

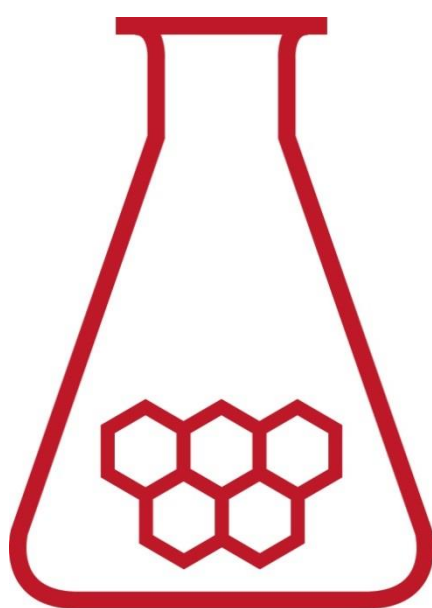
46^e Nationale Scheikundeolympiade

Symeres, Nijmegen

THEORIETOETS

opgavenboekje

woensdag 4 juni 2025



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**



Symeres

Making Molecules Matter. Together.



57th INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
UNITED ARAB EMIRATES 2025

- Deze toets bestaat uit 7 opgaven met 32 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 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 $p = p_0$.

Deze toets is tot stand gekomen dankzij de mede werking van:

Leon van Berkom
Sander Brugman
Sam Ceusters
Roel Dullens
Rutger Folmer
Gydo van der Heijden
Dennis Hetterscheid
Hans Meissner
Jan Sadownik
Jean-Paul Seerden
Martijn Slagt

De eindredactie was in handen van
Kees Beers, Martin Groeneveld, Dick Hennink en Piet Mellema

Het NSO comité
Marijn Jonker en Emiel de Kleijn

■ Opgave 1 Carbidschieten

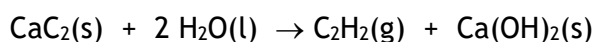
13 punten

In de noordelijke, oostelijke en zuidelijke provincies van Nederland wordt rond oud en nieuw vaak met carbid in melkbussen geschoten. Carbid is de triviale naam van calciumcarbide met de formule CaC_2 . Het negatieve ion in dit zout heeft de formule C_2^{2-} .

Op de uitwerkbijlage die bij deze toets hoort staat een onvolledig MO schema voor de vorming van C_2^{2-} uit ionen C^- ; de $2s$ en $2p$ niveau's van één van de C^- ionen zijn hierin al getekend.

- 1 Teken in het schema op de uitwerkbijlage:
- de $2s$ en $2p$ niveau's van het andere C^- ion;
 - de moleculaire orbitalen van het C_2^{2-} ion met de gebruikelijke aanduidingen voor 'bindend' en 'anti-bindend';
 - vul de atomaire en moleculaire orbitalen op met elektronen volgens het Aufbau-principe.
- 6
- 2 Bereken de bindingsorde van het C_2^{2-} ion.
- 2

Bij het schieten laat men carbid in een melkbus reageren met water, de volgende reactie treedt dan op:



Het ontstane ethyngas wordt aangestoken en ontploft met een luide knal. Het doel is om een zo hard mogelijke knal te produceren. Daarvoor moeten zuurstof en ethyn in de juiste verhouding aanwezig zijn. Om de hardste knal te krijgen, blijkt dat de volumeverhouding ethyn : zuurstof ongeveer gelijk moet zijn aan 1 : 1.

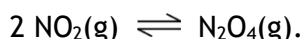
In een handleiding voor carbidschieten wordt aanbevolen om een melkbus van 30 L te gebruiken, daarin een paar brokken, ongeveer 200 g, carbid te doen, 60 mL water toe te voegen en de melkbus af te sluiten met een voetbal. Na ongeveer 45 sec is er voldoende ethyngas gevormd om een mooie knal te produceren, waarbij tevens de voetbal wordt weggeschoten. Vervolgens wordt de melkbus weer afgesloten en na 45 seconden wachten kan het ethyngas opnieuw worden aangestoken. Met 200 g carbid en 60 mL water kun je vijf keer knallen met tussenpozen van 45 seconden, dan is het water op en moet je de melkbus weer vullen met nieuwe carbid en water.

