

NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

Voorronde 1, 2003

Opgaven

woensdag 5 februari



S | I | O



VNCI

NVON

KNCV

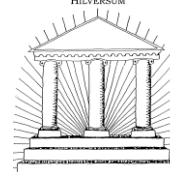


Cito groep


vrije Universiteit
amsterdam



GEMEENTELIJK
GYMNASIUM
HILVERSUM

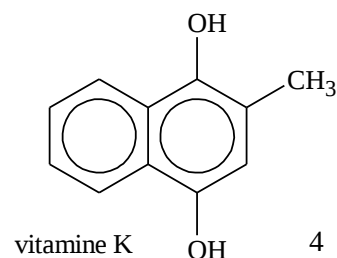
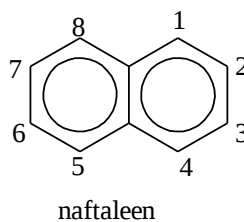


- Deze voorronde bestaat uit 21 vragen verdeeld over 7 opgaven
 - De voorronde duurt maximaal 3 klokuren
 - De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten
 - Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert
 - Begin elke opgave op een nieuw antwoordblad. Laat een ruime marge aan alle kanten open. Schrijf dus niet in de kantlijn! Vermeld op elk antwoordblad je naam.
 - Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS
-

Opgave 1 Allegaartje

19 punten

Vitamine K is nodig voor het klonteren van bloed. Vitamine K heeft een naftaleenskelet (zie hiernaast). Naftaleen (een systematische naam) is op de gebruikelijke manier genummerd.



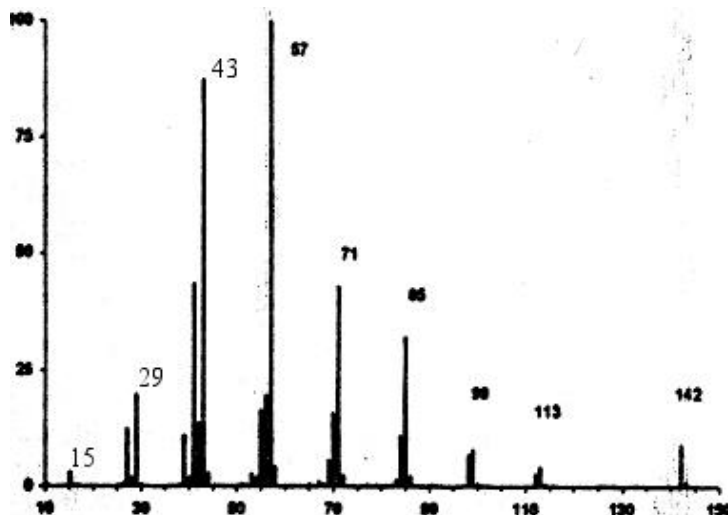
- 1 Geef de systematische naam van vitamine K.

De Nobelprijs chemie 2001 werd gewonnen door William S. Knowles, Ryoji Noyori en K. Barry Sharpless voor de ontwikkeling van gekatalyseerde asymmetrische synthese. De prestatie waar de prijs voor gegeven werd betrof chirale moleculen. De eerste persoon die chirale moleculen ontdekte was Louis Pasteur, die in de jaren vijftig van de negentiende eeuw verschillende wijnsteenzuurmoleculen en hun zouten onderzocht.

- 2 Van welke van de volgende moleculen bestaan optische isomeren?

melkzuur (2-hydroxypropaanzuur), 3-pentanol, glycine (2-aminoethaanzuur), alanine (2-aminopropaanzuur), 3-chloorhexaan, propaanzuur.

In de massaspectrometrie kan men de massa van moleculen bepalen. De moleculen ondergaan bovendien fragmentatie en ook de massa van de brokstukken kan bepaald worden. Hier zie je het massaspectrum van decaan.

