**25e INTERNATIONALE CHEMIE OLYMPIADE**

 

**Perugia, Italië**

THEORIETOETS

datum: 15 juli 1993

tijd: 4 uur

8.45u - 12.45u

• Gebruik voor elke opgave een nieuw antwoordblad.

• Geef op elk blad duidelijk je naam, land, P.I.N. en het nummer van de opgave aan.

• Geef elke uitwerking duidelijk met een letter (A, B,..) aan.

• Zorg voor kantlijnen.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| opgave | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| maximaal aantal punten | 10 | 10 | 17 | 15 | 8 |

**THEORIEOPGAVE** **1** Anorganische Chemie

131I is een radioactief isotoop van jood (een e- emitter; ook wel β- straler genoemd). Het wordt in de medische wetenschap als diagnosticum gebruikt. Afwijkingen in de werking van de schildklier kunnen zo met een Geigerteller opgespoord worden.

De vervalconstante *k* van 131I is 9,93⋅10-7 s-1.

***Opdrachten:***

1. Geef de ‘reactie’vergelijking van het radioactief verval van 131I.
2. Bereken de halfwaardetijd van 131I in dagen.
3. Bereken de tijd in dagen die nodig is om de hoeveelheid radioactiviteit van een monster 131I terug te brengen tot 30% van de oorspronkelijke waarde.
4. Bereken de minimale hoeveelheid 131I in g die nog met een bepaalde Geigerteller gedetecteerd kan worden.

Deze Geigerteller kan een activiteit van 10-4 μCi nog detecteren. 1 Ci (Curie) is de hoeveelheid radioisotoop die 3,7**.**1010 desintegraties s-1 oplevert.

**THEORIEOPGAVE 2** Analytische Chemie

Het terugvloeien van gal en van stoffen uit de twaalfvingerige darm is waarschijnlijk de belangrijkste oorzaak van maagpijn. Een medische therapie is gebaseerd op een behandeling met antizuura (stoffen die de zuurwerking tegengaan). Deze stoffen binden galzuren en lysolecithine, waardoor ze maagsappen bufferen en dus de pH stabiliseren. Twee galzuren, choolzuur (CA) en glycochoolzuur (GCA) dienen als voorbeeld om de eigenschappen te bestuderen van enkele commerciële antizuura.

Daarvoor is het noodzakelijk de twee zuren in kunstmatige en natuurlijke maagsappen te scheiden en te bepalen. Hoog-rendement vloeistofchromatografie (HPLC) wordt als analysetechniek gebruikt.

Twee chromatografische kolommen (respectievelijk A en B) werden uitgezocht op basis van literatuurgegevens en daarna werden proeven genomen om die kolom (A of B) te kiezen die de beste scheiding oplevert van de hiervoor vermelde stoffen. De verblijftijden (retentietijden) *t* van de twee zuren, van een stof die níet achterblijft en van een stof die gebruikt wordt als interne standaard (i.s.) staan in de eerste twee kolommen van de bijgaande tabel. Beide chromatografiekolommen zijn 25 cm lang en hebben een efficiency van 2,56**.**104 theoretische platen per meter,.

Bij de feitelijke analyse wordt kunstmatig maagsap geëxtraheerd met een geschikt mengsel van oplosmiddelen. De uiteindelijk verkregen oplossing (1 ml) bevat de twee zuren voor 100%. Aan 100 μl van dit extract wordt 2,7 μmol van de interne standaard toegevoegd en daarna wordt dit door middel van HPLC met de gekozen kolom geanalyseerd. De responsfactoren F van CA en GCA ten opzichte van de i.s. en de chromatografische piekoppervlakken van de twee stoffen staan in de tabel.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | kolom A*t* (s) | kolom B*t* (s) | F | piekoppervlak |
| verbinding die niet vastgehouden wordtchoolzuur (CA)glycochoolzuur (GCA)interne standaard (i.s.) | 120380399442 | 130350395430 | −0,50,21,0 | −220035202304 |

Neem bij de volgende opdrachten aan dat N lineair met de kolomlengte verandert en dat de analysetijd geen belangrijke factor is.

***Opdrachten:***

Maak bij deze opdrachten gebruik van de volgende formules.







1. Leg uit welke van de twee kolommen je zou gebruiken. Maak bij je uitleg gebruik van *R*, α en *K*' waarden en neem ook aan dat een volledige (basislijn)scheiding van alle stoffen noodzakelijk is voor een nauwkeurige bepaling. (Houd geen rekening met de niet vastgehouden stof.)
2. Bereken het aantal μmol van elk zuur in het extract.