- 3 Ga met behulp van een berekening na of voor iedere knal aan de ideale volumeverhouding ethyn : zuurstof = 1 : 1 wordt voldaan. Gebruik bij je berekening $1,0 \text{ g mL}^{-1}$ voor de dichtheid van water en 21% voor het volumepercentage van zuurstof in lucht.
- Ga er vanuit dat
- voorafgaand aan het aansteken geen gas uit de melkbus ontsnapt;
 - aan het begin van de reactie geldt $T = 273 \text{ K}$ en $p = p_0$;
 - na elke knal de melkbus onmiddellijk weer wordt gevuld met lucht.
- 5

■ Opgave 2 Het NO₂ - N₂O₄ evenwicht

30 punten

Een proefje dat op scholen vaak wordt gebruikt om te demonstreren hoe de ligging van een evenwicht verandert bij temperatuurverandering, is gebaseerd op het dimerisatie-evenwicht



In een NO₂ molecuul is het stikstofatoom aan beide zuurstofatomen gebonden; het molecuul is niet cyclisch.

- 4 Geef een lewisstructuur van NO₂ en leg aan de hand van deze structuur uit waarom NO₂ moleculen gemakkelijk dimeriseren.

5

In het demonstratieproefje worden twee buisjes gevuld met stikstofdioxide en afgesloten. Daarna wordt het ene buisje in koud water ondergedompeld en het andere in warm water. Omdat stikstofdioxide een bruin gas is en distikstoftetraoxide kleurloos is, heeft het gasmengsel in het ene buisje een lichtere kleur dan het gasmengsel in het andere buisje, nadat zich in de buisjes het evenwicht heeft ingesteld.

Het stikstofdioxide maakt de docent vaak door koper te laten reageren met warm geconcentreerd salpeterzuur.

- 5 Bereken hoeveel cm³ stikstofdioxide maximaal kan ontstaan als 100 mg koper bij 80 °C en $p = p_0$ reageert met 10,0 mL geconcentreerd salpeterzuur. Het geconcentreerde salpeterzuur heeft een dichtheid van 1,40 g mL⁻¹ en bevat 65,0 massaprocent HNO₃.

6

Het ontstane stikstofdioxide koelt af tot kamertemperatuur en wordt opgevangen in een reageerbuisje, dat daarna wordt afgesloten.

- 6 Leg uit of je het reageerbuisje bij het opvangen van de stikstofdioxide ondersteboven moet gebruiken, of juist niet of dat het niet uitmaakt.

4

Voor de evenwichtsconstante, K_p , van een gasevenwicht geldt de volgende formule:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}.$$

Bij een bepaalde temperatuur T_1 heeft de K_p van bovenstaand evenwicht een waarde van 12,5.

- 7 Bereken de temperatuur T_1 in K. Ga er vanuit dat gegevens uit je informatieboek die gelden bij 298 K en $p = p_0$ ook onder deze omstandigheden kunnen worden gebruikt.

5

De docent heeft twee reageerbuisjes gevuld met 0,35 mmol zuiver stikstofdioxidegas. Nadat hij de buisjes had afgesloten, was het volume van het gas(mengsel) in elk van de buisjes 10,0 cm³. Eén buisje heeft hij ondergedompeld in koud water zodat de temperatuur 5 °C wordt. Bij deze temperatuur is $K_p = 15,8$.

- 8 Bereken de totale druk in Pa in het buisje als het evenwicht zich heeft ingesteld.

7

Het andere buisje dompelt hij onder in water met een temperatuur van 50 °C.

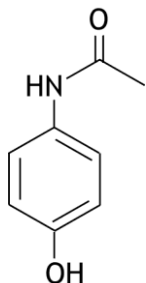
- 9 In welk van de buisjes heeft het gasmengsel de lichtste kleur? Geef een verklaring voor je antwoord.