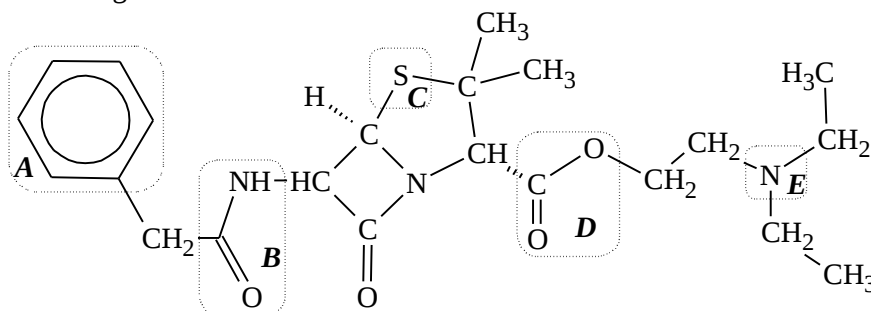


- ☐ 3 Geef de structuurformules van de fragmenten met massa 15, 29 en 43. 3
- ☐ 4 Bereken de pH van een 0,050 M natriumacetaatoplossing ($p = p_0$ en $T = 298$ K). 5
- ☐ 5 Waarom hebben organische verbindingen die alleen bestaan uit de elementen koolstof, waterstof en zuurstof altijd een even molecuulmassa? 2

Opgave 2 Penicilline in stukjes

8 punten

Hieronder staat een penicillineachtige verbinding met anti-bacteriële eigenschappen. De verbinding heeft een aantal karakteristieke groepen, waarvan er enkele omkaderd zijn en met een letter aangeduid.



nr.	karakteristieke groep	nr.	karakt. groep	nr.	karakt. groep
1	aldehyd	8	primair amine	15	keton
2	primaire alcohol	9	secundair amine	16	lactam (cyclisch amide)
3	secundaire alcohol	10	tertiair amine	17	lacton (cyclische ester)
4	tertiaire alcohol	11	aromaat	18	sulfide (thioether)
5	primair amide	12	ester	19	zuuranhydride
6	secundair amide	13	fenol		
7	tertiair amide	14	carbonzuur		

- ☐ 6 Geef voor elke karakteristieke groep A–E tot welk van de groepen (aangeven met nr. 1–19 + naam)) deze behoort. 8

Opgave 3 Oliebrand

14 punten

In een vertrek met een oppervlakte van $20,7 \text{ m}^2$ en een hoogte van $2,50 \text{ m}$ wordt $1,00 \text{ dm}^3$ olie verbrand. De (gemiddelde) molecuulformule van de olie is $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ en de dichtheid $0,7768 \text{ g mL}^{-1}$.

- ☐ 7 Geef de reactievergelijking voor de volledige verbranding van de olie. 3
- ☐ 8 Bereken hoeveel kg water gevormd wordt bij deze verbranding. 3

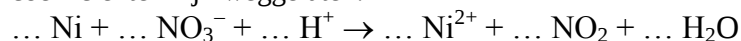
Voordat de olie verbrand werd, bevatte de lucht in het vertrek $20,4 \text{ vol.}\%$ zuurstof. De temperatuur was 21°C en de druk 101 kPa .

- ☐ 9 Bereken hoeveel % van de aanwezige zuurstof tijdens de volledige verbranding verbruikt wordt. 8

Opgave 4 Nikkelallergie

17 punten

Veel mensen zijn allergisch voor nikkel. Er vormt zich vaak een eczeem op plaatsen waar nikkel in contact komt met de huid. In een laboratorium bepaalt men het nikkelgehalte van een knoop (gemaakt van een nikkellegering) van een broek. De massa van de knoop is $3,537 \text{ g}$. De knoop wordt opgelost in 60 mL geconcentreerd salpeterzuur met een concentratie van 14 mol L^{-1} . Hieronder is de reactievergelijking van dit proces gedeeltelijk weergegeven. Alleen de coëfficiënten zijn weggelaten:



