan halfcel I.
2. Toevoegen van een natriumcarbonaatoplossing aan halfcel II.
3. Toevoegen van een natriumchloride-oplossing aan halfcel II.

- 20 Leg voor elk van deze handelingen uit of daarmee de bronspanning wordt verlaagd, of verhoogd of dat die handeling geen effect heeft op de bronspanning. 6

Opgave 6 Barbituurzuur

13 punten

Barbituurzuur is een éénwaardig, zwak zuur dat in deze opgave wordt aangegeven als HZ. Men heeft de waarde van K_z van HZ bij 298 K spectrofotometrisch bepaald.

Daarbij is gebruik gemaakt van het feit dat zowel HZ als Z^- ultraviolet licht absorbeert.

Ter bepaling van de waarde van K_z van HZ heeft men drie bufferoplossingen gemaakt met respectievelijk de pH waarden 2,00 en 3,60 en 7,20.

Aan gelijke hoeveelheden van deze drie bufferoplossingen heeft men gelijke hoeveelheden van een zeer verdunde HZ oplossing toegevoegd.

Men mag aannemen dat:

- in de oplossing met pH = 7,20 alle HZ is omgezet tot Z^- ;
- in de oplossing met pH = 3,60 een deel van het HZ is omgezet tot Z^- ;
- in de oplossing met pH = 2,00 niets van het HZ in ionen is gesplitst.

Van de drie aldus verkregen oplossingen zijn (bij 298 K) de extincties E gemeten met ultraviolet licht van verschillende golflengtes tussen 200 en 280 nm.

Bij de metingen heeft men steeds dezelfde cuvet gebruikt.

In het diagram op het informatieblad zijn de resultaten van de metingen aan de drie oplossingen weergegeven. Hierbij heeft men, gebruik makend van de wet van Lambert-Beer, de gemeten extincties omgerekend naar de extincties die zouden gelden als in elk van de drie oplossingen de (totale) concentratie van HZ en/of Z^- $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ zou zijn.

De extincties in het diagram gelden dus voor het geval:

- $[Z^-]$ in de oplossing met pH = 7,20 gelijk zou zijn aan $1,00 \text{ mol L}^{-1}$;
- $[HZ] + [Z^-]$ in de oplossing met pH = 3,60 (samen) gelijk zou zijn aan $1,00 \text{ mol L}^{-1}$;
- $[HZ]$ in de oplossing met pH = 2,00 gelijk zou zijn aan $1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

Een extinctie die wordt gemeten van een oplossing met pH = 3,60 is de som van de extincties die veroorzaakt worden door Z^- en HZ afzonderlijk. De grafieken behorend bij pH = 7,20 en pH = 2,00 snijden elkaar in punt A (bij de golflengte 221 nm).

De grafiek behorend bij pH = 3,60 is niet volledig weergegeven:

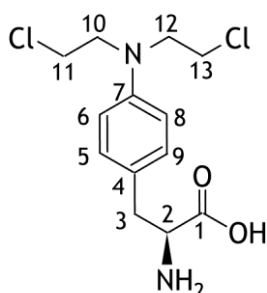
het gedeelte van de grafiek bij golflengtes kleiner dan 235 nm is weggelaten.

- 21 Leg uit of de volledig weergegeven grafiek behorend bij pH = 3,60 ook door punt A gaat. 3
- Men kan met behulp van de drie extincties (uit het diagram) bij een bepaalde golflengte de verhouding tussen $[Z^-]$ en $[HZ]$ in de oplossing met pH = 3,60 berekenen.
- 22 Geef de waarden van de drie extincties in het diagram bij 257 nm (bij pH respectievelijk 2,00 en 3,60 en 7,20). 2
- 23 Bereken, uitgaande van de waarden van de drie extincties, de verhouding $[Z^-] : [HZ]$ in de oplossing met pH = 3,60. 5
- 24 Bereken de waarde van K_z (298 K) van barbituurzuur (HZ). 3
- Als je bij vraag 23 de gevraagde verhouding niet hebt kunnen berekenen, neem dan als antwoord op vraag 23 $[Z^-] : [HZ] = 0,55 : 1,0$. Dit is niet het juiste antwoord op vraag 23.*

Opgave 7 Melfalan

25 punten

Melfalan (zie hieronder) is een middel dat gebruikt wordt bij de behandeling van verschillende soorten kanker.



