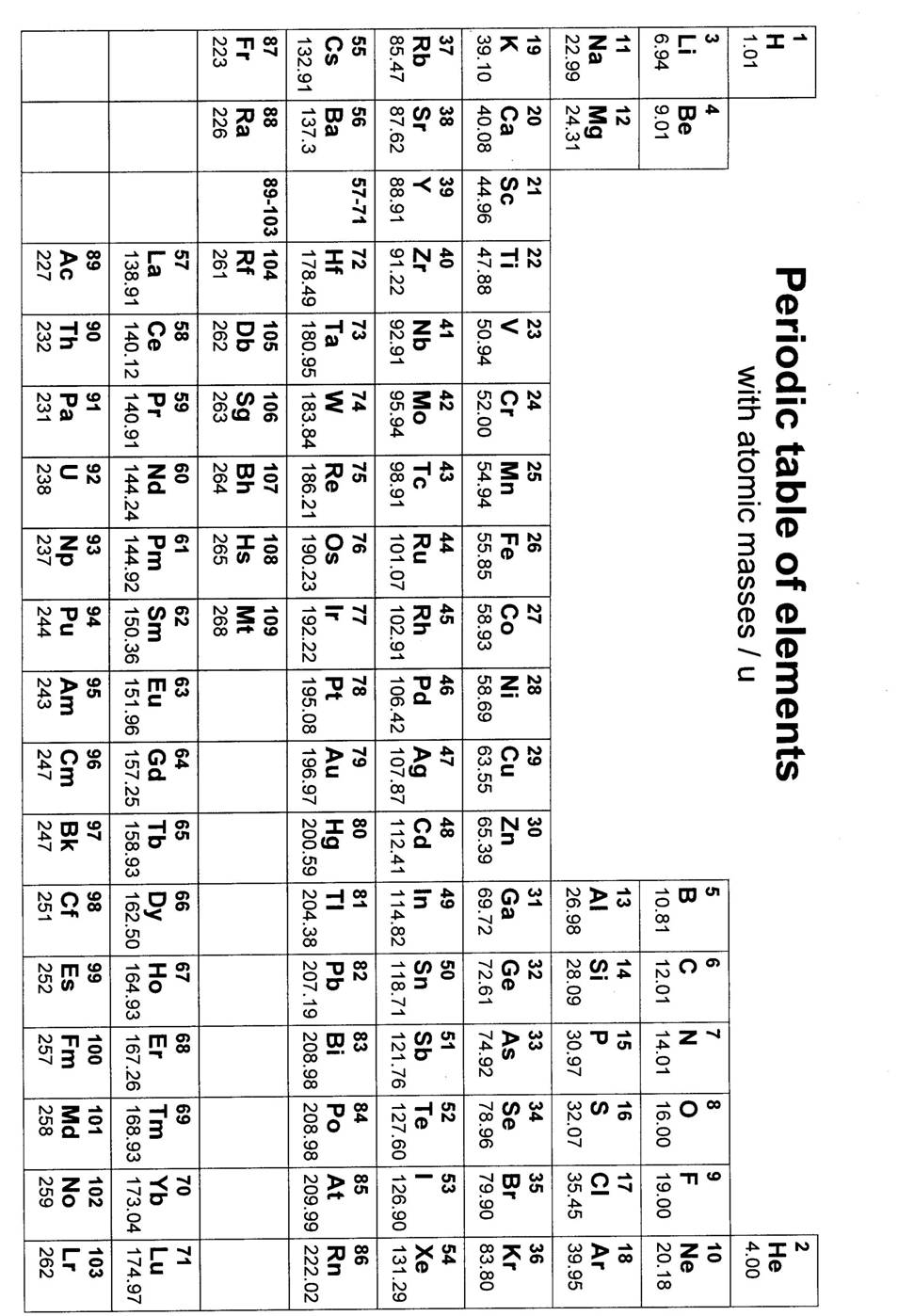
# **37e IChO Theorietoets**

|  |  |
| --- | --- |
| - gebruik alleen de verstrekte pen |  |
| - tijdsduur | 5 uur |
| - opgavenboekje | 25 pagina’s (inclusief dit titelblad) |
| - antwoordbladen | 28 pagina’s (inclusief titelblad + 5 blanco’s). Indien je een blanco gebruikt moet je het vraagnummer binnen het kader noteren. |
| - kladpapier (niet gestempeld) | 5 bladen (meer beschikbaar op verzoek) |
| - totaal aantal punten | 279 |
| - je naam en studentcode | op elk antwoordblad |
| - atoommassa’s | gebruik alleen het bijgeleverde PS op blz. 2 |
| - constanten | gebruik alleen de gegevens uit de tabel |
| - antwoorden | alleen binnen de kaders op de antwoordbladen; wat erbuiten staat wordt niet beoordeeld. |
| - vragen, waarbij een berekening/afleiding wordt gevraagd | geen berekening/afleiding: 0 punten |
| - toiletpauze | vraag aan de zaalassistent |
| - officiële Engelstalige versie | beschikbaar op verzoek, alleen ter verduidelijking, vraag aan de zaalassistent. |
| - na het stopsein | leg je antwoordvellen in de juiste volgorde (als je dat nog niet gedaan had), stop ze in de envelop (plak hem niet dicht), geef hem bij de uitgang af. |
| - opgavenboekje | mag je houden, evenals pen en rekenmachine. |

V E E L S U C C E S



**Fundamentele constanten, vergelijkingen en omrekeningsfactoren**

atomaire massaeenheid 1 amu = 1,6605 × 1027 kg

constante van Avogadro *N*= 6,02 × 1023 mol1

constante van Boltzmann *k* = 1,3806503 × 1023 J K 1

lading elektron *e* = 1,6022 × 1019 C

constante van Faraday *F* = 9,6485 × 104 C mol 1

gasconstante *R* = 8,314 J K1 mol1 = 0,08205 L atm K1 mol1

massa elektron *m*e= 9,11 × 1031 kg

massa neutron *m*n= 1,67492716 × 1027 kg

massa proton *m*p= 1,67262158 × 1027 kg

constante van Planck *h* = 6,63 × 1034 J s

lichtsnelheid *c* = 3 × 108 m s1

Nernstvergelijking (*T* = 298 K) *E* = *E˚ –* (0,0592 / *n*) log *K*

Arrheniusvergelijking *k* = *AeE*a*/RT*

ClausiusClapeyronvergelijking ln *p* = − Δ*Hvap / RT + B*

De-Brogliebetrekking  = *h / mv*

Ideaal-gasvergelijking *pV* = *nRT*

Gibbsenergie *G* = *H – TS*

*E = hv*

Δ*G* = Δ*G˚* + *RT* ln *Q* Δ*G* = * nFE*

Δ*U* = *q + w* *w* = * p*Δ*V*

*V*(cilinder) = π*r*2*h*

*V*(bol) = 4/3 π*r*3

*A*(bol) = 4 π*r*2

1 Ǻ = 1010 m 1 W = 1 J s1

1 J = 1 kg m2 s2 1 cal = 4,184 J

1 Pa = 1 kg m1 s2 = 1 N m2 1 bar = 105 Pa

1 atm = 1,01325 × 105 Pa = 760 mm Hg (torr)

1 eV / molecuul = 96,4853 kJ mol1

standaarddruk atmosfeer = 101325 Pa

*RT* bij 298,15 K = 2,4790 kJ mol1

pi () = 3,1415927

# **Opgave 1: De chemie van amiden en fenolen**

maximumscore: 38 punten

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1-1 | 1-2 | 1-3 | 1-4 | 1-5 | 1-6 | 1-7 | 1-8 |
| Punten | 4 | 4 | 4 | 4 | 6 | 4 | 8 | 4 |

Bij een condensatiereactie van een carbonzuur met een amine ontstaat o.a. een amide. Bijvoorbeeld bij de condensatie van methaanzuur met dimethylamine ontstaat *N,N*-dimethylmethaanamide (DMF, dimethylformamide), wat weergegeven wordt met de onderstaande mesomere structuren



1-1 Rangschik *N,N*-dimethylmethaanamide (verbinding **A**), *N*-methylethaanamide (CH3CONHCH3, verbinding **B**) en propaanamide (CH3CH2CONH2, verbinding **C**) naar afnemend smeltpunt.

\_\_\_\_ > \_\_\_\_ > \_\_\_\_ (Vul de codes **A**, **B** en **C** van de verbindingen in)

1-2 Carbonylgroepen worden meestal geïdentificeerd door hun karakteristieke sterke absorptie in het IR-spectrum. De plaats van de absorptiepiek is afhankelijk van de sterkte van de C=O binding, die op zijn beurt weer iets zegt over de bindingslengte. In amiden kan de sterkte van de carbonylgroep duidelijk gemaakt worden door de mesomere structuren hierboven. Bijvoorbeeld cyclohexanon geeft een absorptiepiek bij 1715 cm−1 voor de carbonylgroep (C=O). Voorspel de plaats van de absorptiepiek van de carbonylgroep in propaanamide in vergelijking met de absorptiepiek van de carbonylgroep in cyclohexanon.

Kies het juiste antwoord.

(a) 1660 cm1 omdat de carbonylbindingslengte kleiner is

(b) 1660 cm1 omdat de carbonylbindingslengte groter is

(c) 1740 cm−1 omdat de carbonylbindingslengte kleiner is

(d) 1740 cm−1 omdat de carbonylbindingslengte groter is

1-3 Glycine (H2N-CH2-COOH) is een α-aminozuur. Uit drie glycinemoleculen kan het tripeptide Gly-Gly-Gly gemaakt worden onder vorming van amidebindingen en afsplitsing van twee moleculen water. Teken de structuurformule van dit tripeptide.

* 1. Als een α-aminozuur een substituënt heeft, bestaan er optische isomeren . Bijvoorbeeld L-alanine en D-alanine zijn twee enantiomeren. Wat is het totaal aantal stereoisomeren van een lineair tripeptide dat door condensatie gevormd kan worden uit de volgende drie aminozuren.



1-5 Hoeveel van de in opgave 1-4 gesynthetiseerde tripeptides zijn optisch actief?

Tegenwoordig wordt polyacrylamidegel in combinatie met elektroforese (PAGE) veel gebruikt bij de analyses van proteïnen en nucleïnezuren. In het verleden werd polyamidegel toegepast voor het scheiden van fenolverbindingen met dunnelaagchromatografie. De fenolverbindingen met verschillende substituënten variëren in zuursterkte. Een hogere zuursterkte geeft een sterkere binding aan PAGE-gel.

1-6 Rangschik fenol (verbinding **D**), 4-methylfenol (verbinding **E**) en 4-nitrofenol (verbinding **F**) naar afnemende bindingsaffiniteit met de polyamidegel

> > (Vul de codes **D**, **E**, en **F** van de verbindingen in)

Het absorptiemaximum van een verbinding in het bijbehorende ultraviolet- en zichtbaar lichtspectrum (UV-Vis-spectrum) is gerelateerd aan het aantal geconjugeerde dubbele bindingen in een keten. Een verbinding die meer dan 5 geconjugeerde dubbele bindingen bevat neigt meer zichtbaar licht te absorberen en heeft zelf daarom de complementaire kleur. Fenolftaleïen bijvoorbeeld, is een veel gebruikte zuur-base indicator, die kleurloos is in zure en neutrale oplossingen en paars/rood in basische oplossingen (pH 8,3 − 10,0).



fenol fenolftaleïen

1-7 Teken de structuurformule **H** die afgeleid is van fenolftaleïen en die verantwoordelijk is voor de paarsrode kleur in een NaOH-oplossing.