- 10 Geef de juiste coëfficiënten bij deze reactievergelijking. 4
- De concentratie nikkeliolen wordt bepaald door een EDTA-titratie. Na_2EDTA (het natriumzout van EDTA) is een vaste stof met de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$. 2,562 g Na_2EDTA wordt in een maatkolf van 100 mL opgelost in water en men vult aan met water tot de maatstreep.
- 11 Bereken de concentratie van de Na_2EDTA -oplossing in mol L^{-1} . 2
- De oplossing met de opgeloste knoop wordt overgebracht in een 1 L maatkolf en de oplossing wordt met water verdund tot de maatstreep. Dit is oplossing A. De concentratie nikkeliolen wordt als volgt bepaald.
- 50 mL van oplossing A wordt overgebracht in een erlenmeyer. De oplossing wordt met een buffer op de juiste pH gebracht. Men voegt een paar druppels indicator toe en de oplossing wordt getitreerd met de Na_2EDTA -oplossing volgens: $\text{Ni}^{2+} + \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2^{2-} \rightarrow \text{NiC}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2^{2-} + 2 \text{H}^+$
- Onder de gegeven omstandigheden reageren er geen andere metaalolen. In de tabel staan de buretvolumes voor en na toevoeging.
- | titratienr. | beginvolume (mL) | eindvolume (mL) |
|-------------|------------------|-----------------|
| 1 | 1,10 | 12,52 |
| 2 | 12,52 | 24,13 |
| 3 | 24,13 | 35,41 |
- 12 Bereken het nikkelgehalte in de knoop in massa-% 5
- Van de sterk zure oplossing A blijkt na de bepaling door het pipetteren en het spoelen nog een rest van 0,80 L over te zijn. Voor weggooien in het afvalvat wordt er met natriumhydroxide geneutraliseerd.
- 13 Bereken hoeveel g natriumhydroxide nodig is om het resterende zuur in oplossing A te neutraliseren. Gebruik bij je berekening je uitkomst van vraag □ 12 Als je bij vraag □ 12 geen antwoord hebt, mag je aannemen dat de knoop voor 50 massa-% uit nikkel bestaat. 6

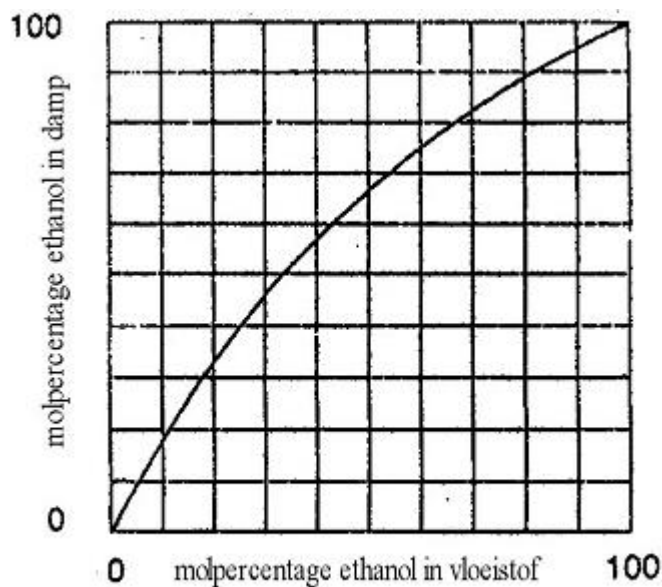
■ Opgave 5 Borrelen en alcohol

12 punten

Als een vloeistofmengsel van twee componenten tot het borretpunt verhit wordt (dit komt overeen met het kookpunt) vormt zich een gas boven het vloeistofoppervlak. Als de twee componenten een verschillend kookpunt hebben, zal het gas een andere samenstelling hebben dan de vloeistof. Het gas bevat een hogere concentratie van de meest vluchtige component omdat die verbinding gemakkelijker vrijkomt uit de vloeistof dan de minst vluchtige. Destillatie is hierop gebaseerd.

Als je wilt nagaan hoe groot de concentratie is in de gasfase, kan een evenwichtsdiagram (zoals afgebeeld) gebruikt worden. Je kunt de concentratie in de gasfase aflezen die in evenwicht is met de vloeistoffase bij het borretpunt in het mengsel.

In een rondbodempkolf zit een mengsel van 100 g ethanol en 100 g propanol.



- 14 Geef de samenstelling van dit vloeistofmengsel in massa-%. 2
- 15 Geef de samenstelling van dit vloeistofmengsel in mol-%. 4
- 16 Hoe kun je uit het diagram nagaan welke alcohol het meest vluchtig is? 3
- 17 Bepaal het volume-% ethanol in de gasfase als het vloeistofmengsel verwarmd wordt tot zijn borrelpunt. 3

Opgave 6 Licht dooft uit

15 punten

Met behulp van een spectrofotometer kan de concentratie van een oplossing bepaald worden. De oplossing wordt daarbij in een cuvet (meetbuisje) gebracht.

De wet van Lambert-Beer (Binas 36) geeft de relatie tussen de extinctie E , de molaire extinctiecoëfficiënt ε , de weglengte van het licht l door de cuvet in cm en de concentratie $[A]$ van de absorberende stof: $E = \varepsilon \cdot [A] \cdot l$.