3

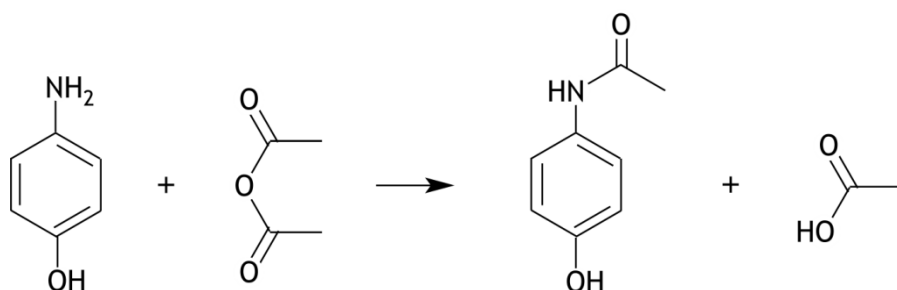
■ Opgave 3 Paracetamol uit lignine

25 punten

Paracetamol is wereldwijd de meest gebruikte pijnstiller. De structuurformule van paracetamol is:



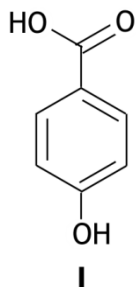
Paracetamol wordt gemaakt door *para*-aminofenol te laten reageren met azijnzuuranhydride:



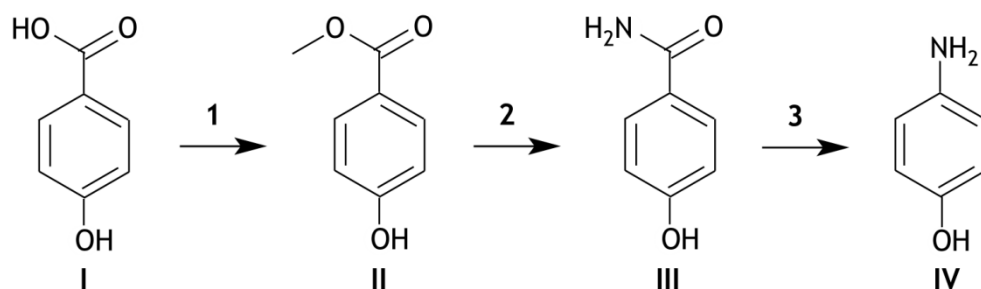
□10 Welk type reactie is dit?

2

Het *para*-aminofenol dat voor de bereiding van paracetamol nodig is, wordt tot nu toe voornamelijk via een aantal stappen uit benzeen verkregen. Het nadeel hiervan is dat benzeen uit aardolie wordt verkregen. Onlangs hebben onderzoekers een nieuwe synthese ontdekt, waarbij een hernieuwbare grondstof wordt gebruikt: lignine. Lignine is een complexe organische verbinding die bijvoorbeeld aan hout zijn stevigheid biedt. Wanneer men lignine met verdund natronloog laat reageren, ontstaat een mengsel van eenvoudige organische verbindingen. Uit dit mengsel kan de stof *para*-hydroxybenzoëzuur (I) worden geïsoleerd. De structuurformule van *para*-hydroxybenzoëzuur is als volgt:



In drie omzettingen kan hieruit *para*-aminofenol (IV) via de verbindingen II en III worden gevormd:



- 11 Geef de structuurformule van de stof die in omzetting 1 met *para*-hydroxybenzoëzuur reageert.

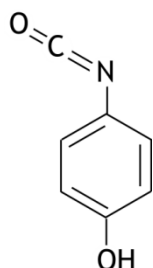
1

Voor de vorming van verbinding III uit II wordt een oplossing van ammoniak gebruikt. Rechtstreekse vorming van III uit I met behulp van een oplossing van ammoniak is niet goed mogelijk omdat een ongewenste nevenreactie zal optreden.

- 12 Welke nevenreactie kan optreden?