* 1. Een eenvoudige manier om fenolftaleïen te maken is via een condensatiereactie van verbinding **G** met 2 equivalenten fenol. Wat is het meest effectieve reagens voor **G** om deze omzetting te bewerkstelligen? Kies het juiste antwoord uit (a) tot en met (e):

# **Opgave 2: Organische synthese en stereochemie**

Maximum: 48 punten

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 2-4 | 2-5 | 2-6 | 2-7 | 2-8 |
| Punten | 4 | 8 | 6 | 6 | 6 | 8 | 6 | 4 |

Natuurlijke suikers worden gewoonlijk opgebouwd in de fotosynthesereactie in planten. Niet in de natuur voorkomende suikers kunnen echter verkregen worden via organische synthese. Het volgende schema geeft de synthese weer voor het niet-natuurlijk suiker L-ribose (verbinding **I**).



asealed tube = afgesloten reageerbuis bpig liver esterase = varkenslever-esterase

c(minor) = kleinere bijdrage d(major) = grotere bijdrage

2-1 De verbinding **A** heeft als molecuulformule C10H10O5. Geef de structuurformule van **A**?

2-2 Indien je de chemie van de reactiestappen van **A** tot **C** nagaat, geef dan aan welke van de volgende beweringen juist (T) of fout (F) zijn. Vul in met T of F?

(a) OsO4 is een oxidatiemiddel in de reactie van **A** tot **B**.

(b) MeOH wordt als nevenproduct gevormd in de reactie van **B** tot **C**.

(c) Protonen treden op als katalysator in de omzetting van **B** tot **C**.

(d) In afwezigheid van Me2C(OMe)2 zal verbinding **C** nog steeds gevormd worden, maar in mindere mate.

Varkenslever-esterase is een enzym dat esters kan hydrolyseren tot carbonzuren. Hydrolyse van **C** door dit varkenslever-esterase levert een mengsel op van de enantiomeren **D** en **E**, waarbij **E** als hoofdproduct gevormd wordt. De optische rotatie van het mengsel bedroeg []D20 = −37,1o. Na verdere zuivering door herkristallisatie werd het zuivere product **E** verkregen met een optische rotatie van []D20 = −49,0o.

2-3 Wat is de molverhouding **D/E** in het reactiemengsel vóór de herkristallisatie?

Geef de berekening!

2-4 De reactie van **F** met meta-chloorperbenzoëzuur (MCPBA) levert **G** als product. Geef aan welke van de volgende beweringen juist (T) of fout (F) zijn (vul in met T of F)?

(a) Tijdens deze reactie wordt **F** geoxideerd.

(b) Het zuurstofatoom dat ingebouwd werd is afkomstig van MCPBA.

(c) De *R/S*-notatie van C-1 bleef ongewijzigd vóór en na de reactie.

De molecuulformule van **H** werd bepaald als C9H16O5. Hierbij volgt een lijst van proton-NMR-gegevens van **H**:

1H NMR (CDCl3)  1,24 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 3,24 (m, 1 H), 3,35 (s, 3H), 3,58 (m, 2H), 4,33 (m, 1H); 4,50 (d, J = 6 Hz, 1H), 4,74 (d, J = 6 Hz, 1H), 4,89 (s, 1H).

2-5 Geef de juiste configuratie van **H**?

2-6 Geef de *R/S*-notaties van de C-1, C-2, C-3 en C-4-atomen van verbinding **I**. Geef je antwoord als volgt:

C-1: \_\_\_\_; C-2: \_\_\_\_; C-3: \_\_\_\_; C-4: \_\_\_

2-7 Welke atomen of atoomgroepen stellen P, Q, R, S, T en U voor in de fischerprojectie van verbinding **I** (L-ribose)?



Disachariden zijn verbindingen die opgebouwd zijn uit twee monosacharide-eenheden die onderling verbonden zijn door een glycosidische binding. Polysachariden kunnen opgebouwd zijn uit maar een tiental monomere eenheden, maar kunnen ook een duizendtal monosacharide-eenheden bevatten. Een voorbeeld van een disacharide is het volgende:



* 1. Hoeveel diastereoisomeren kunnen verkregen worden door het aaneenschakelen van vijf D-glucose-eenheden tot het pentasacharide **J**?



pentasacharide **J** verkregen uit D-glucose

# **Opgave 3: Organische fotochemie en fotofysica**

Maximumscore: 36 punten

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 3-1 | 3-2 | 3-3 | 3-4 | 3-5 | 3-6 | 3-7 | 3-8 |
| Punten | 8 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |

De grootte van kroonethers bepaalt het bindingsvermogen voor alkalimetaalionen. De aza-kroonethers **A** en **B** hebben bijvoorbeeld verschillende bindingsconstanten voor Na+, K+ en Cs+.



Anthraceen vertoont sterke fluorescentie bij emissiegolflengte rond 325 nm. Men heeft een metaalionselectieve fluorescentiesensor **E** ontwikkeld door combinatie van de bindingsselectiviteit van aza-kroonethers voor alkalimetaalionen en het sterk fluorescerende anthraceen.

(radius (pm) = straal in picometer;

compound = verbinding)

* 1. Geef de structuurformule van **C** en van **D** in de volgende synthese.



In een vergelijkende studie werden ook de anthraceenderivaten **F** en **G** (hieronder aangegeven) gesynthetiseerd. Deze verbindingen **E**, **F** en **G** zijn in neutrale omstandigheden vrijwel niet-fluorescerend vanwege het sterk fotogeïnduceerde-elektronoverdracht ‘quenching’proces (PET). Dat is een gevolg van het doneren van een niet-bindend elektronenpaar op stikstof aan een aangeslagen toestand van anthraceen.



3-2 Welke verbinding vertoont sterke fluorescentie na toevoegen van zoutzuur? Kies het juiste antwoord.

(a) geen van de drie (b) alleen **E** en **F** (c) alleen **G** (d) alle drie

3-3 Welke verbinding vertoont respectievelijk de sterkste fluorescentie bij toevoegen van één equivalent kaliumacetaat aan een verdunde oplossing (105 M) van **E**, **F** en **G** in methanol? Kies het juiste antwoord.

(a) **E** (b) **F** (c) **G**

3-4 Welk metaalacetaat veroorzaakt de sterkste fluorescentie na toevoegen van één equivalent van dit metaalacetaat aan een verdunde oplossing van **F**? Kies het juiste antwoord.

(a) natriumacetaat (b) kaliumacetaat (c) cesiumacetaat (d) maakt geen verschil

Bij bestraling met ultraviolet licht, wordt *trans*-stilbeen omgezet in een intermediair **H**. Dit ondergaat een fotocyclisatie en vormt dan dihydrofenantreen **I**. Verdere oxidatie van **I** geeft fenantreen.



3-5 Geef de structuurformule van verbinding **H**?

3-6 Wat is de stereochemische betrekking (*cis* of *trans*) tussen de H-atomen in verbinding **I**?

Dihydroazuleenderivaat **J** vertoont interessant fotochroom gedrag. Bij bestraling ondergaat het kleurloze dihydroazuleen **J** een fotogeïnduceerde omlegging naar het corresponderende vinylheptafulveen **K**. Het vinylheptafulveen ondergaat bij verwarmen een terugreactie naar dihydroazuleen.



3-7 Welke verbinding zal licht met langere golflengte absorberen? Kies het juiste antwoord.

(a) **J** (b) **K**

3-8 Verbinding **K** kan reageren met één equivalent CF3CO2H. Hierbij wordt een stabiel aromatisch zout gevormd. Op welke plaats wordt **K** het meest waarschijnlijk geprotoneerd? Kies het juiste antwoord.

(a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

# **Opgave 4: Goudhoofdstad van Azië**

Maximumscore: 42 punten

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 4A-1 | 4A-2 | 4A-3 | 4A-4 | 4A-5 | 4A-6 | 4B-1 | 4B-2 | 4B-3 | 4B-4 | 4B-5 |
| Punten | 2 | 4 | 4 | 2 | 6 | 2 | 2 | 2 | 2 | 8 | 8 |

A)

Chiufen, is een oude mijnstad tussen de heuvels in noordoost Taiwan. Daar onderga je werkelijk Taiwan’s historische erfgoed. Bij deze plaats bevond zich één van de grootste goudmijnen van Azië. Daarom wordt Chiufen wel de Goudhoofdstad van Azië genoemd. De verbinding KCN wordt vanouds gebruikt voor extractie van gouderts. In aanwezigheid van lucht lost goud op in cyanide-oplossingen (CN−) en vormt daarbij Au(CN)2−, dat stabiel is in waterige oplossing.



4A-1 Geef de ruimtelijke structuurformule van Au(CN)2−.

4A-2 Hoeveel gram KCN is nodig om 20 g goud uit het erts te extraheren? Geef de berekening.

Alchemisten hebben aqua regia (koningswater), een 3 : 1 volumemengsel van geconcentreerd zoutzuur en salpeterzuur, ontdekt als middel om goud ‘op te lossen’. In werkelijkheid is dit een redoxreactie met de volgende vereenvoudigde vergelijking:



4A-3 Geef de vergelijkingen van de halfreacties en van de totaalreactie van dit proces.

4A-4 Wat is de oxidator en de reductor in het proces van 4A-3?

Goud is te edel om met salpeterzuur te reageren. Maar goud reageert met aqua regia vanwege de vorming van het complexe ion AuCl4−. Beschouw de volgende halfreacties:

Au3+(aq) + 3 e− → Au(s) *E*º = + 1,50 V

AuCl4−(aq) + 3 e− → Au(s) + 4 Cl−(aq) *E*º = + 1,00 V

Uit deze twee redoxkoppels kan een elektrochemische cel worden samengesteld.

4A-5 Bereken bij 25°C de vormingsconstante *K* van AuCl4−:

*K* = [AuCl4−] / [Au3+] [Cl−]4

4A-6 HCl is nodig om Cl− te leveren. Wat is de functie van Cl− in de bovenstaande reactie? Kies het juiste antwoord.

(a) Cl− is een oxidator

(b) Cl− is een reductor

(c) Cl− is een complexvormer

(d) Cl− is een katalysator

B)

Goud-nanodeeltjes

Op dit moment is de synthese en karakterisering van goud-nanodeeltjes een actief researchgebied. De Brust-Schiffrinmethode voor de synthese van een goud-nanodeeltje (AuNP) maakt een eenvoudige bereiding mogelijk van thermisch stabiele en in de lucht stabiele AuNP’s, waarbij de spreiding in de polydisperse stof minder geworden is. De diameter van de deeltjes blijft daarbij tussen 1,5 en 5,2 nm.

De bereiding verloopt in het kort als volgt. Een oplossing in water van HAuCl4 wordt gemengd met een oplossing in tolueen van trimethyl-*N*-octylammoniumbromide. Dit mengsel wordt vervolgens gemengd met dodecaanthiol en behandeld met een overmaat NaBH4. De vorming van de AuNP’s is duidelijk zichtbaar door het onmiddellijk behoorlijk donker worden van de tolueenfase. Het oplosmiddel tolueen wordt na ca. 24 h verwijderd met een rotatiefilmverdamper. De verkregen vaste stof wordt gewassen op een glasfilter met ethanol en hexaan om de overmaat thiol te verwijderen.

Deze AuNP’s kunnen bij herhaling worden opgelost in de gebruikelijke organische oplosmiddelen en opnieuw geïsoleerd zonder irreversibel samen te klonteren of uiteen te vallen.

4B-1 Wordt deze fabricagemethode aangeduid met ‘top-down’- of ‘bottom-up’-benadering? Kies het juiste antwoord.

(a) top-down-benadering, de grootte van de kleinste structuren wordt namelijk teruggebracht tot de nanoschaal.

(b) bottom-up-benadering: het manipuleren van individuele atomen en moleculen tot nanostructuren

4B-2 Het trimethyl-*n*-octylammoniumbromide kan ook gebruikt worden als reagens voor faseoverdracht. Dit kan AuCl4¯ transporteren van een waterfase naar een organische fase. Welke eigenschap van het trimethyl-*n*-octylammoniumbromide zorgt ervoor dat het een efficiënt reagens is voor faseoverdracht? Kies het juiste antwoord.

(a) een kant van het molecuul is elektropositief, de andere kant is elektronegatief.