Van een $2,00 \cdot 10^{-4}$ M oplossing van stof X en van een $2,00 \cdot 10^{-4}$ M oplossing van stof Y wordt de extinctie bij twee verschillende golflengten gemeten. Dit geeft de volgende resultaten ($l = 1,0$ cm)

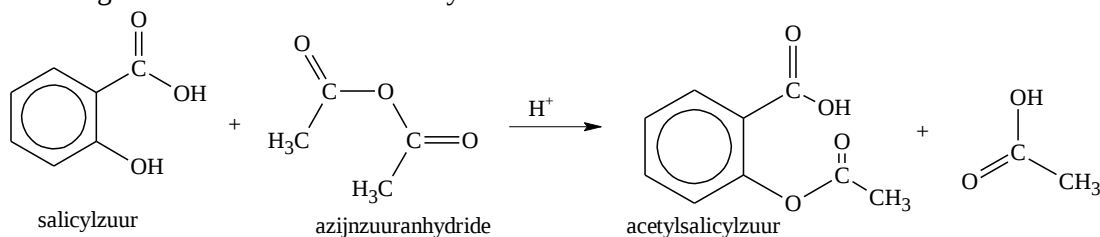
λ (nm)	E (oplossing X)	E (oplossing Y)	λ (nm)	E (oplossing X)	E (oplossing Y)
440	0,077	0,555	600	0,264	0,100

- 18 Bereken ε voor verbinding X bij beide golflengten. Doe hetzelfde voor verbinding Y. Vermeld de juiste eenheden voor ε . 4
- 19 Bereken de extinctie bij 440 nm en ook bij 600 nm voor een mengsel waarin $[X] = 5,00 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ en $[Y] = 1,00 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. 3
- Een oplossing van X en Y heeft bij 440 nm een extinctie van 0,828 en bij 600 nm is de extinctie 0,587.
- 20 Bereken de concentraties van X en Y in deze oplossing. 8

Opgave 7 Aspirine

15 punten

Acetylsalicylzuur kan gesynthetiseerd worden uit salicylzuur en azijnzuuranhydride in aanwezigheid van een sterk zure katalysator.



- 21 Geef met behulp van de aanwijzingen (a–e) het mechanisme van deze reactie. Geef daarbij de verschuiving van elektronenparen aan met kromme pijlen. Geef de betrokken niet-bindende elektronenparen aan en vermeld ook de formele ladingen. 15
- In de eerste stap wordt een carbonylgroep in azijnzuuranhydride geprotoneerd.
 - Laat met een grensstructuur zien dat het carbonyl koolstofatoom een positieve lading krijgt (NB. als van een deeltje meer dan een elektronenformule getekend kan worden, noemt men die elektronenformules grensstructuren)
 - Een zuurstofatoom in salicylzuur valt nu het positieve koolstofatoom van de (geprotoneerde) carbonylgroep aan.
 - Een niet-bindend elektronenpaar van het –in het anhydride overgebleven– carbonylzuurstofatoom valt aan op een proton van het zuurstofatoom dat bij c) aanviel. Daarbij splitst azijnzuur af.
 - een proton wordt verwijderd.

NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

Antwoordmodel

woensdag 5 februari 2003

- Deze voorronde bestaat uit 21 vragen verdeeld over 7 opgaven
- De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten
- 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 CE worden verstrekt.

Opgave 1 Allegaartje

19 punten

- 1 maximaal 4 punten

2-methylnaftaleen-1,4-diol of 2-methyl-1,4-naftaleendiol

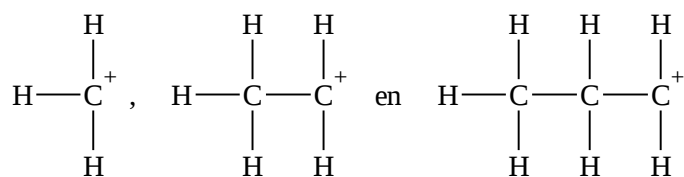
- juiste nummering (+ koppelstreepjes en komma) 2
- juiste naam voor tak en achtervoegsel + grieks telwoord 2