**THEORIEOPGAVE 3** Fysische Chemie

Deze opgave laat zien hoe belangrijk het is in verband met het risico van een koolstofmonooxidevergiftiging om te voorkomen dat verwarmingssystemen slecht afgesteld zijn. De aanvaardbare concentratie van CO in de lucht is ≤ 5 ppm en de maximaal toegestane waarde is 50 ppm.

In een methaanbrander verlopen gelijktijdig de volgende reacties:

I. CH4(g) + 2 O2(g) 1 CO2(g) + 2 H2O(g)

II. CH4(g) + 3/2 O2(g) 2 CO(g) + 2 H2O(g)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | CH4 | O2 | CO2 | CO | H2O |
| Δ*H*of (kJ mol-1)*S*o (J K-1 mol-1) | −74,9186,2 | 0205,0 | −393,5213,6 | −110,5197,6 | −241,8188,7 |

n.b. Δ*H*of = de vormingsenthalpie onder standaardomstandigheden.

***Opdrachten:***

1. Bereken de evenwichtsconstanten van beide reacties bij

*T* = 1500 K. Neem aan dat de waarden van Δ*H*of en *S*o onafhankelijk zijn van de temperatuur.

1. ▪Geef de betrekking tussen de hoeveelheden zuurstof en koolstofmonooxide in mol bij evenwicht (*T* = 1500 K; *p* = 1,013**.**105 Pa) indien men zoveel lucht in de brander toelaat dat de molverhouding CH4/O2 1/2 is. De samenstelling van lucht is: 80 vol% N2 en 20 vol% O2. Gebruik als benadering dat 1 ≈ 0 bij evenwicht.

▪Toon aan dat deze benadering juist is met behulp van de antwoorden op opdracht A.

1. Bereken de molfractie x van CO onder de omstandigheden gegeven in opdracht B. Neem aan dat de molfractie CO heel klein is in vergelijking met die van CO2 en dat dus het totale aantal mol niet noemenswaard verandert bij verbranding. Toon aan dat deze aanname correct is.
2. Voer de berekeningen van opdrachten B en C nogmaals uit. Neem daarbij aan dat er tweemaal zoveel lucht (4 mol O2 per 1 mol CH4) in de brander wordt toegelaten als bij opdracht B het geval was.
3. Bereken de concentraties CO in volume-ppm in de afgassen na condensatie van waterdamp. Doe dit voor de omstandigheden bij opdrachten B en D. Neem aan dat de samenstelling ervan niet noemenswaard verandert gedurende het afkoelen van 1500 K tot kamertemperatuur. Verwaarloos ook de bijdrage van waterdamp aan de samenstelling van de gasfase.

**THEORIEOPGAVE 4** Organische Chemie

Frontaline is een feromoon van de westerse dennescheerder.

Het is een ketaal (n,n-dialkoxyverbinding) met een molaire massa van 142 g mol-1 en de volgende samenstelling in massa%: C: 67,8 H: 9,92 O: 22,50.

1. Via een tamelijk lange route kan deze stof gesynthetiseerd worden. De synthese start met natriumdiëthylmalonaat (malonzuur is propaandizuur) en methallylchloride (3‑chloor‑2‑methylpropeen).
2. Het product **A** dat bij deze eerste stap ontstaat wordt vervolgens gehydrolyseerd met geconcentreerde kaliumhydroxide-oplossing.

Daarna vindt een decarboxylering plaats door behandeling met heet azijnzuur. Deze stap levert verbinding **B**. Verbinding **B** reageert zowel met een oplossing van NaHCO3 (hierbij vindt gasontwikkeling plaats) als met een koude oplossing van KMnO4 (de kleur verandert hierbij tot bruin).

1. Verbinding **B** reageert vervolgens met LiAlH4 tot een nieuwe verbinding **C** (C6H12O).
2. Verbinding **C** wordt op zijn beurt door behandeling met p‑tolueensulfonylchloride in pyridine en daarna met natriumcyanide in dimethylsulfoxide omgezet in verbinding **D** (C7H11N).
3. **D** geeft door reactie met methylmagnesiumjodide, gevolgd door hydrolyse, verbinding **E** (C8H14O). **E** heeft een I.R. absorptie bij ongeveer 1700 cm-1.
4. De epoxidatie van **E** met m-chloorperbenzeencarbonzuur geeft **F** (C8H14O2).
5. **F** wordt met verdund zuur omgezet in het ketaal frontaline, **G**.