(b) een kant van het molecuul is hydrofiel, de andere kant is hydrofoob.

(c) een kant van het molecuul is zuur, de andere kant is basisch.

4B-3 Welke functie heeft NaBH4 in deze bereiding? Kies het juiste antwoord.

(a) reductor

(b) oxidator

(c) neutralisatiemiddel

(d) complexvormer

4B-4 Hoe groot is het geschatte aantal Au-atomen in elk nanodeeltje, als de gemiddelde diameter van een goud-nanodeeltje 3 nm is? (de atoomstraal van Au is 0,144 nm). Kies het juiste antwoord. Geef een berekening van deze schatting.

(a) 102

(b) 103

(c) 104

(d) 105

4B-5 Geef een schatting van het percentage Au-atomen op het oppervlak van een nanodeeltje? Kies het juiste antwoord.Geef de berekening van deze schatting.

(a) 20-30%

(b) 40-50%

(c) 60-70%

(d) 80-90%

# **Opgave 5: Lewisstructuur**

Maximumscore: 24 punten

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 5-1 | 5-2 | 5-3 | 5-4 | 5-5 |
| Punten | 4 | 4 | 4 | 6 | 6 |

5-1 Geef één Lewisstructuur voor elk van de volgende moleculen.

(a) N2

(b) NH3

(c) O3

(d) SO3

* 1. Geef de Lewisstructuur van koolstofmonoxide en geef bij beide atomen de formele lading en het oxidatiegetal aan.

Thioureum-*S,S*-dioxide, O2SC(NH2)2, heeft de volgende skeletstructuur:



* 1. Geef de Lewisstructuur van thioureum-*S,S*-dioxide, waarin alle atomen een formele lading nul hebben.

5-4 Welke geometrie heeft de Lewisstructuur van 5-3 volgens het Valentie-Schil-Elektron-Paar-Repulsie(VSEPR)-model rond zwavel, koolstof en stikstof?

5-4a Welke geometrie is er rondom het zwavelatoom? Kies het juiste antwoord.

(a) trigonaal piramidaal

(b) vlakke driehoek

(c) T-vorm

5-4b Welke geometrie is er rondom het C-atoom? Kies het juiste antwoord.

(a) trigonaal piramidaal

(b) vlakke driehoek

(c) T-vorm

5-4c Welke geometrie is er rondom het N-atoom? Kies het juiste antwoord.

(a) trigonaal piramidaal

(b) vlakke driehoek

(c) T-vorm

De molecuulstructuur in de vaste stof wordt gewoonlijk bepaald met röntgenstraaldiffractie. Deze analysemethode geeft onderstaande structuur van thioureum-*S,S*-dioxide:



Alle N, H atomen liggen in hetzelfde vlak als de S, C atomen en de hoek tussen het OSO-vlak en het SC(NH2)2-vlak is 65°.

* 1. Geef de Lewisstructuur die in overeenstemming is met de vastgestelde geometrie.

# **Opgave 6: De basiciteit van water en de oplosbaarheid van CO2**

**Maximumscore: 40 punten**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **6-1** | **6-2** | **6-3** | **6-4** | **6-5** | **6-6** | **6-7** | **6-8** |
| **Punten** | **4** | **4** | **6** | **6** | **4** | **6** | **6** | **4** |

Het vermogen van water om H+-ionen op te nemen wordt ‘basiciteit’ genoemd. Basiciteit is belangrijk voor de waterhuishouding en in de chemie en biologie van oppervlaktewater. De deeltjes die verantwoordelijk zijn voor de basiciteit van water zijn HCO3−, CO32− en OH−. Bij pH-waarden beneden 7 hebben de H+-ionen in water een significante invloed op de basiciteit. Daarom wordt de volledige vergelijking voor de basiciteit, in een omgeving waar HCO3, CO32en OH de enige deeltjes zijn die bijdragen tot de basiciteit, uitgedrukt als:

basiciteit = [HCO3] + 2[CO32] + [OH] – [H+]

De bijdrage van de verschillende deeltjes tot de basiciteit hangt af van de pH. De chemische vergelijkingen en de evenwichtsconstanten (bij 298 K) die hier relevant zijn, worden hieronder gegeven:

CO2(g)⇄ CO2(aq)*K*CO2 = 3,44 × 102

CO2(aq) + H2O ⇄ H2CO3 *K*H2CO3 = 2,00 × 103

H2CO3 ⇄ HCO3 + H+ *K*z1 = 2,23 × 104

HCO3 ⇄ CO32 + H+*K*z2 = 4,69 × 1011

CaCO3(s)⇄ Ca2+ + CO32 *K*s = 4,50 × 109

H2O ⇄ H+ + OH *K*w = 1,00 × 1014

Opmerking: De berekeningen moeten altijd weergegeven worden!

6-1 Oppervlaktewater (water van rivieren en meren) bevatten over het algemeen opgelost CO2. De verhouding van [H2CO3 ] : [HCO3] : [CO32] in dergelijk water bij [H+] = 1,00·107 M is:

(a) : 1,00 : (b) . Bereken (a) en (b).

6-2 Gasvormig CO2 in de atmosfeer kan beschouwd worden als een component die bijdraagt tot de basiciteit van water in evenwicht met de lucht. Bereken de concentratie van CO2(aq)(mol/L) in zuiver water dat in evenwicht is met niet verontreinigde lucht bij 1,01·105 Pa en 298 K die 0,0360% (molverhouding) CO2 bevat (standaarddruk = 1,01·105 Pa)

Indien je niet in staat bent om dit probleem op te lossen, neem dan voor de verdere berekeningen aan dat de concentratie aan CO2 (aq)= 1,11·105 mol/L.

De oplosbaarheid (*S*) van CO2 in water kan gedefinieerd worden als *S* = [CO2(aq)] + [H2CO3] + [HCO3] + [CO32]. De oplosbaarheid van atmosferische CO2 in water dat in evenwicht is met niet verontreinigde lucht bij 298 K en 1,01 × 105 Pa zal variëren met de basiciteit.

6-3 Bereken de oplosbaarheid van atmosferische CO2 in zuiver water (mol/L). Verwaarloos de dissociatie van water.

6-4 Bereken de oplosbaarheid van atmosferische CO2 in water (mol/L) dat oorspronkelijk 1,00 × 103 mol/L NaOH bevat.

Bij 298 K, 1,01·105 Pa is niet verontreinigde lucht in evenwicht met natuurlijk water dat verzadigd is met CaCO3. Het voornaamste evenwicht dat kan voorkomen is:

CaCO3(s) + CO2(aq) + H2O ⇄ Ca2+ + 2 HCO3

6-5 Bereken de evenwichtsconstante van de vorige evenwichtsreactie.

Indien je niet in staat bent om dit probleem op te lossen, neem dan voor de verdere berekeningen aan dat de evenwichtsconstante *K*ev = 5,00·105.

* 1. Bereken de concentratie van Ca2+ (mg/L) in natuurlijk water verzadigd met CaCO3 dat in evenwicht is met atmosferische CO2.

Indien je niet in staat bent om dit probleem op te lossen, neem dan voor de verdere berekeningen aan dat de concentratie aan Ca2+(aq)= 40,1 mg/L.

6-7 Bereken de basiciteit (mol/L) van de bovenstaande oplossing.

6-8 In een ondergronds meer, verzadigd met CaCO3, heeft het water een hoog gehalte aan CO2. De concentratie aan Ca2+ in dit meer nam een hoge waarde aan van 100 mg/L. Indien je mag aannemen dat het meer en de bovenstaande lucht als een gesloten systeem mag worden beschouwd, bereken dan de werkelijke druk van CO2 (Pa) in lucht dat in evenwicht is met deze Ca2+-concentratie.

# **Opgave 7: Het kinetisch gedrag van ozon**

Maximumscore: 28 punten

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 7-1 | 7-2 | 7-3 | 7-4 | 7-5 |
| Punten | 6 | 6 | 6 | 4 | 6 |

Zuurstof komt ook voor als ozon (O3). Het is een natuurlijke stof die aangetroffen wordt in de stratosfeer. Het dient om de aarde te beschermen tegen de levensbedreigende ultraviolette straling. Als het licht absorbeert in de stratosfeer wordt het ozon omgezet in O2 moleculen.

De reactievergelijking voor deze omzetting is:

2 O3  3 O2

Eén van de voorgestelde reactiemechanismen wordt weergegeven met:

O3  O + O2 (1)

O3 + O  2 O2 (2)

waarin *k*1, *k*−1, en *k*2 de reactiesnelheidconstanten zijn.

7-1Uitgaande van het hierboven weergegeven mechanisme, waarbij aangenomen wordt dat stap 2 onomkeerbaar is, wat zijn dan de differentiaalvergelijkingen voor de vorming (of het verbruik) van O3, O2, en O op tijdstip *t*?

* 1. De reactiesnelheidvergelijking kan vereenvoudigd worden indien de juiste veronderstellingen worden gemaakt. Aangenomen dat de concentratie van de O atomen snel een evenwichtsituatie bereikt, wordt de concentratie bepaald door de evenwichtsconstante van reactie (1). De tweede stap is snelheidsbepalend. Leid af, uitgaande van deze evenwichtsaanname, wat de reactiesnelheidvergelijking is voor de afname van O3 als functie van de O2 en O3 concentraties.
  2. Een andere veronderstelling die vaak gedaan wordt, is dat de reactiesnelheid van de vorming van de zuurstofatomen gelijk is aan de snelheid waarmee deze verdwijnen (de ‘steady state’ benadering). Laat zien, uitgaande van de ‘steady-state’ benadering (dan is d[O]/dt = 0), dat de reactiesnelheidvergelijking gegeven wordt door:

.

Een bepaalde reactieweg voor het uiteenvallen van ozon (2 O3 🡪 3 O2) in het bovenste deel van de atmosfeer, wordt gekatalyseerd door freonen. Bijvoorbeeld, als CCl2F2 (freon-12) migreert naar de bovenste laag van de atmosfeer, wordt bij de fotolyse van CCl2F2 onder invloed van ultraviolet licht het aantal chlooratomen verhoogd volgens de reactie:

*圖片2*

7-4Chlooratomen zijn actief als katalysator voor het uiteenvallen van ozon. De eerste langzame stap van het chloorgekatalyseerde mechanisme, wordt als volgt voorgesteld:

Cl(g) + O3(g) → ClO(g) + O2(g) (4)

Stel dat het reactiemechanisme uit twee stappen bestaat, geef dan de tweede stap in het mechanisme.

7-5De activeringsenergie van de chloorgekatalyseerde destructie van ozon is 2,1 kJ/mol, terwijl de activeringsenergie voor de reactie zonder de aanwezigheid van een katalysator 14,0 kJ/mol is. Schat de verhouding van de reactiesnelheidconstante van de gekatalyseerde reactie tot die van de niet gekatalyseerde reactie bij 25 oC. Neem aan dat de constante van Arrhenius voor beide reacties dezelfde is.