2

In omzetting 3 vindt een Hofmann-omlegging plaats. Hierbij wordt een C – C binding in het molecuul vervangen door een C – N binding. De reactie vindt plaats met broom in basisch milieu. Tussentijds wordt het volgende isocyanaat gevormd:



Voor de vorming van het isocyanaat wordt vaak het volgende mechanisme gegeven:

- een OH^- ion bindt een H^+ ion dat gebonden is aan het stikstofatoom;
- vervolgens bindt zich een Br^+ ion uit een Br_2 molecuul aan het stikstofatoom, waarbij tevens een Br^- ion wordt gevormd;
- daarna bindt een tweede OH^- ion het andere H^+ ion dat gebonden is aan het stikstofatoom, tevens vormt zich een dubbele binding tussen het N atoom en het C atoom en een enkelvoudige binding tussen het C atoom en het O atoom;
- tenslotte wordt een Br^- ion afgesplitst en wordt het N atoom aan de benzeenring gebonden.

- 13 Geef dit mechanisme in reactievergelijkingen met structuurformules weer.

- Teken alle relevante vrije elektronenparen;
- geef met kromme pijlen ($\curvearrowright$) aan hoe elektronenparen verschuiven bij het vormen en verbreken van bindingen;
- zet alle formele ladingen op de juiste plaats.

6

Door additie van een watermolecuul aan een molecuul van het isocyanaat, gevolgd door afsplitsing van een molecuul X wordt een molecuul *para*-aminofenol gevormd.

- 14 Geef van het additieproduct van water en het isocyanaat de structuurformule en geef de molecuulformule van X.

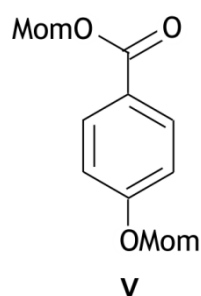
3

Een nadeel van deze syntheseroute van *para*-aminofenol is dat de opbrengst van de Hofmann-omlegging slechts laag is, waardoor de totale opbrengst van deze synthese minder dan 20% is. Dit wordt verbeterd wanneer men in plaats van omzetting 1 het

para-hydroxybenzoëzuur laat reageren met chloormethoxymethaan, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (methoxymethylchloride, vaak afgekort als Mom-Cl). Dan worden beide

OH groepen van het *para*-hydroxybenzoëzuurmolecuul beschermd voor nevenreacties. Het

product V dat dan ontstaat, kan worden weergegeven als



De reactie tussen chloormethoxymethaan en *para*-hydroxybenzoëzuur begint met het afsplitsen van een chloride-ion van een molecuul chloormethoxymethaan. Het positieve ion dat dan ontstaat, wordt ‘gestabiliseerd door mesomerie’.

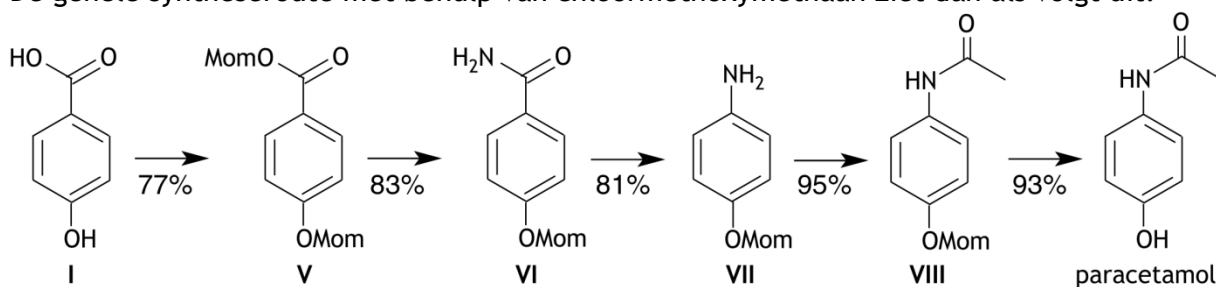
- 15 Geef de mesomere structuren van het positieve ion.