***Opdracht:***

Geef de structuurformules van de verbindingen **A - G**.

**THEORIEOPGAVE 5** Organische Chemie

1-methylcyclopenteen levert na behandeling met een chirale, optisch actieve hydroboreringsstof (R\*2BH), gevolgd door opwerking in een oxiderende omgeving, een mengsel van alcoholen. Dit mengsel roteert het trillingsvlak van gepolariseerd licht over een bepaalde hoek.

[H.C. Brown, *J.Org.Chem.,***47**,5074,1982]

***Opdrachten:***

1. Geef de structuurformules van de alcoholen.
2. Geef de chirale centra aan met de absolute configuraties (*R,S)*.
3. Leg in het kort uit waarom het ontstane mengsel van alcoholen optische activiteit vertoont.

25e INTERNATIONALE CHEMIE **OLYMPIADE**

**Perugia,Italië**

# ANTWOORDEN

datum: 15 juli 1993

tijd: 4 uur

8.45u - 12.45u

#### THEORIEOPGAVE 1

1. 131I → 131Xe + e−
2. Vervalprocessen zijn eerste orde reacties.



 = 8,08 dag

1. Voor en eerste orde reactie geldt: 

Hierin zijn *C*o en *C* de concentraties op tijd 0 en *t*.

 = 9,93⋅10−7 ⋅ *t*

 = 14,03 dag

1. 1 curie (c) is de hoeveelheid radioisotopen die 3,7 ⋅ 1010 desintegraties s−1 levert.

1 mc = 3,7⋅107 des s−1

1 c = 3,7⋅104 des s−1

10−4 c ⋅ 3,7⋅104 des s−1 = 3,7 des s−1 = 

*t*½ van 131I uitgedrukt in seconden = 8,08 d ⋅ 86400 s d−1 = 6,98 ⋅ 105 s

* =* 8,11⋅10−16 g

#### THEORIEOPGAVE 2

Op dit moment is chromatografie de beste techniek voor scheiding en kwantitatieve bepaling van organische verbindingen, zowel vluchtige als hoog-moleculaire. In combinatie met een massaspectrometer leidt dit ongetwijfeld tot de identificatie van verbindingen zelfs in de meest ingewikkelde mengsels. Vloeistofchromatografie (HPLC) is een routinetechniek geworden op heel veel terreinen en in het bijzonder in de biochemie en in de medische wetenschap. Daar zijn de verbindingen ongeschikt voor gaschromatografische analyse.

1. Afzonderlijke basislijnen worden verkregen als *R*  1.5 voor elk piekenpaar (GCA/CA, i.s./GCA). *N* kan berekend worden met de *N/m* waarde. Neem daarbij aan dat de kolomlengte 25 cm is:

*N* = 2.56104  (25/100) = 64102

Door substitutie van de α, *K* and *N* waarden in vgl. 1, kan de resolutie voor elk piekenpaar gevonden worden.

Voor kolom A:













Voor kolom B:













Voor kolom B is de minimum waarde van *R* 1.6 (>1.5) zodat complete scheiding wordt verkregen. Voor kolom A, *R* = 0.91 (<1.5) voor het paar GCA/CA dat dus niet volledig wordt gescheiden. Men dient dus kolom B te gebruiken.

1. De hoeveelheid zuur in het extract (1mL) kan berekend worden uit de betrekking:

μmolzuur/ μmoli.s. = (Oppervlakzuur / Oppervlaki.s.) / *F* waarin *F* de respons factor is.

Dus:

μmolzuur = [(Oppervlakzuur / Oppervlaki.s.) / *F*]  μmoli.s.  (1000/100)

CA = [(2200/2304) / 0.5]  2.7  10 = 51.6 μmol

GCA = [(3520/2304) / 0.2]  2.7  10 = 206 μmol

#### THEORIEOPGAVE 3

Het belang van deze opgave is gelegen in het onderkennen van het vergiftigingsgevaar door koolstofmonooxide wegens verkeerd of slecht afgestelde verwarmingssystemen. Zulke vergiftigingsgevallen komen dikwijls voor. In deze opgave worden evenwichtsconstanten berekend, we kijken naar gelijktijdig verlopende evenwichten en we voeren eenvoudige stoichiometrische berekeningen uit.

1. 