# **Opgave 8: Eiwitvouwing**

maximumscore: 26 punten

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 8-1 | 8-2 | 8-3 | 8-4 | 8-5 | 8-6 | 8-7 |
| Punten | 2 | 2 | 6 | 4 | 4 | 2 | 6 |

De meeste eiwitten komen gewoonlijk voor in twee vormen, de natuurlijke vorm (N) en de ontvouwde vorm (U), die ze krijgen als ze thermisch of chemisch worden gedenatureerd. Andere stabiele intermediairen komen in het evenwicht tussen natuurlijke en ontvouwde vorm nauwelijks voor. Voor deze eiwitten kan het vouw-ontvouwevenwicht met de volgende eenvoudige vergelijking worden weergegeven:



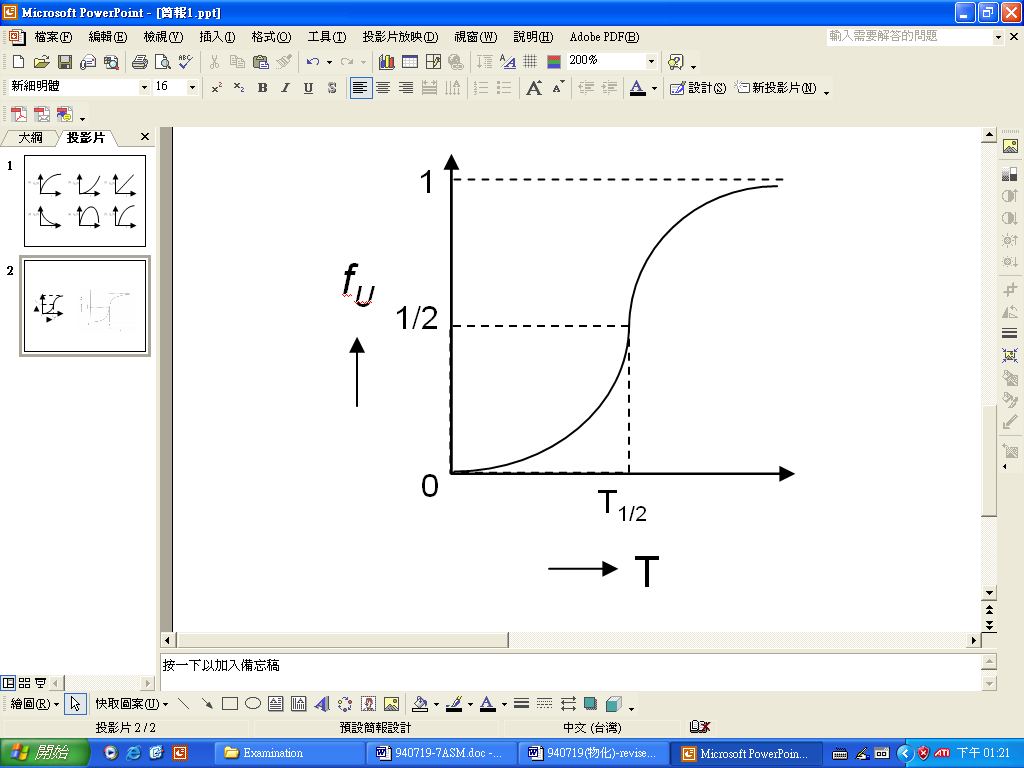
waarin N de gevouwen (natuurlijke toestand) en U de ontvouwde toestand (gedenatureerde toestand) voorstelt. *K*(*T*) is de evenwichtsconstante voor het proces bij absolute temperatuur *T*.

8-1 Bereken de evenwichtsconstante voor dit proces, als de natuurlijke en ontvouwde toestand bij evenwicht in gelijke hoeveelheid aanwezig zijn.

8-2 Geef de standaard Gibbsenergie (Δ*G*°(*T*)) voor dit proces, als de natuurlijke en ontvouwde toestand bij evenwicht in gelijke hoeveelheid aanwezig zijn. Druk je antwoord uit in SI-eenheden.

8-3 (*c*N)ev en (*c*U)ev stellen respectievelijk de evenwichtsconcentraties van N en U in oplossing voor en *c* is de totale concentratie van het eiwit. De fractie van de totale hoeveelheid eiwit, die bij evenwicht ontvouwen is, wordt gegeven door *f*U = (*c*U)ev/*c*. Leid een uitdrukking af voor *f*U in termen van de evenwichtsconstante *K*. Geef de afleiding op het antwoordblad.

Als een eiwit gedenatureerd wordt door verwarming van de oplossing, neemt de fractie van het ontvouwde eiwit toe met de temperatuur, zoals weergegeven in de volgende figuur.



Het midden van de denatureringscurve wordt gegeven door *f*U = ½ en *T* = *T*½. *T*½ wordt meestal de denatureringstemperatuur genoemd. Bij temperaturen hoger dan *T*½ neemt *f*U toe boven ½, maar bij temperaturen lager dan *T*½ neemt *f*U af onder ½.

8-4 Wat is het teken van Δ*G*°(*T*) bij temperaturen onder en boven *T*½? Kies het juiste antwoord.

(a) Negatief zowel onder als boven *T*½

(b) Positief zowel onder als boven *T*½

(c) Positief onder *T*½, maar negatief boven *T*½

(d) Negatief onder *T*½, maar positief boven *T*½

8-5 Hoe varieert in dit proces de standaard Gibbsenergieverandering als de temperatuur

(1) toeneemt boven *T*½ en

(2) afneemt onder *T*½?

Kies het juiste antwoord.

(a) Neemt in beide gevallen af.

(b) Neemt in beide gevallen toe.

(c) Neemt toe boven *T*½, maar neemt af onder *T*½

(d) Neemt af boven *T*½, maar neemt toe onder *T*½

De kinetiek van het ontvouwen en opnieuw vouwen van een eiwit is onlangs een terrein van intensieve studie geworden. We kunnen de evenwichtsvergelijking van het proces als volgt herschrijven:



waarin *k*f en *k*b respectievelijk de reactiesnelheidconstante voor de heen- en terugreactie voorstellen. Neem aan dat zowel de heen- als terugreactie éénstapsreacties zijn die voldoen aan een eerste-orde kinetiek.

8-6 Geef de betrekking tussen de evenwichtsconstante *K* en de reactiesnelheidconstanten *k*f en *k*b in het hierboven beschreven geval.

8-7 Leid de snelheidsvergelijking voor het totaalproces af, dat wil zeggen d*c*U/d*t* weergeven in termen van *c*U, (*c*U)ev en de reactiesnelheidconstanten *k*f en *k*b.

# **37ste IChO Theorie Examen Antwoordbladen**

## Opgave 1: De chemie van amiden en fenolen

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *1-1* | *1-2* | *1-3* | *1-4* | *1-5* | *1-6* | *1-7* | *1-8* | ∑ |
| Maximumscore | 4 | 4 | 4 | 4 | 6 | 4 | 8 | 4 | 38 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

## Opgave 2: Organische synthese en stereochemie

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *2-1* | *2-2* | *2-3* | *2-4* | *2-5* | *2-6* | *2-7* | *2-8* | ∑ |
| Maximumscore | 4 | 8 | 6 | 6 | 6 | 8 | 6 | 4 | 48 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

## Opgave 3: Organische fotochemie en fotofysica

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *3-1* | *3-2* | *3-3* | *3-4* | *3-5* | *3-6* | *3-7* | *3-8* | ∑ |
| Maximumscore | 8 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 36 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

## Opgave 4: Goudhoofdstad van Azië

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *4A-1* | *4A-2* | *4A-3* | *4A-4* | *4A-5* | *4A-6* | *4B-1* | *4B-2* | *4B-3* | *4B-4* | *4B-5* | ∑ |
| Maximumscore | 2 | 4 | 4 | 2 | 6 | 2 | 2 | 2 | 2 | 8 | 8 | 42 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

## Opgave 5: Lewisstructuur

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *5-1* | *5-2* | *5-3* | *5-4* | *5-5* | ∑ |
| Maximumscore | 2 | 4 | 4 | 6 | 5 | 21 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |

## Opgave 6: De basiciteit van water en de oplosbaarheid van CO2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *6-1* | *6-2* | *6-3* | *6-4* | *6-5* | *6-6* | *6-7* | *6-8* | ∑ |
| Maximumscore | 4 | 4 | 6 | 6 | 4 | 6 | 6 | 4 | 40 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

## Opgave 7: Het kinetisch gedrag van ozon

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *7-1* | *7-2* | *7-3* | *7-4* | *7-5* | ∑ |
| Maximumscore | 6 | 6 | 6 | 4 | 6 | 28 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |

## Opgave 8: Eiwitvouwing

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *8-1* | *8-2* | *8-3* | *8-4* | *8-5* | *8-6* | *8-7* | ∑ |
| Maximumscore | 2 | 2 | 6 | 4 | 4 | 2 | 6 | 26 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |

## Opgave 1: De chemie van amiden en fenolen

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *1-1* | *1-2* | *1-3* | *1-4* | *1-5* | *1-6* | *1-7* | *1-8* | ∑ |
| Maximumscore | 4 | 4 | 4 | 4 | 6 | 4 | 8 | 4 | 38 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

|  |
| --- |
| *1-1* |
| *Geef hier je antwoord gerangschikt van een hoog naar een laag smeltpunt:*  **C** > **B** > **A** *(Geef voor de verbindingen de codes* **A**, **B**, **C***)*  De grensstructuur van amide heeft een gedeeltelijke negatieve lading op zuurstof en een gedeeltelijk positieve lading op stikstof. Primaire en secundaire amiden zijn ook betrokken bij sterke waterstofbruggen, tertiaire daarentegen niet. (Ref. L.G. Wade, Jr., Organic Chemistry, 4th ed., p. 956.  smeltpunt: propaanamide = 79 °C; *N-*methylethaanamide *=* 28 °C*; N,N-*dimethylmethaanamide *=*−61 °C |

|  |
| --- |
| *1-2 Antwoord op de meerkeuzeopgave:*  (b) 1660 cm−1 vanwege een grotere carbonyl-bindingslengte |

|  |
| --- |
| *1-3 Geef de structuurformule van het tripeptide Gly-Gly-Gly* |

|  |
| --- |
| *1-4* |
| *Het aantal mogelijke lineaire tripeptiden is: 27* |

|  |
| --- |
| *1-5*  *Het aantal optisch actieve lineaire tripeptiden is: 26*  optisch inactief tripeptide: H2N-GGG-OH  optisch actieve tripeptiden: H2N-GGLA-OH, H2N-GGDA-OH, H2N-GLAG-OH, H2N-LAGDA-OH, H2N-LALADA-OH, enzovoort. |

|  |
| --- |
| *1-6*  *Geef hier je antwoord gerangschikt van een hoge naar een lage bindingsaffiniteit:*  F > D > E *(Geef voor de verbindingen de codes* D, E, en F*)*  Ref. Raymond Chang Chemistry, p. 662. K.-T. Wang J. Chin. Chem. Soc. 1858, 6, 73-79.  Papierchromatografie van fenolen m.b.v. papier, geïmpregneerd met polyamide. |

|  |
| --- |
| *1-7 Geef de structuurformule van de verbinding* H*:*    De zuursterkte van fenolen, J. McMurry, Fundamentals of Organic Chemistry 5th ed., p. 249.  Het omslagtraject van fenolftaleïen is: 8,3 < pH < 10,0 |

|  |
| --- |
| *1-8 Antwoord op de meerkeuzeopgave:*  (e)  Ref. J. Chem. Soc. 1920, 117, 215. J. Med. Chem. 1999, 42, 2112-2124. |