4

- 16 Geef de volledige structuurformule van V.

1

De gehele syntheseroute met behulp van chloormethoxymethaan ziet dan als volgt uit:



Hierin is van elke omzetting de procentuele opbrengst aangegeven.

Als bron voor lignine wordt vaak populierenhout gebruikt. En als je wilt weten hoeveel populierenhout nodig is om een bepaald aantal kg paracetamol te synthetiseren, moet je dat aantal kg paracetamol vermenigvuldigen met een bepaalde factor, F :

$$\text{aantal kg populierenhout} = \text{aantal kg paracetamol} \times F$$

- 17 Bereken de waarde van F . Gebruik, behalve de gegeven omzettingspercentages, de volgende gegevens:

- populierenhout bestaat voor 20 massaprocent uit lignine;
- uit lignine kan 1,2 massaprocent *para*-hydroxybenzoëzuur worden verkregen.

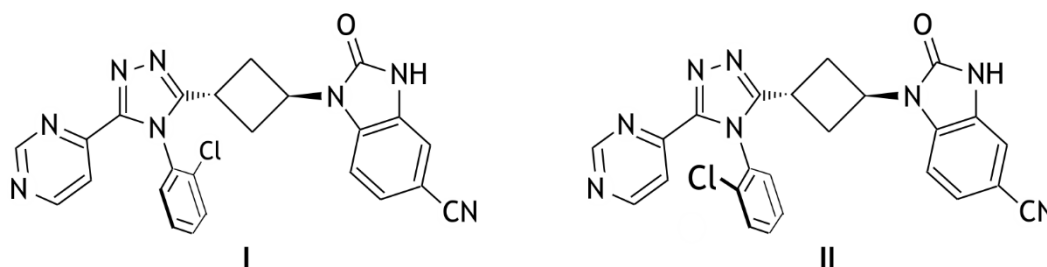
6

Opgave 4 Tankyrase-remmers

8 punten

Tankyrase is een enzym dat kleine chemische labels, zogenaamde ADP-riboseketens, aan eiwitten kan hechten. Deze labels geven bijvoorbeeld het signaal dat een eiwit moet worden afgebroken, of ze beïnvloeden de manier waarop een eiwit functioneert. Overexpressie van tankyrase - oftewel de aanmaak van te veel van dit enzym - wordt in verband gebracht met de ontwikkeling van kanker, doordat het de normale regulatie van celgroei verstoort. Het remmen van tankyrase kan daarom een veelbelovende strategie zijn in de behandeling van deze aandoeningen. Onderzoekers van Symeres zijn actief betrokken bij de ontwikkeling van verbindingen die als tankyrase-remmers kunnen werken.

Hieronder zijn de structuren weergegeven van twee verbindingen (I en II) die zijn gesynthetiseerd en onderzocht op de remming van de Tankyrase-activiteit.



Door de aanwezigheid van de Cl atomen is de rotatie rond de relevante C – N bindingen verhinderd bij kamertemperatuur. Daardoor zijn I en II stereo-isomeren.

- 18 Leg uit of I en II enantiomeren zijn of dat het dia-stereomeren zijn. 2

Er zijn, behalve II, nog twee stereo-isomeren mogelijk van I.

- 19 Leg uit dat, behalve II, nog twee stereo-isomeren mogelijk zijn van I. 3

Bij hoge temperatuur gaan de stereo-isomeren I en II langzaam in elkaar over doordat rotatie rond de relevante C – N bindingen dan wel mogelijk is. Deze isomerisatie verloopt volgens een eerste orde kinetiek. Uitgaande van verbinding I is bij een temperatuur van 70 °C na 72 uur 10 procent omgezet tot verbinding II.