- 2 maximaal 5 punten

melkzuur, alanine en 3-chloorhexaan

voor elke ten onrechte gegeven naam 3 punten aftrekken

- 3 maximaal 3 punten



- driemaal een +-lading aangegeven 1
- drie juiste formules 2

- 4 maximaal 5 punten

- $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ 1

- $K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ 1

- $5,8 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,050 - [\text{OH}^-]}$ 1

- $[\text{OH}^-] = 5,4 \cdot 10^{-6}$ 1

- $\text{pOH} = 5,27 \Rightarrow \text{pH} = 8,73$ 1

- 5 maximaal 2 punten

- koolstof en zuurstof (de kapstokatomen) hebben een even aantal bindingen en een even massa 1
- er is een even aantal waterstofatomen (zie de kapstokatomen) met per waterstofatoom een oneven massa 1

Opgave 2 Penicilline in stukjes

8 punten

- 6 maximaal 8 punten

- A** aromaat
B secundair amide
C sulfide
D ester

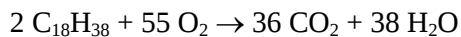
E tertiair amine

per fout benoemde karakteristieke groep 2 punten aftrek, met minimum 0 punten

Opgave 3 Oliebrand

14 punten

□ 7 maximaal 3 punten



- CO_2 rechts + koolstofbalans 1
- H_2O rechts + waterstofbalans 1
- $(\text{C}_{18}\text{H}_{38}) + \text{O}_2$ links + zuurstofbalans 1

□ 8 maximaal 3 punten

- $1,00 \text{ L} \times 0,7768 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 776,8 \text{ g olie}$ 1
- $0,7768 \text{ kg} \times \frac{38 \times 18,0}{2 \times 254} = 1,046 \text{ kg}$ 2

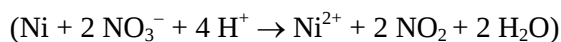
□ 9 maximaal 8 punten

- $\frac{776,8 \text{ g olie}}{254 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3,06 \text{ mol olie}$ 1
- Totaal benodigd zuurstof: $3,06 \times 55/2 = 84,10 \text{ mol}$ 1
- $pV = nRT \Rightarrow \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$ 1
- Molair volume bij 21 °C en 101 kPa is: $\frac{8,3145 \times 294}{101 \cdot 10^3} = 0,0242 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$ 1
- volume vertrek: $20,7 \text{ m}^3 \times 2,50 \text{ m} = 51,75 \text{ m}^3$ 1
- aanwezig: $\frac{51,75 \text{ m}^3 \times 0,204}{0,0242 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} = 436,2 \text{ mol O}_2$ 2
- verbruikt: $\frac{84,10}{436,2} \times 100 \% = 19,3 \%$ 1

Opgave 4 Nikkelallergie

17 punten

□ 10 maximaal 4 punten



De juiste coëfficiënten zijn: 1, 2, 4, 1, 2, 2

- juiste balans voor O en H 2
- juiste balans voor Ni en N 2

□ 11 maximaal 2 punten

$$\frac{256,2 \text{ g}}{336,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,1000 \text{ L}} = 7,620 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

□ 12 maximaal 5 punten

- gemiddeld verbruik: $\frac{34,31}{3} = 11,44 \text{ mL}$ 1
- $11,44 \text{ mL} \times 7,625 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,8720 \text{ mmol EDTA (of Ni}^{2+} \text{ of Ni) per 50 mL}$ 1
- 1 L bevat $20 \times 0,8720 \text{ mmol} = 17,44 \text{ mmol Ni}$ 1

$$\cdot 17,44 \text{ mmol} \times 58,71 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,024 \text{ g Ni} \quad 1$$

$$\cdot \frac{1,024}{3,537} \times 100 \% = 28,95 \text{ massa-\% Ni} \quad 1$$

□ 13 maximaal 6 punten

tussen haakjes staan de berekeningen met gebruikmaking van 50 massa-%

$$\cdot \frac{1,024 \text{ g Ni}}{58,71 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol Ni } (3,01 \cdot 10^{-2}) \quad 1$$

$$\cdot 1,74 \cdot 10^{-2} (3,01 \cdot 10^{-2}) \text{ mol Ni reageert met } 4 \times 1,74 \cdot 10^{-2} (3,01 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 69,6 (120) \text{ mmol H}^+ \quad 1$$

$$\cdot \text{in totaal is er: } 60 \text{ mL} \times 14 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 840 \text{ mmol H}^+ \quad 1$$

$$\cdot \text{Er is over: } 840 - 69,6 (120) = 770 (720) \text{ mmol H}^+ \text{ per 1 L} \quad 1$$

$$\cdot \text{Nodig voor neutralisatie } 0,80 \times 770 (720) \text{ mmol NaOH} \times 40,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 25 (23) \text{ g NaOH} \quad 2$$