In bovenstaande structuurformule van Melfalan zijn de koolstofatomen genummerd. Van Melfalan bestaan twee enantiomeren, die beide worden gebruikt. De hierboven weergegeven enantiomeer vertoont de hoogste activiteit.

- 25 Geef het nummer van het sterische centrum van de weergegeven enantiomeer en leg uit wat de absolute configuratie (*R/S*) is van deze enantiomeer.

4

In het ^1H -NMR-spectrum van Melfalan zijn de volgende signalen te zien van protonen die zijn gebonden aan C atomen:

chemical shift (ppm)	multipliciteit	integraal	nummer(s) van C ato(o)m(en)
2,8	doublet	2 H	
3,5	triplet	4 H	
3,6	triplet	1 H	
3,9	triplet	4 H	
6,7	doublet	2 H	
6,8	doublet	2 H	

Op de uitwerkbijlage staat dezelfde tabel.

- 26 Vul op de uitwerkbijlage de nummers van de C atomen in die bij de vermelde signalen horen. Maak hierbij gebruik van gegevens over NMR uit het tabellenboek.

4

Op het informatieblad is de syntheseroute van Melfalan uitgaande van fenylalanine weergegeven.

- 27 Geef de structuurformules van **A** en **B**.

2

In stap 1 wordt het aromatische gedeelte van fenylalaninemoleculen voornamelijk op de *para*-positie genitreerd.

Bij deze nitroering worden ook de *ortho*-posities genitreerd, maar in veel geringere mate dan verwacht mag worden op grond van statistische en elektronische factoren die de regioselectiviteit van deze nitroering controleren.

De *meta*-posities worden nauwelijks genitreerd.

- 28 Waarom worden de *meta*-posities nauwelijks genitreerd? 2
- 29 Waarom worden de *ortho*-posities in veel geringere mate genitreerd dan verwacht mag worden op grond van statistische en elektronische factoren die de regioselectiviteit van deze nitring controleren? 2

De reactie in stap 5 waarbij **D** wordt omgezet tot **E**, is op te vatten als een zuurgekatalyseerde nucleofiele substitutie. Het mechanisme van de reactie van een molecuul **D** met één molecuul epoxyethaan start met de protonering van een molecuul epoxyethaan.

- 30 Geef het mechanisme weer van de reactie van een molecuul **D** met één molecuul epoxyethaan door:
- uit te gaan van onderstaande structuurformules voor **D** respectievelijk epoxyethaan:
- $$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}_1-\text{N} \\ | \\ \text{H} \end{array} \quad \text{en} \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array};$$
- niet-bindende elektronenparen weer te geven;
 - met kromme pijlen (\curvearrowright) aan te geven hoe elektronenparen van plaats veranderen bij het vormen en verbreken van bindingen;
 - formele ladingen te plaatsen op de juiste posities;
 - de structuurformule van het product te tekenen dat bij de reactie van een molecuul **D** met één molecuul epoxyethaan ontstaat. 5

De omzetting die plaatsvindt in stap 4 kan selectief genoemd worden.

- 31 Leg dit uit. 2
- In de syntheseroute is twee keer sprake van het aanbrengen en later weer verwijderen van een beschermende groep.
- 32 Geef voor elke bescherming aan:
- in welke stap de bescherming wordt aangebracht en in welke stap die bescherming wordt verwijderd;
 - de reden waarom de betreffende bescherming nodig is. 4

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

Dr. Chris Bahn

Dr. Burgert Blom

Dr. Hanne Diliën

Dr. Maarten Honing

Dr. Geert Hooyberghs

Dr. Giuditta Perversi

Dr. Erik Steen Redeker

Dr. Veaceslav Vieru

De eindredactie was in handen van:

Drs. Kees Beers, drs. Dick Hennink, ir. Piet Mellema en dr. Pia Scheffer