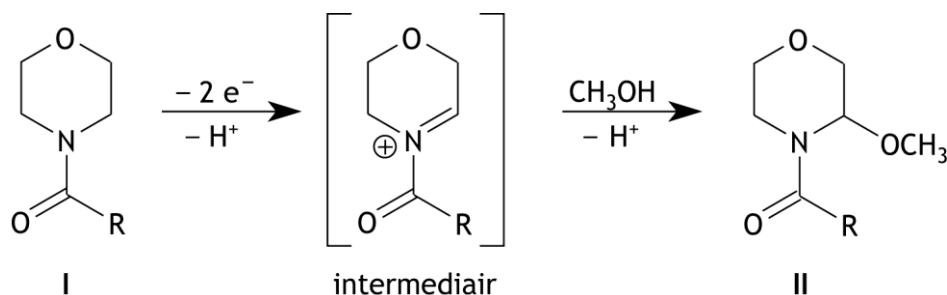
- 20 Bereken na hoeveel uur 1,0 procent van verbinding I bij 70 °C is omgezet tot verbinding II. Ga er hierbij vanuit dat de terugdraaiing van II naar I verwaarloosd mag worden. 3

Opgave 5 Shono-oxidatie

11 punten

De synthese van verbindingen door middel van elektrolyse wordt wel elektrosynthese genoemd. Bij Symeres is een onderzoeksgroep gespecialiseerd in het gebruik van de elektrosynthese voor het inbouwen van functionele groepen in eenvoudige moleculen met als doel de aangebrachte groepen te gebruiken als “steigers” voor de opbouw tot complexe moleculen.

Een voorbeeld van zo’n elektrosynthese, een zogenoemde Shono-oxidatie, is hieronder schematisch weergegeven:



I is een modelmolecuul waarbij het N atoom van een morfoline-ring gebonden is aan een beschermende groep ($-COR$). Tijdens de elektrolyse vindt een zeer selectieve methoxylering van de morfoline-ring plaats.

- 21 Leg uit of de omzetting van verbinding I tot het intermediair aan de positieve elektrode of aan de negatieve elektrode plaatsvindt. 2
- 22 Ga na, aan de hand van het schema, of de methoxylering regioselectief is. 2
- 23 Ga na, aan de hand van het schema, of de methoxylering stereoselectief is. 2

Een representatief voorbeeld van de manier waarop deze Shono-oxidatie kan worden uitgevoerd luidt als volgt:

0,41 mol van verbinding I wordt opgelost in 400 mL methanol. Ook wordt een inert elektrolyt toegevoegd. De oplossing wordt geëlektrolyseerd met behulp van grafitelektroden. De elektrolyse duurt 15 uur en de stroomsterkte wordt op 1,7 A gehouden.

Het rendement van de omzetting van verbinding I tot verbinding II bedraagt 92 procent. De efficiëntie van het stroomgebruik (het percentage van de elektrische stroom die is gebruikt voor de vorming van het product) bij deze Shono-oxidatie is groot.

- 24 Bereken hoeveel procent van de elektrische stroom is gebruikt voor de vorming van verbinding II. 5

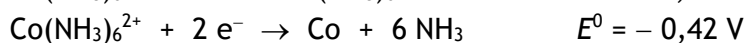
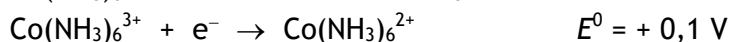
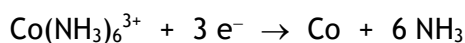
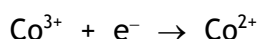
Opgave 6 Kobaltcomplexen

22 punten

Kobalt is een overgangsmetaal. Het komt in de natuur vooral voor in verbindingen waarin Co^{2+} ionen voorkomen. Kobaltionen met lading $3+$ zijn ook bekend, maar deze komen niet in de natuur voor, omdat Co^{3+} een zeer sterke oxidator is.

Kobaltionen, zowel Co^{2+} als Co^{3+} kunnen met ammoniakmoleculen stabiele complexen vormen.

Hieronder staat een overzicht van halfreacties van verschillende vormen van kobalt met van een aantal de bijbehorende standaardelektrodepotentiaal.



Voor de verandering in gibbsenergie bij een redox(half)reactie geldt: $\Delta G = -n \times F \times \Delta E$.