■ Opgave 5 Borrelen en alcohol

12 punten

□ 14 maximaal 2 punten

$$\frac{100 \text{ g ethanol}}{200 \text{ g mengsel}} \times 100 \% = 50,0 \text{ massa-\% ethanol (en 50,0 massa-\% propanol) (berekening hoeft niet)}$$

□ 15 maximaal 4 punten

$$\cdot 100 \text{ g vloeistofmengsel bevat } \frac{50,0 \text{ g}}{46,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,087 \text{ mol ethanol en} \quad 1$$

$$\cdot \frac{50,0 \text{ g}}{60,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,833 \text{ mol propanol} \quad 1$$

$$\cdot \frac{1,087}{1,087 + 0,833} \times 100 \% = 56,6 \text{ mol-\% ethanol (en 43,4 mol-\% propanol)} \quad 2$$

□ 16 maximaal 3 punten

· Bij een bepaald mol-% ethanol in de vloeistof heeft de damp een hoger mol-% ethanol (de curve heeft een bol verloop) 2

· ethanol is vluchtiger 1

□ 17 maximaal 3 punten

· aflezen 73 (± 2) mol-% ethanol in de damp 2

· dus ook 73 vol-% ethanol (wet van Avogadro) 1

■ Opgave 6 Licht dooft uit

15 punten

□ 18 maximaal 4 punten

$$\cdot \varepsilon = \frac{E}{[A] \cdot l} \quad 1$$

	440 nm	600 nm
	$\frac{0,077}{2,00 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1,0 \text{ cm}} = 3,9 \cdot 10^2 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}}$	$1,32 \cdot 10^3$
Y	$2,78 \cdot 10^3$	$5,00 \cdot 10^2$

· eenheid = $\frac{\text{L}}{\text{mol cm}}$ 1

· 4 juiste uitkomsten 2
bij 3 juiste uitkomsten 1 punt

□ 19 maximaal 3 punten

$$440 \text{ nm: } \frac{5,00 \cdot 10^{-4}}{2,00 \cdot 10^{-4}} \times 0,077 + \frac{1,00 \cdot 10^{-4}}{2,00 \cdot 10^{-4}} \times 0,555 = 0,47$$

$$600 \text{ nm: } 2,5 \times 0,246 + 0,5 \times 0,100 = 0,71$$

· notie dat de totale extinctie de som is van de afzonderlijke extincties 1

· rest van de berekening 2

□ 20 maximaal 8 punten

Stel x mol/L X en y mol/L Y dan:

· (1) $440 \text{ nm } 0,828 = 3,9 \cdot 10^2 x + 2,78 \cdot 10^2 y \quad (1 \times)$ 2

· (2) $600 \text{ nm } 0,587 = 1,32 \cdot 10^3 x + 5,00 \cdot 10^2 y \quad (\frac{27,8}{5} \times)$ 2

· (2) – (1) $2,436 = 695 \cdot 10^3 x$ 2

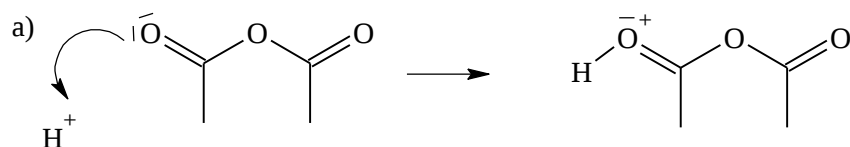
· $x = \frac{2,436}{6,95 \cdot 10^3} = 3,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 1

· $y = \frac{0,828 - 3,9 \cdot 10^2 \times 3,51 \cdot 10^{-4}}{2,78 \cdot 10^2} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 1