## Opgave 2: Organische synthese en stereochemie

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *2-1* | *2-2* | *2-3* | *2-4* | *2-5* | *2-6* | *2-7* | *2-8* | ∑ |
| Maximumscore | 4 | 8 | 6 | 6 | 6 | 8 | 6 | 4 | 48 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

|  |
| --- |
| *2-1 Geef de structuurformule van de verbinding* ***A****.* |
| Ref. J. Org. Chem. 1982, 47, 140-142 |

|  |
| --- |
| *2-2* Vul uitsluitend T of F in.  *T (a) OsO4 is een oxidatiemiddel in de reactie van* **A** *naar* **B***.*  *T (b) MeOH wordt als nevenproduct gevormd in de reactie van* **B** *naar* **C***.*  *T (c) Protonen treden op als katalysator in de omzetting van* **B** *naar* **C***.*  *T (d) in afwezigheid van Me2C(OMe)2 zal verbinding* **C** *nog steeds gevormd worden, maar in mindere mate* |

|  |
| --- |
| *2-3* D*/*E *molverhouding vóór herkristallisatie:*  *Geef hier de berekening:* 12,1 : 87,9 of 12,2 : 87,8  Ref. Tetrahedron 1984, 145 |

|  |
| --- |
| *2-4*  Vul uitsluitend T of F in.  *T (a) Tijdens deze reactie wordt* F *geoxideerd.*  *T (b) Het zuurstofatoom dat ingebouwd werd is afkomstig van MCPBA.*  *F (c) The R/S notatie van C-1 bleef ongewijzigd vóór en na de reactie.* |

|  |
| --- |
| *2-5 Teken de configuratie van de verbinding* **H***.* |
| Ref. J. Org. Chem. 1990, 55, 3853-3857 (1H-NMR-gegevens). |

|  |
| --- |
| *2-6 Geef hier de antwoorden op:*  *C-1: \_S\_; C-2: \_S\_; C-3: \_R\_; C-4: \_S\_.* |

|  |
| --- |
| *2-7* |
| *P:*  *Q:*  *R:*  *S:*  *T:*  *U:*  OH-groep voor *P, R* en *T* en H-atoom voor *Q, S* en *U*.  Geen punten als OH-groepen (of H-atomen) zijn toegewezen aan alle letters |

|  |
| --- |
| *2-8 Het aantal diastereo-isomeren van pentasacharide is:* 25 |

## Opgave 3: Organische fotochemie en fotofysica

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *3-1* | *3-2* | *3-3* | *3-4* | *3-5* | *3-6* | *3-7* | *3-8* | ∑ |
| Maximumscore | 8 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 36 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

|  |
| --- |
| *3-1 Geef de structuurformule van* **C** *en* **D**  **C**:  **D**: |

|  |
| --- |
| *3-2 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (d) allemaal |

|  |
| --- |
| *3-3 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (a) **E** |

|  |
| --- |
| *3-4 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (a) natriumacetaat |

|  |
| --- |
| *3-5 Geef de structuurformule van de verbinding* **H** |
|  |

|  |
| --- |
| *3-6 Omcirkel het juiste antwoord: cis / trans* |

|  |
| --- |
| *3-7 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (b) **K** |

|  |
| --- |
| *3-8 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (b) C-3 |

## Opgave 4: Goudhoofdstad van Azië

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *4A-1* | *4A-2* | *4A-3* | *4A-4* | *4A-5* | *4A-6* | *4B-1* | *4B-2* | *4B-3* | *4B-4* | *4B-5* | ∑ |
| Maximumscore | 2 | 4 | 4 | 2 | 6 | 2 | 2 | 2 | 2 | 8 | 8 | 42 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

|  |
| --- |
| *4A-1 Geef de ruimtelijke structuurformule van Au(CN)2-* |
| Au(CN)2− heeft een lineaire structuur |

|  |
| --- |
| *4A-2 Gewicht van KCN:* 13 g |
| *Geef hier de berekening.*  4 Au + 8 KCN + O2 + 2 H2O  4 KAu(CN)2 + 4 KOH  20 g + 197 g/mol ≈ 0,10 mol Au  0,10 mol × (8/4) × 65 g/mol = 13 g KCN |

|  |
| --- |
| *4A-3* |
| reductor: Au(s) + 4 Cl−(aq) → AuCl4−(aq) + 3 e−  oxidator: 3 NO3−(aq) + 6 H+(aq) + 3 e− → 3 NO2(g) + 3 H2O(l)  Au(s) + 3 NO3−(aq) + 6 H+(aq) + 4 Cl−(aq)  AuCl4−(aq) + 3 NO2(g) + 3 H2O(l) |

|  |
| --- |
| *4A-4 oxidator:* HNO3 of salpeterzuur  *reductor:* Au |

|  |
| --- |
| *4A-5 De vormingsconstante K:* *K* = 1025,42 = 2,6⋅1025 |
| *Geef hier de berekening.*  Au3+(aq) + 3 e− → Au(s) *E*° = + 1,50 V  Au(s) + 4 Cl−(aq) → AuCl4−(aq) + 3 e− *E*° = − 1,00 V  Au(s) + Au3+(aq) + 4 Cl−(aq) → AuCl4−(aq) + Au(s) *E*° = + 0,50 V  *E* = *E*° − (0,059/*n*) log *Q*  bij evenwicht:  *Q* = *K*, *E* = 0, *K* =  *E* = *E*° − (0,059/*n*) log *K* 0,50 = (0,059/3) log *K* *K* = 1025,42 = 2,6⋅1025  *G*1° + *G*2° = *G*3°  (−*nF E*1°) + (−*nF E*2°) = −*RT* ln *K* |
| *4A-6 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (c) |

|  |
| --- |
| *4B-1 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (b) |

|  |
| --- |
| *4B-2 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (b) |

|  |
| --- |
| *4B-3 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (a) |

|  |
| --- |
| *4B-4 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (b) 103 |
| *Geef hier de berekening.* |

|  |
| --- |
| *4B-5 Antwoord op de meerkeuzeopgave:* (b) 40-50% |
| *Geef hier de berekening*  methode I:  4/3 ×  × *r*Au-np3 = 4/3 ×  × *r*Au3 × *N*Au ⇒ *r*Au-np3 = *r*Au3 × *N*Au  oppervlakte Au-np: *S*Au-np = 4  *r*Au-np2 ⇒ *S*Au-np = 4  *r*Au2 *N*Au2/3  *N*S ≈ *S*Au-np /  *r*Au2 = 4 *N*Au2/3  *P* ≈ *N*S / *N*Au= 4 / *N*Au1/3  *N*Au ≈ 1000  *P* ≈ 40%  of methode II: |

## Opgave 5: Lewisstructuur

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *5-1* | *5-2* | *5-3* | *5-4* | *5-5* | ∑ |
| Maximumscore | 2 | 4 | 4 | 6 | 5 | 21 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |

|  |
| --- |
| *5-1* |
| (a)  (b)  (c) |
| (d) |
| toelichting: (a) en (b) elk 1 punt; en bij (c) en (d) minstens 2 grensstructuren met elk 0,5 punt. Punt, lijn en pijlteken allemaal juist. |

|  |
| --- |
| *5-2* |
| 2 punten;  mag ook  formele lading: C−1; O+1 1 punt (0,5 punt elk)  oxidatiegetal: C2+; O2− 1 punt (0,5 punt elk) |

|  |
| --- |
| *5-3* |
| Structuur  is juist. Structuur  is onjuist vanwege formele lading. |

|  |
| --- |
| *5-4*  *Antwoord op de meerkeuzeopgave 5-4a:* S: (b) vlakke driehoek (2 punten)  *Antwoord op de meerkeuzeopgave 5-4b: :* C: (b) vlakke driehoek (2 punten)  *Antwoord op de meerkeuzeopgave 5-4c:* N: (a) trigonaal piramidaal (2 punten) |

|  |
| --- |
| *5-5* |
| Lewisstructuur met 1) negatieve lading op S en 2) C=N-binding met positieve lading op N (of een gerelateerde grensstructuur): 3 punten  grensstructuur die de delokalisatie laat zien van de C=N-binding: (1 punt)  structuur die de datieve binding S→O laat zien: (1 punt) |

## Opgave 6: De basiciteit van water en de oplosbaarheid van CO2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *6-1* | *6-2* | *6-3* | *6-4* | *6-5* | *6-6* | *6-7* | *6-8* | ∑ |
| Maximumscore | 4 | 4 | 6 | 6 | 4 | 6 | 6 | 4 | 40 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

|  |
| --- |
| *6-1* [H2CO3 ] : [HCO3−] : [CO32−] *= 4,48⋅10−4* : 1,00 : *4,69⋅10−4*  *(a) (b)* |
| *Geef hier de berekening*  [H+] = 1,00⋅10−7 mol L−1  *K*z1 =  = 2,23⋅10−4;  = 2,23⋅103  *K*z2 =  = 4,69⋅10−11;  = 4,69⋅10−4 (4 punten, 2 punten elk) |

|  |
| --- |
| *6-2* |
| = (1,01⋅105 Pa) × 3,60⋅10−4 = 36,36 Pa  [CO2(aq)] =  = 0,0344 × (36,36 Pa/1,01⋅105 Pa) = 1,24⋅10−5 mol L−1 (4 punten) |

|  |
| --- |
| *6-3* |
| oplosbaarheid = [CO2(aq)] + [H2CO3] + [HCO3−] + [CO32−] ≈ [CO2(aq)] + [HCO3−] (3p)  ([H2CO3] = [CO2(aq)] ×  = 2,48⋅10−8 mol L−1 en [CO32−] = *K*z2 ×  = *K*z2 = 4,69⋅10−11 mol L−1, beide kunnen verwaarloosd worden)  = *K*z1 ×  = 2,23⋅10−4 × 2,00⋅10−3 = 4,46⋅10−7  Uit 6-2 volgt: [CO2(aq)] = 1,24⋅10−5 mol L−1, [H+] = [HCO3−] = 2,35⋅10−6 mol L−1  oplosbaarheid = [CO2(aq)] + [HCO3−] = 1,24⋅10−5 + 2,35⋅10−6 = 1,48⋅10−5 mol L−1 (3p)  òf  oplosbaarheid = [CO2(aq)] + [H2CO3] + [HCO3−] + [CO32−] ≈ [CO2(aq)] + [HCO3−] (3p)  ([H2CO3] = [CO2(aq)] ×  = 2,22⋅10−8 mol L−1 en [CO32−] = *K*z2 ×  = *K*z2 = 4,69⋅10−11 mol L−1, beide kunnen verwaarloosd worden)  = *K*z1 ×  = 2,23⋅10−4 × 2,00⋅10−3 = 4,46⋅10−7  Uit 6-2 volgt: [CO2(aq)] = 1,11⋅10−5 mol L−1, [H+] = [HCO3−] = 2,225⋅10−6 mol L−1  oplosbaarheid = [CO2(aq)] + [HCO3−] = 1,11⋅10−5 + 2,225⋅10−6 = 1,34⋅10−5 mol L−1 (3p) |

|  |
| --- |
| *6-4* |
| In 1,00⋅10−3 M NaOH-oplossing is de oplosbaarheid van CO2 veel groter vanwege:  (1) CO2(aq) + 2 OH−  CO32− + H2O *K* =  × *K*z1× *K*z2 / (1,0⋅10−14)2 = 2,09⋅1011  (2) CO2(aq) + CO32− + H2O  2 HCO3− *K* =  × *K*z1/ *K*z2 = 9,37⋅103  Combinatie van (1) en (2): CO2(aq) + OH−  HCO3− *K* = 4,43⋅107  Met zo'n grote *K*-waarde wordt bijna alle OH− omgezet in HCO3−.  [HCO3−] = 1,00⋅10−3 mol L−1; [OH−] = 1,82⋅10−6 mol L−1; [H+] = 5,49⋅10−9 mol L−1; [CO32−] = 8,54⋅10−6 mol L−1 (4p)  oplosbaarheid = [CO2(aq)] + [H2CO3] + [HCO3−] + [CO32−] ≈ [CO2(aq)] + [HCO3−] + [CO32−] = 1,24⋅10−5 + 1,00⋅10−3 + 8,54⋅10−6 = 1,02⋅10−3 mol L−1 (2p)  òf oplosbaarheid = 1,11⋅10−5 + 1,00⋅10−3 + 8,54⋅10−6 = 1,02⋅10−3 mol L−1 (2p) |

|  |
| --- |
| *6-5* |
| *K*ev = *K*s ×  × *K*z1/ *K*z2 = 4,5⋅10−9 × 2,00⋅10−3 × (2,23⋅10−4) / (4,69⋅10−11) = 4,28⋅10−5 (4p) |