- 25 Bereken op basis van gegevens uit bovenstaand overzicht de waarde van de standaardelektrodepotentiaal van de halfreactie $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$

4

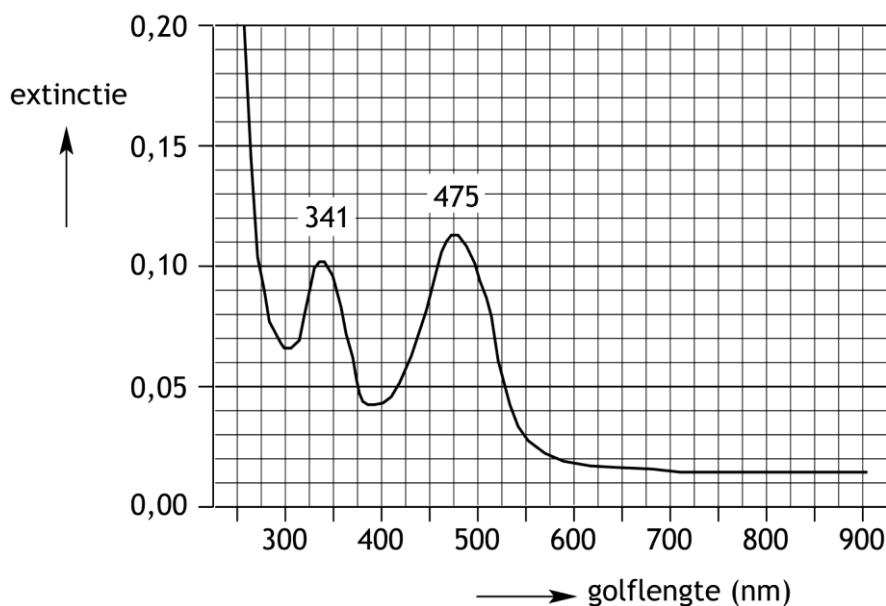
De stabiliteit van het complex $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ hangt samen met het volgende evenwicht:



- 26 Bereken op basis van gegevens uit deze opgave de waarde van de standaardelektrodepotentiaal van de halfreactie $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Co} + 6 \text{NH}_3$.

4

Complexe kobaltionen geven aan oplossingen een kenmerkende kleur. Zo heeft een oplossing van het complexe zout $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ een donkerpaarse kleur. Hieronder staat het UV-VIS spectrum van een $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ oplossing van $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$.

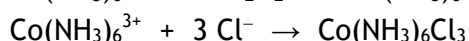
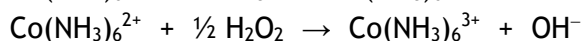
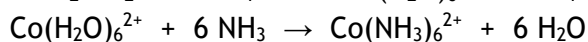


Bij het opnemen van het spectrum is een cuvet gebruikt met een optische weglengte van 1,00 cm.

- 27 Bereken aan de hand van dit UV-VIS spectrum de molaire extinctiecoëfficiënt, ϵ , van $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ bij 475 nm. Neem aan dat in de oplossing alleen $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ licht absorbeert.

3

Het maken van de verbinding $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ verloopt in vier stappen:



Er wordt uitgegaan van het rode kobalt(II)chloridehexahydraat. Dit wordt opgelost in kokend water en hieraan wordt ammoniumchloride toegevoegd, waarbij het blauwe complex $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ontstaat. Hierna wordt geconcentreerde ammonia toegevoegd waarbij het bruine $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ontstaat. Dit complex wordt vervolgens geoxideerd met waterstofperoxide naar het donkerpaarse complex $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ wat vervolgens met chloride neerslaat tot $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$.

Tijdens een experiment wordt $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ via bovenstaande reacties gesynthetiseerd. Er wordt uitgegaan van 6,0065 g kobalt(II)chloridehexahydraat. Uiteindelijk ontstaat 5,4543 g onzuiver product. Van dit onzuivere product wordt 30,0 mg opgelost in een maatkolf van 100,0 mL. Van deze oplossing wordt de extinctie gemeten bij 475 nm. Die blijkt 0,122 te zijn. De optische weglengte in de gebruikte cuvet was 1,00 cm.