■ Opgave 7 Aspirine

15 punten

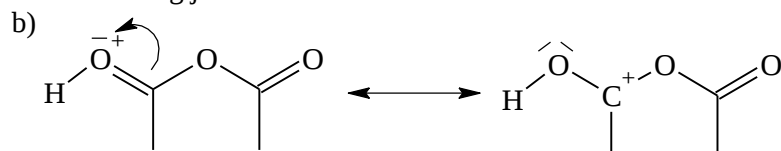
□ 21 maximaal 15 punten



· niet-bindende elektronenparen op carbonyl-O 1

· vorming OH-binding (kromme pijl juist aangegeven met H^+ aan linkerkant) 1

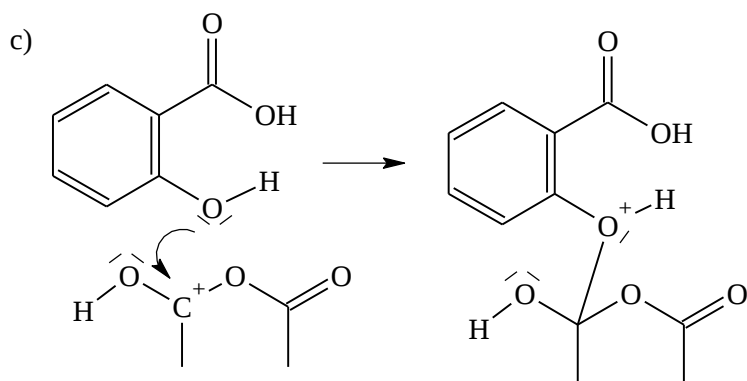
· formele lading juist 1



· niet-bindende elektronenparen juist aangegeven 1

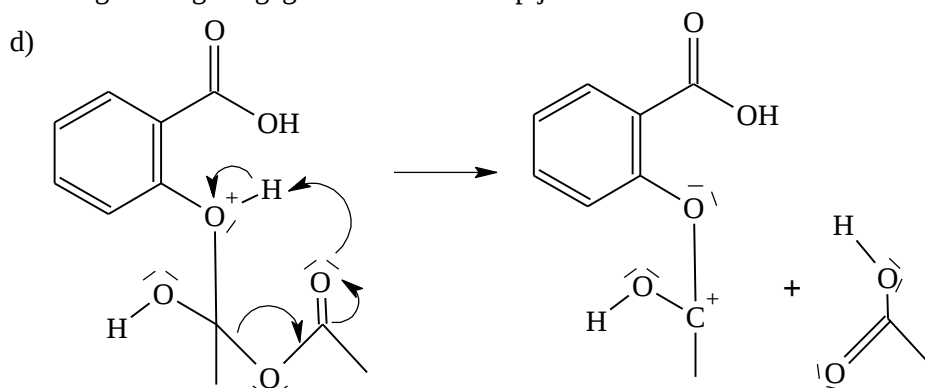
· enkele binding C–O 1

· formele lading op carbonylkoolstof (van de geprotoneerde groep) 1



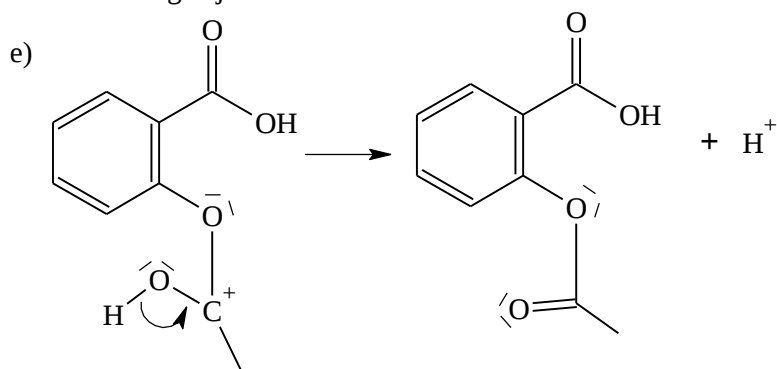
- aanval 'fenolisch' O-atoom
- niet-bindende elektronenparen juist aangegeven
- vorming binding aangegeven met kromme pijl

1
1
1



- aanval carbonyl-O op H-atoom van de 'fenolische' groep
- verbreken C-O-binding (dat leidt tot carbokation en vrijkomen azijnzuur)
- kromme pijlen naar de beide O-atomen
- formele ladingen juist

1
1
1
1



- juiste kromme pijl met vorming dubbele binding
- H^+ aan rechterkant

1
1