|  |
| --- |
| *6-6* |
| massabalans: [HCO3−] = 2 [Ca2+] (3p)  Uit 6-5 volgt: *K* = 4,28⋅10−5 =  Uit 6-2 volgt:  [CO2(aq)] = 1,24⋅10−5 mol L−1  [Ca2+] = 0,510⋅10−3 mol L−1 = 20,5 mg L−1 (3p)  òf *K* = 5,00⋅10−5 en [CO2(aq)] = 1,11⋅10−5 mol L−1; [Ca2+] = 0,5177⋅10−3 mol L−1 = 20,75 mg L−1 (3p)  òf *K* = 5,00⋅10−5 en [CO2(aq)] = 1,24⋅10−5 mol L−1; [Ca2+] = 0,5372⋅10−3 mol L−1 = 21,53 mg L−1 (3p)  òf *K* = 4,28⋅10−5 en [CO2(aq)] = 1,11⋅10−5 mol L−1; [Ca2+] = 0,49155⋅10−3 mol L−1 = 19,70 mg L−1 (3p) |

|  |
| --- |
| *6-7* (6p)  (a) = 1,02⋅10−3 mol L−1  HCO3− is het voornaamste deeltje in oplossing.  De pH van de oplossing kan geschat worden met pH = (p*K*z1 + p*K*z2)/2 = (3,65 + 10,33)/2 = 6,99 ≈ 7,00; hierin zijn p*K*z1 en p*K*z2 de zuurconstanten van H2CO3.  Bij pH = 7,00 kunnen zowel [OH−] als [H+] verwaarloosd worden. Bovendien is [CO32−] << [HCO3−] (uit 6-1)  basiciteit = [HCO3−] + 2 [CO32−] + [OH−] − [H+] ≈ = [HCO3−] (3p)  Uit 6-6 massabalans volgt [HCO3−] = 2 [Ca2+] =  **(a)** 1,02⋅10−3 mol L−1  **(b)** 1,0355⋅10−3 mol L−1  **(c)** 1,0744⋅10−3 mol L−1  **(d)** 0,9831⋅10−3 mol L−1  **(e)** 2,00⋅10−3 mol L−1  basiciteit = **(a)** of **(b)** of **(c)** of **(d)** of **(e)** (3p) |

|  |
| --- |
| *6-8* |
| massabalans: [HCO3−] = 2 [Ca2+]  [Ca2+] = 100 mg L−1 = 2,50⋅10−3 mol L−1  invullen in *K*ev = 4,28⋅10−5 (of 5,00⋅10−5) =  ⇒ [CO2(aq)] = 1,46⋅10−3 (òf 1,25⋅10−3) mol L−1 (2p)  = ([CO2(aq)] /  × 1,01⋅105 Pa = 4,28⋅103 (òf 3,67⋅103) Pa (2p) |

## Opgave 7: Het kinetisch gedrag van ozon

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *7-1* | *7-2* | *7-3* | *7-4* | *7-5* | ∑ |
| Maximumscore | 6 | 6 | 6 | 4 | 6 | 28 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |

|  |
| --- |
| 7*-1* |

|  |
| --- |
| 7*-2*  De evenwichtsconstante *K* = ; [O] =    (als een juiste vergelijking wordt gegeven met een evenwichtsbenadering 2p) |
| dus: |

|  |
| --- |
| *7-4*  ClO(g) + O3(g) → Cl(g) + 2 O2(g) |

|  |
| --- |
| 7*-5*  Volgens vergelijking  is de verhouding van de reactiesnelheidsconstanten:  = 122 |

## Opgave 8: Eiwitvouwing

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *8-1* | *8-2* | *8-3* | *8-4* | *8-5* | *8-6* | *8-7* | ∑ |
| Maximumscore | 2 | 2 | 6 | 4 | 4 | 2 | 6 | 26 |
| Behaald |  |  |  |  |  |  |  |  |

|  |
| --- |
| *8-1*  1 |

|  |
| --- |
| *8-2*  0 kJ mol−1 |

|  |
| --- |
| *8-3* |

|  |
| --- |
| *8-4 Antwoord op de meerkeuzeopgave:*  (c) Positief onder *T*1/2, maar negatief boven *T*1/2 |

|  |
| --- |
| *8-5 Antwoord op de meerkeuzeopgave:*  Neemt af boven *T*1/2, maar neemt toe onder *T*1/2 |

|  |
| --- |
| 8*-6* |

|  |
| --- |
| 8*-7*  want:  = *k*f(*c* − *c*U) − *k*b*c*U = *k*f*c* − *k*f*c*U − *k*b*c*U = *k*f*c* − (*k*f + *k*b)*c*U (1)  ; ; ;  *c* =  (2)  Substitueer *c* verkregen uit (1) en (2):  *k*f{[(*k*b + *k*f)(*c*U)ev]/*k*f} − (*k*f + *k*b) *c*U  [(*k*b + *k*f)(*c*U)ev] − (*k*f + *k*b) *c*U ⇒ − (*k*f + *k*b)[ *c*U − (*c*U)ev] (Q.E.D.) |

**37e Internationale Chemie Olympiade**

**Taipei, Taiwan**

**Practicumtoets**

**Dinsdag, 19 juli 2005**

**Belangrijke opmerkingen**

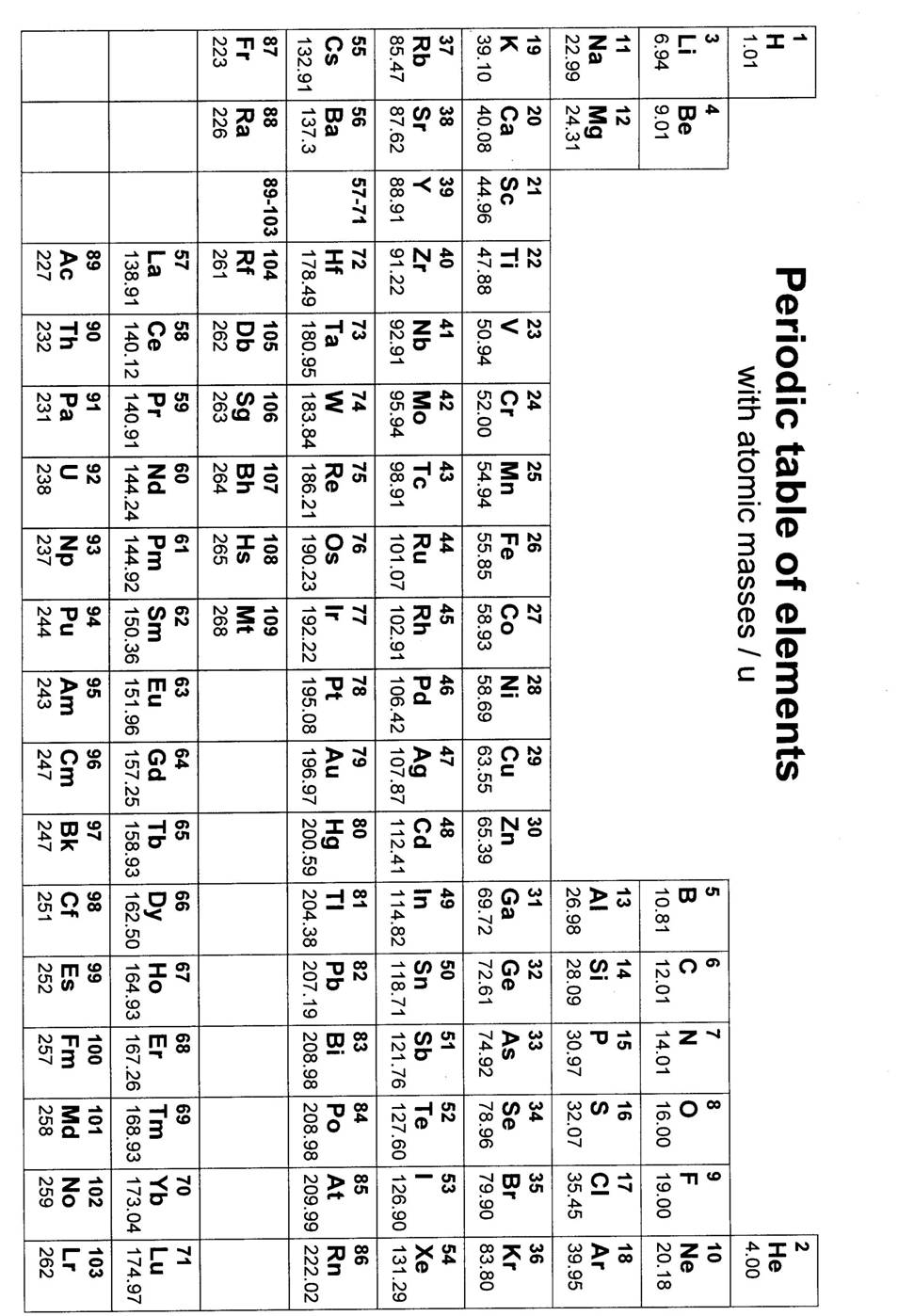
* Het plastic zakje dat bij binnenkomst van het lab aan je verstrekt is, bevat de onbekende monsters voor experiment 2. Zet het in het plastic bakje op je tafel voor later gebruik.
* Je moet steeds een veiligheidsbril dragen of je eigen bril, als die goedgekeurd is.
* Eten van alle voedsel is ten strengste verboden op de practicumzaal.
* Ga bij binnenkomst van de practicumzaal na waar zich de veiligheidsdouche bevindt.
* Je moet veilig werken, je sociaal gedragen en je dient apparatuur en werkomgeving schoon te houden. Aarzel niet de hulp van een zaalassistent in te roepen bij vragen omtrent veiligheid.
* **Begin pas met werken als het startsignaal gegeven wordt.**
* Je hebt 5 uur om alle experimentele opdrachten af te ronden en je antwoorden te noteren op de antwoordbladen. Je krijgt 30 minuten voor tijd een melding. Stop onmiddelijk als het stopsein gegeven wordt. Een overschrijding van 5 minuten levert 0 punten op voor de opdracht waarmeeje bezig was.
* **Deze practicumtoets bestaat uit twee experimenten. Om je tijd efficiënt in te delen, begin je met het organisch chemische experiment tot het punt waarop je de instructie krijgt aan het analytisch chemische experiment te beginnen. Dan stop je met het organisch chemische experiment. Het tweede gedeelte van het organische experiment (experiment 1) duurt tenminste 1 uur.**
* **Gebruik alleen de pen en de rekenmachine die verstrekt zijn.**
* Schrijf je naam en studentcode (op de achterkant van je naamkaartje) op elk antwoordblad.
* Schrijf al je resultaten binnen de antwoordkaders op de antwoordbladen. Schrijf je daarbuiten dan worden ze niet beoordeeld. Schrijf niets op de achterkant van je antwoordbladen. Vraag aan de zaalassistent om meer papier of extra antwoordbladen als je meer nodig hebt.
* Als je klaar bent met de toets, stop je alle antwoordbladen in de verstrekte envelop. Alleen die bladen worden beoordeeld.
* Ga niet weg uit de labzaal voor je daartoe toestemming gekregen hebt.
* Gebruik alleen de verstrekte hulpmiddelen.
* In totaal zijn er **5** antwoordbladen, **4** voor het organische experiment en **1** voor het analytische experiment.
* Je krijgt ook 4 blaadjes kladpapier (niet gemerkt). Meer zijn er beschikbaar op verzoek.
* Op verzoek is een officiële Engelstalige versie beschikbaar.

**Opruimen van overtollige en gemorste chemicaliën en glaswerk**

Er staan drie afvalvaten in het lab, één voor organische filtraten en organische spoelvloeistoffen, één voor vast afval en één voor gebroken glaswerk.

**Schoonmaken**

Houd je werkomgeving schoon. Veeg, als je klaar bent, de labtafel schoon met een vochtige tissue.