- 28 Bereken het rendement van deze synthese. Neem aan dat de onzuiverheden geen licht absorberen bij 475 nm.

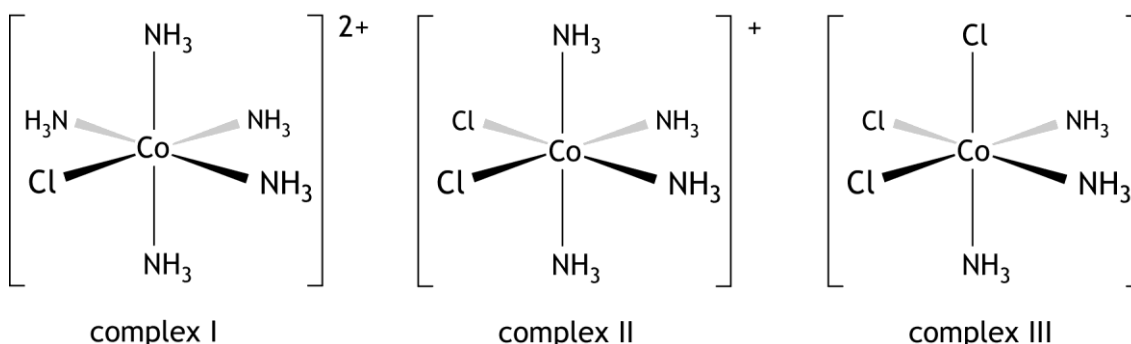
8

Er bestaan ook complexen van Co^{3+} en ammoniak, waarin één of meer ammoniakmoleculen vervangen zijn door chloride-ionen. De algemene formule van deze complexen kan worden weergegeven met $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-x}\text{Cl}_x]^{n+}$, waarbij x een geheel getal is.

- 29 Wat is het verband tussen n en x?

1

Hieronder zijn de ruimtelijke structuren van drie van deze complexen getekend waarvoor respectievelijk geldt $x = 1$, $x = 2$ en $x = 3$.



Zowel van complex II als van complex III bestaat een isomeer.

Op de bijlage bij deze toets staan de aanzetten voor de isomeer van complex II en de isomeer van complex III.

- 30 Teken op de bijlage de isomeer van complex II en teken de isomeer van complex III.

2

■ Opgave 7 Permanganometrie

11 punten

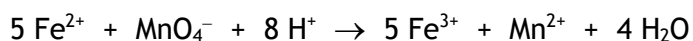
Oplossingen van kaliumpermanganaat (KMnO_4) worden veel gebruikt in de analytische chemie om gehalten van reductoren te bepalen. Een voorbeeld is de bepaling van het gehalte aan tin(II)sulfaat in een monster.

In een erlenmeyer wordt 200 mg van een monster dat tin(II)sulfaat bevat, opgelost. Aan de oplossing wordt 25,0 mL 0,0200 M kaliumpermanganaatoplossing toegevoegd. Daarna wordt de oplossing basisch gemaakt met natronloog. Er treedt een redoxreactie op waarbij het Sn^{2+} wordt omgezet tot $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ en het MnO_4^- tot een neerslag van Mn_3O_4 . Bij deze reactie reageren Sn^{2+} en MnO_4^- met elkaar in de molverhouding 13 : 6.

- 31 Geef de vergelijking van de halfreactie van het MnO_4^- . 4

Het neerslag van Mn_3O_4 wordt afgefiltreerd en het filtraat aangezuurd en getitreerd met een 0,100 M oplossing van ijzer(II)sulfaat. Daarvan was 6,26 mL nodig.

De vergelijking van de reactie die tijdens de titratie optreedt is:



- 32 Bereken het massapercentage tin(II)sulfaat in het onderzochte monster. 7