**Organische synthese**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **apparatuur** |  | **apparatuur** |  |
| kookplaat met magneetroerder | 1 | weegpapiertjes | 10 |
| roermagneetje (vlo) | 2 | monsterpotje (20 mL) (blauw label voorzien van je studentcode en ‘1H-NMR’) | 1 |
| magneetvlo-hengel | gedeeld gebruik | monsterpotje (20 mL) (roze label voorzien van je studentcode en ‘[]d’) | 1 |
| vacuümpomp | gedeeld gebruik | glasstaaf | 1 |
| klem met mannetje (klemhouder) | 3 | spatel | 2 |
| thermometer | 1 | septum | 2 |
| pasteurpipet | 5 | waterbad (roestvrij staal) |  |
| speentje voor pasteurpipet | 2 | ijsbad (piepschuim bakje) |  |
| maatcilinder (10 mL) | 1 | naald |  |
| maatcilinder (25 mL) | 1 | spuitfles met gedeïoniseerd water |  |
| rondbodemkolf (25 mL) | 1 | handschoenen (katoen) | 1 paar |
| rondbodemkolf (50 mL) | 1 | handschoenen (latex) | 1 paar |
| filter, gesinterd glas (50 mL) met je studentcode | 1 | kolfhouder blauw | 1 |
| filter, gesinterd glas (70 mL) met je studentcode | 1 | keukenpapier | 1 rol |
| afzuigerlenmeyer met rubber ring(250 mL) | 1 | tissues (Kimwipes) | 1 doos |
| refluxkoeler | 1 | glazen trechter | 1 |
| teflon sokje voor koeler *(je kunt 1 cm van het smalste uiteinde afknippen om het beter passend te maken)* | 1 | bekerglas (800 mL) | 1 |
| veiligheidsbril | 1 | bekerglas (400 mL) | 1 |

## lijst met chemicaliën

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| chemicaliën | formule | molecuulmassa | hoeveelheid | R-zinnen | S-zinnen |
| ethanol | C2H5OH | 46,07 | 50 mL | 11 | 7-16 |
| voorgemengde oplosmiddelen  1,2-ethaandiol : ethanol (2 : 9) | (CH2OH)2 | - | 50 mL | 22 | - |
| benzoylmierenzuur (benzoylformic acid) | C8H6O3 | 150,13 | staat op het potje | [36/37/38](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Risk%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) | [26-28-36](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| ammoniumformiaat | HCO2NH4 | 63,06 | 7,57 g | [36/37/38](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Risk%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) | [26-36](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| D,L-fenylglycine | C8H9NO2 | 151,16 | staat op monsterpotje (verstrekt voor stap 2) | - | [22-24/25](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| pentamethylcyclopentadienyl-  rhodium(III)chloride, dimeer | [(CH3)5C5RhCl2]2 | - | 37,2 mg | [20/21/22, 36/37/38](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Risk%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) | [26, 36](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| (1*S*)-(+)-10-kamfersulfonzuur (camphorsulfonic acid), met label [(+)-CSA] | C10H16O4S | 232,30 | 1,80 g | 34 | [26-36/37/39-45](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |

### Risicozinnen (R)

**R 11** Licht ontvlambaar.

**R 20** Schadelijk bij inademing.

**R 22** Schadelijk bij opname door de mond.

**R 25** Vergiftig bij opname door de mond.

**R 31** Bij contact met zuren komt er giftig gas vrij.

**R 34** Veroorzaakt brandwonden.

**R 35** Veroorzaakt ernstige brandwonden.

**R 36** Irriterend voor de ogen.

**R 37** Irriterend voor de ademhalingswegen.

**R 38** Irriterend voor de huid.

**R 40** Carcinogene werking nauwelijks aangetoond.

**R 41** Risico voor ernstige beschadiging van de ogen.

**R 43** Kan overgevoeligheid veroorzaken bij contact met de huid.

**R 50** Zeer vergiftig voor in water levende organismen.

**R 52** Schadelijk voor in het water levende organismen.

**R 53** Kan lange termijn nadelige effecten veroorzaken op oppervlaktewater.

### Combinaties van risicozinnen

**R 20/21/22** Schadelijk bij inademing, aanraking met de huid en bij opname door de mond.

**R 36/37/38** Irriterend voor ogen, ademhalingswegen en huid.

### Veiligheidszinnen (S)

**S 7** In goed gesloten verpakking bewaren.

**S 13** Verwijderd houden van voedsel, drank en diervoeder**.**

**S 16** Verwijderd houden van ontstekingsbronnen - niet roken -**.**

**S 22** Stof niet inademen**.**

**S 23** Gas/rook/damp/spuitnevel niet inademen**.**

**S 23.2** Damp niet inademen**.**

**S 24** Aanraking met de huid vermijden**.**

**S 26** Bijaanraking met de ogen ogenblikkelijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen**.**

**S 28** Bij huidcontact onmiddellijk rijkelijk met zeep wassen**.**

**S 30** Nooit water op deze stof gieten**.**

**S 36** Draag geschikte beschermende kleding**.**

**S 37** Draag geschikte handschoenen**.**

**S 39** Draag oog- en gezichtsbescherming**.**

**S 41** In gevalvan brand en/of explosie inademen van rook vermijden**.**

**S 45** In geval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen)**.**

**S 60** Deze stof en/of de verpakking als gevaarlijk afval afvoeren**.**

**S 61** Voorkom lozing in het milieu. Vraag om speciale instructies/veiligheidskaart**.**

### Combinaties van veiligheidszinnen (S)

**S 24/25** Aanraking met de huid en de ogen vermijden**.**

**S 36/37/39** Draag geschikte beschermende kleding en handschoenen. Draag bescherming voor de ogen en voor het gezicht

**S 36/37/39** Draag geschikte beschermende kleding en handschoenen**.**

**S 37/39** Draag geschikte handschoenen en bescherming voor ogen en gezicht**.**

# Experiment 1

# De synthese van D,L-fenylglycine en de scheiding van de enantiomeren

Eén van de enantiomeren van fenylglycine is een belangrijk uitgangsmateriaal voor de bereiding van -lactam-antibiotica. Voor de industriële productie van optisch actief fenylglycine wordt het andenoproces gebruikt. De uitgangsstof benzaldehyd wordt behandeld met HCN/NH3. De daaropvolgende hydrolyse geeft dan het racemisch D,L-fenylglycine. Het gewenste enantiomeer van fenylglycine wordt dan daaruit afgescheiden met behulp van (+)-kamfersulfonzuur [(+)-CSA].



Benzaldehyd D,L-fenylglycine benzoylmierenzuur

In dit experiment maak je racemisch D,L-fenylglycine (ook wel aangeduid met respectievelijk het *R*- en *S*-isomeer) via een andere methode, genaamd reductieve aminering. Behandeling van benzoylmierenzuur met Rh-metaal als katalysator levert het D,L-fenylglycine. Het racemische D,L-fenylglycine wordt in de enantiomeren gescheiden door behandeling met (+)-CSA in water.

De oplosbaarheid bij 25 °C van het (+)-CSA-zout van D-fenylglycine is 5,75 g/100g H2O, terwijl die van het L-fenylglycinezout groter dan 150 g/100g H2O is. Het rendement in massa-% en de optische zuiverheid van het diastereomere zout zal worden gemeten.

# Werkwijze

### Let op: Je moet latex handschoenen dragen gedurende dit gehele experiment 1.

## Stap 1. Bereiding van D,L-fenylglycine

|  |
| --- |
| ***De volgende voorgewogen chemicaliën kunnen direct worden gebruikt zonder opnieuw te wegen: benzoylmierenzuur (benzoyl formic acid); ammoniumformiaat; Rh-katalysator; (+)-kamfersulfonzuur [(+)-CSA].*** |

1. Aan een 50 mL rondbodemkolf wordt bij omgevingstemperatuur toegevoegd: een magneetvlo, het voorgewogen (ongeveer 1,80 g, de exacte massa staat op het monsterflesje, noteer de massa op je antwoordblad, laat de zaalassistent het gewicht aftekenen) benzoylmierenzuur(**Let wel:** ***irriterend, vermijd contact met de huid***), 7,57 g ammoniumformiaat (HCO2NH4), 37,2 mg Rh-katalysator (**Let wel: de katalysator is ingevouwen in een weegpapiertje in een plastic zakje. Ga er zorgvuldig mee om!**) en 22 mL van de vooraf gemengde oplosmiddelen.

2. Breng een refluxkoeler in de hals van de kolf (gebruik daarbij het teflon kousje; je kunt 1 cm van het smalle uiteinde afknippen om het beter te laten passen) en sluit de koeler met een septum af. Klem het apparaat stevig vast aan het statief van je verwarmingsplaat/roerder. Zet de kolf in een heet-waterbad (heet water wordt verstrekt door de zaalassistent) en roer het reactiemengsel zachtjes. (**Let op: het oplosmiddel wordt aan de lucht gekoeld, er loopt dus geen kraanwater door de koeler.**) De temperatuur van het waterbad moet door bijregelen van de thermostaat op de verwarmingsplaat in het bereik 68 tot 72 °C blijven.

3. Het mengsel wordt troebel en de kleur verandert van heldergeel tot donkergroen als het product begint neer te slaan (over het algemeen duurt dat 25 tot 30 minuten). Vervang het heet-waterbad door een waterbad, gevuld met water op omgevingstemperatuur en roer de oplossing in dit waterbad nog 10 minuten.

4. Voeg 15 mL gedeïoniseerd water toe aan het ontstane mengsel en roer gedurende 10 minuten.

5. Weeg vooraf de grootste gesinterd-glasfilter (gelabeld met studentcode) en vraag de zaalassistent het gewicht te controleren. Gebruik de magneetvlo-hengel om de vlo te verwijderen. Isoleer het product door afzuiging onder verminderde druk (afzuigapparaat) met een gesinterd-glasfilter. Was de vaste stof viermaal grondig met ethanol (porties van 10 mL). Verbreek de afzuiging bij elke wasbeurt, gebruik de glasstaaf om de vaste stof om te roeren als de ethanol toegevoegd wordt en sluit vervolgens het afzuigapparaat weer aan.

6. Voor snelle droging moet je je product spreiden over de glasfilter. Overhandig de trechter aan de zaalassistent om je product te laten drogen. Het product wordt 1,5 uur in een oven gedroogd bij 100 °C.

|  |
| --- |
| ***Tijdens het drogen kun je beginnen met experiment 2 (Analytisch Experiment) en je krijgt te horen als je product klaar is. Stap 2 van experiment 1 duurt minstens een uur.*** |

7. Weeg het gedroogde product [(D,L)-fenylglycine], noteer de gegevens en bereken het rendement in massa% (gebaseerd op het uitgangsmateriaal benzoylmierenzuur). Laat de zaalassistent het gewicht controleren en aftekenen. De zuiverheid van het product zal worden bepaald met behulp van 1H-NMR spectrumanalyse. Breng het product over in een potje (met blauw label ‘1H-NMR + studentcode’), overhandig het aan de zaalassistent. Van hem krijg je een nieuwe portie (D,L)-fenylglycine voor stap 2.

## Stap 2. Enantiomere scheiding van D,L-fenylglycine door middel van (+)-kamfersulfonzuur [(+)-CSA]

1. Breng in een 25 mL rondbodemkolf het voorgewogen monster D,L-fenylglycine dat je gekregen hebt en een roervlo. (De exacte massa staat op je monsterflesje, noteer deze massa op je antwoordblad en laat de zaalassistent het gewicht controleren.) Voeg hieraan het voorgewogen (+)kamfersulfonzuur [(+)-CSA] toe (1,80 g). Klem het apparaat stevig vast aan het statief van de roerder. Voeg gedeïoniseerd water (4 mL) toe en zet de kolf in een heetwaterbad en verwarm het tot een temperatuur tussen 90 en 100 °C. Houd het mengsel op deze temperatuur tot het helder wordt (10 minuten).

2. Haal het heetwaterbad weg en laat het mengsel afkoelen tot omgevingstemperatuur gedurende 10 à 15 minuten. Sluit de kolf af met een septum, koel deze gedurende 15 minuten in een ijsbad (piepschuim bakje). Na ongeveer 20 minuten komen er kristallen, zo niet dan vraag je entkristallen om kristallisatie te starten.

3. Weeg de kleinste gesinterd-glasfilter (gelabeld met je studentcode) voor en laat de assistent het gewicht controleren. Isoleer het product door het mengsel te filtreren onder verlaagde druk met behulp van de glasfilter. Was de vaste stof twee keer grondig met gedeïoniseerd, in ijs gekoeld water (5 mL porties).

4. Overhandig de glasfilter aan de zaalassistent om het product te laten drogen. Er wordt gedurende 20 minuten in een oven gedroogd bij 100 °C. Je wordt gewaarschuwd, als je product klaar is. Weeg het product en laat de zaalassistent het gewicht controleren en aftekenen. Noteer de gegevens en bereken het rendement in massa-% (gebaseerd op de uitgangsstof D,L-fenylglycine).

5. De optische zuiverheid van het diastereomere zout zal worden gemeten met een nauwkeurige polarimeter door de zaalassistent. Breng het gedroogde product over in het monsterpotje (met **roze** label ‘[α]D + studentcode’) en geef dit aan de zaalassistent. Deze zal een geschikte hoeveelheid van het product (0,055 ~ 0,065g) afwegen om de optische zuiverheid te meten.

*De zaalassistent zal het enantiomeer gescheiden product (op het glasfilter) wegen voor studenten die niet binnen de tijd het werk afkregen. Dit kost echter 15 strafpunten.*

**Experiment 2**

**Identificatie van een mengsel van onbekende anorganische verbindingen**

**Opmerkingen**

(1) Dit practicumonderdeel is een soort “spot test”. Je kunt deze proef uitvoeren op de witte reactieplaat (met ‘kuiltjes’) of op de ronde zwarte film (‘floppy disk’) voor een wit neerslag

(2) Controleer of alle hulpmiddelen die op de lijst met reagentia of op de lijst met benodigdheden staan ook daadwerkelijk aanwezig zijn.

(3) **Controleer zorgvuldig of de codering van het onbekende monster overeenkomt met de codering op de ‘Check List’ die bij je monsters hoort.**

(4) Het volume van ieder onbekend monster is ongeveer 1,5 mL (ongeveer 30 druppels). **Je kunt geen extra hoeveelheid van de reagentia of van de monsters meer krijgen.**

(5) Controleer je bevindingen voordat je de resultaten definitief noteert op de daarvoor bestemde blanco plaatsen op het antwoordblad.

(6) Controleer of de schakelaar van de batterijhouder gesloten is.

(7) **Je krijgt 8 punten voor elke correcte identificatie.**

**Inleiding**

Er zitten 12 onbekende monsters in je plastic zak. In de plastic druppelpipetten zitten 9 onbekende monsters en in monsterpotjes zitten 3 onbekende monsters. Alle onbekende monsters zijn gelabeld met een driecijferige code. Controleer zorgvuldig of het nummer overeenkomt met het nummer op de **lijst van onbekende anorganische verbindingen.** Schrijf dan je naam en je studentcode op de lijst. (De lijst zit bij je onbekende monsters). Elk monsterpotje bevat ongeveer 20 mg kristallen of poeder van de zuivere stof. Ieder plastic druppelpipetje bevat 1,5 mL oplossing van de zuivere stof in gedestilleerd water. De concentraties van deze onbekende monsteroplossingen variëren van 0,05 tot 0,5 M (mol/L).

De onbekende verbindingen zijn:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| HCl | H2O2 | H2SO4 | ZnCl2 | NH4SCN |
| NaOH | Na2CO3 | Na2SO3 | BaCl2 | K4Fe(CN)6 |

**Opmerkingen**

(1) Twee onbekende monsters zijn identiek.

(2) In de gegeven formules zijn eventuele kristalwatermoleculen weggelaten.Op je labtafel staat een plastic bakje waarin de benodigdheden, de onbekende monsters en de reagentia zitten, die je voor dit experiment mag gebruiken.

Lijst met benodigdheden

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| hulpmiddel | aantal | hulpmiddel | aantal |
| Pt-draadelektrode | 1 | Au-draadelektrode | 1 |
| batterijhouder | 1 | batterij | 2 |
| reactieplaat | 1 | zwarte film (rond) | 1 |
| schaar | 1 | druppelpipet (1 mL) | 5 |
| koffie roerlepeltje | 2 |  |  |

Lijst met reagentia

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| reagens | conc. | reagens | conc. |
| KI | 0,1 M | pp (fenolftaleïen) | 0,01％ |
| FeCl3 | 0,1 M | zetmeel (stijfsel)oplossing | 0,01％ |

# R- en S-zinnen

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| stof | Formule | R-zinnen | S-zinnen |
| waterstofchloride | HCl | 36/37/38 | 26 |
| zwavelzuur | H2SO4 | 35 | 26-30-45 |
| natriumhydroxideoplossing | NaOH | 35 | 26-36/37/39-45 |
| waterstofperoxideoplossing | H2O2 | [22-41](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Risk%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) | [26-39](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| natriumcarbonaatoplossing | Na2CO3 | [36](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Risk%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) | [22-26](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| bariumchlorideoplossing | BaCl2 | 20-25 | 45 |
| natriumsulfietoplossing | Na2SO3 | [31-36/37/38](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Risk%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) | [26-36](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| zinkchlorideoplossing | ZnCl2 | [22-34-50/53](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Risk%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) | [26-36/37/39-45-60-61](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| kaliumhexacyanoferraat(II)oplossing | K4Fe(CN)6 | [32](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Risk%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) | [22-24/25](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| ammoniumthiocyanaatoplossing | NH4SCN | [20/21/22-32-52/53](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Risk%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) | [13-61](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| ijzer(III)chloride (vast) | FeCl3 | [22-34](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Risk%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) | [26-36/37/39-45](javascript:OpenWindow('/Help_Pages/Help_Welcome/Product_Search/Risk___Safety_Statements.html#Safety%20Phrases','height=500,width=780,scrollbars=yes,menubar=no,resizable=1,toolbar=no,status=no')) |
| kaliumjodide (vast) | KI | - | 22-24/25 \* |
| zetmeel(stijfsel)oplossing | - | - | - |
| fenolftaleïen indicatoroplossing |  | 40 | 36/37 |

***2-1*** Identificeer ieder onbekend monster door gebruik te maken van de vier verstrekte reagentia, het eenvoudige elektrolyseapparaat en reacties tussen de onbekende monsters onderling. Noteer je antwoord (driecijferige code) op de daarvoor bestemde lege plaats op je antwoordblad.

**Opmerking**

Als je klaar bent met dit experiment stop dan de twee elektrodes (Pt- en Au-draad) en de batterijen weer terug in de originele plastic zakjes. Doe alle benodigdheden, reagentia en onbekende monsters weer terug in de plastic bak.

***2-2*** Bij dit experiment heb je een serie proeven gedaan om de onbekende monsters te identificeren. Geef de bijbehorende reactievergelijkingen volgens A. en B.:

A. Geef op het antwoordblad de reactievergelijking van de elektrolyse waarmee je kunt vaststellen dat een onbekende oplossing een oplossing van ZnCl2 is.

B. Geef op het antwoordblad één reactievergelijking waaruit blijkt hoe je de zinkafzetting op de elektrode kunt verwijderen. (Je mag hiervoor alleen hulpmiddelen gebruiken die bij dit experiment beschikbaar waren.)

**37ste IChO Practicumtoets: antwoordbladen**

**Experiment 1.**

**De synthese van D,L-fenylglycine en de scheiding van de enantiomeren**

**Maximumscore: 100 punten**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ***1-1*** | ***1-2*** | ***1-3*** | ***1-4*** | ***1-5*** | **∑** |
| **Maximum** | **25** | **15** | **25** | **5** | **30** | **100** |
| **Behaald** |  |  |  |  |  |  |

**Experiment 2. De identificatie van onbekende anorganische verbindingen**

**Maximumscore: 100 punten**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | ***2-1*** | ***2-2*** | **∑** |
| **Maximum** | **96** | **4** | **100** |
| **Behaald** |  |  |  |

**Experiment 1**

**De synthese van D,L-fenylglycine en de scheiding van de enantiomeren**

**Maximumscore: 100 punten**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ***1-1*** | ***1-2*** | ***1-3*** | ***1-4*** | ***1-5*** | **∑** |
| **Maximum** | **25** | **15** | **25** | **5** | **30** | **100** |
| **Behaald** |  |  |  |  |  |  |

**Stap 1. De synthese van (D,L)-fenylglycine**

|  |
| --- |
| ***1-1*** Goedgekeurd en afgetekend  door de zaalassistent  Gewicht van benzoylmierenzuur: g g  Gewicht van gesinterd-glasfilter: g g  Na volledige droging:  Gewicht product + gesinterd-glasfilter: g g  [Weeg af op een weegschaal die afleest tot op 0,01 g].  Gewicht van het verkregen D,L-fenylglycine: g  Rendement van de reactie: massa-%  Bereken het rendement van de reactie (rendement in massa-%; geef de berekeningen!).  (Aanbevolen score:) |

|  |
| --- |
| ***1-2***  Lever het product in (het flesje met het blauwe etiket).  Handtekening van de student:  Handtekening van de zaalassistent:  (aanbevolen score:)  (onzuiverheden kunnen afkomstig zijn van ammoniummethanoaat en onbekende nevenproducten. Uit pretests blijkt dat veel studenten het maximum kunnen behalen.)  [Het organisatiecomité zal een aangepaste hoeveelheid product afwegen (0,01g) voor een  1H-NMR analyse.] |

**Stap 2. De scheiding van de enantiomeren van D,L-fenylglycine met behulp van (+)-kamfersulfonzuur [(+)-CSA]**

|  |
| --- |
| ***1-3*** Goedgekeurd en afgetekend  door de zaalassistent  Gewicht van het gebruikte D,L-fenylglycine: g g  Gewicht van de gesinterd-glasfilter: g g  Na volledige droging:  Gewicht product + gesinterd-glasfilter: g g  [Weeg af op een weegschaal die afleest tot op 0,01 g].    Gewicht van het geïsoleerd (+)-CSA zout van fenylglycine: g  Rendement van de reactie: massa-%  Bereken het rendement van de reactie (rendement in massa-%; geef de berekeningen!). scoring. 5 punten aftrek voor foutieve berekening. Puntentotaal is gebaseerd op juist berekende opbrengst. |
|  |

|  |
| --- |
| ***1-4***  Geef de juiste absolute ruimtelijke structuur van het geïsoleerde fenylglycine. |

|  |
| --- |
| ***1-5***  De specifieke rotatie van het (+) CSA zout van het fenylglycine-enantiomeer (wordt bepaald door de zaalassistent)  Lever het product in (het flesje met het roze etiket).  Handtekening van de student:  Handtekening van de zaalassistent:  [De zaalassistent zal een aangepaste hoeveelheid product afwegen (0,055 ~ 0,065g) voor de meting van de optische zuiverheid.]    score. Als de student niet op tijd klaar is met weging van het gescheiden product, worden 15 punten in mindering gebracht.) |

**Experiment 2**

**Identificatie van onbekende anorganische verbindingen**

**Maximumscore: 100 punten**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | ***2-1*** | ***2-2*** | **∑** |
| **Maximum** | **96** | **4** | **100** |
| **Behaald** |  |  |  |

***2-1***

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| onbekende verbinding | code  nummer\*\* | onbekende verbinding | code  nummer\*\* | onbekende  verbinding | code  nummer\*\* |
| HCl | , | H2SO4 | , | NH4SCN | , |
| NaOH | , | BaCl2 | , | K4Fe(CN)6 | , |
| Na2CO3 | , | ZnCl2 | , |  |  |
| Na2SO3 | , | H2O2 | , |  | |

\*\*De tweede kolom is voor de duplo’s.

***2-2***

A. Geef de reactievergelijking van de elektrolyse waarmee je kunt vaststellen dat een onbekende oplossing een oplossing van ZnCl2 is.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_

1. Geef één reactievergelijking die aangeeft hoe men de Zn-afzetting op de elektrode kan verwijderen (beperk je tot de hulpmiddelen die bij dit experiment beschikbaar zijn).

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_