 5,2 J K−1 mol−1





 J K−1 mol−1



1. Omdat *K*I en *K*II  heel groot zijn, liggen beide evenwichten extreem naar rechts, zodat *n*CH4 = 0.

Bij evenwicht: *n*CH4 = 0; *n*H2O = 2; *n*N2 = 8; *n*CO2 + *n*CO = 1;

*n*O2 = 2 ‑ (2*n*CO2 + 1.5*n*CO) = 0.5*n*CO

1. In reactie I verandert het totale aantal mol niet; in reactie II verandert het van 8.5 tot 9 (rekening houdend met de aanwezigheid van N2), maar deze verandering beïnvloedt het totale aantal mol slechts verwaarloosbaar omdat *K*II << *K*I.

Voor reactie: *n*tot= *n*CH4 + *n*O2 + *n*N2= 1+2+ 8 = 11

*K*II/*K*I = *p*CO*p*O21/2/*p*CO2 = *x*CO(*x*O2*p*)1/2/*x*CO2

*x*CO2 = *n*CO2/*n*tot = (1‑*n*CO)/*n*tot = 1/11 omdat *n*CO << *n*CO2 doordat *K*II << *K*I

(*x*co)3/2=(*K*II/*K*I)(2/*p*)1/2/11 = (2,13⋅1022⋅1,414)/(4,62⋅1027⋅11) = 5,93⋅10‑7,

*x*CO = 7,06⋅10‑5,

1. *n*tot = *n*CH4 + *n*O2 + *n*N2 = 1+4+16 = 21

Bij evenwicht: *n*O2 = 4‑(2*n*CO2+1,5*n*CO) = 2 + 0,5*n*CO = 2;

*n*CO2 = 1 ‑ *n*CO

*K*II/*K*I = *x*CO(*x*O2*p*)1/2/*x*CO2 = *x*CO(2/21)1/221 = (42)1/2xCO

xco = 42‑1/2*K*II/*K*I = 42‑1/2 ⋅ 2,13⋅1022/4,62⋅1027 = 7,11⋅10‑7

1. Doordat waterdamp condenseert, verandert het aantal mol in de gasfase van 11 tot 9 in geval c), en van 21 tot 19 in geval d).

Daarom verandert de molfractie van CO tot:

*x*CO = 7,06⋅10‑5 ⋅ 11/9 = 8,63⋅10‑5 in geval C), en tot

*x*CO = 7,11⋅10‑7 ⋅ 21/19 = 7,86⋅10‑7 in geval D), Deze waarden komen respectievelijk overeen met 86 en 0,8 ppm.

THEORIEOPGAVE 4

####

#### THEORIEOPGAVE 5

1. B)



1. Vanwege de chiraliteit van het hydroborerend agens, zal het ene enantiomeer de voorkeur krijgen boven het andere.

Ofwel: *R,R* > *S,S* of S,S > *R,R*

 **25e Internationale**

 **Chemie Olympiade**

 **Perugia, Italië**

**PRACTICUM** 13 juli 1993

• Volg de veiligheidsvoorschriften op.

• Vermeld je gegevens op het antwoordblad.

**PRACTICUMOPDRACHT No 1** Organische Chemie

Cholesterol (**1**) is een in de natuur voorkomend stofwisselingsproduct met een steroïdskelet. Het komt voor in dierlijke en plantaardige organismen. Deze verbinding kan met behulp van Jones' reagens geoxideerd worden tot het bijbehorende β-3-ketoderivaat (**2**). Deze laatste verbinding ondergaat een isomerisatiereactie na behandeling met een base. Daarbij verandert de positie van de koolstof-koolstof dubbele binding zodat er een

α,β-onverzadigd keton (**3**) ontstaat.

De omzetting van Δ5-3-β-hydroxysteroïden in de bijbehorende

Δ4-3-β-ketonen is een belangrijke reactie in de steroïdchemie. Het is de laatste stap bij de synthese van verscheidene commerciële hormonen.



*Werkwijze:*

1. Los je vooraf gewogen monster cholesterol (386 mg; 1 mmol) dat in een 50 ml erlenmeyer **A** zit in 20 ml aceton op. Doe dit door deze erlenmeyer te verwarmen in een bad met heet water uit de kraan. Koel, als het monster volledig is opgelost, de erlenmeyer met koud water tot de oplossing op kamertemperatuur is.
2. Voeg onder voorzichtig omzwenken van de erlenmeyer in een koud-waterbad, aan deze oplossing druppelsgewijs 0,40 ml Jones' reagens toe. Gedurende het toevoegen van Jones' reagens treedt vorming van een groen neerslag [Cr2(SO4)3] op.
3. Verwijder het groene neerslag door met een vouwfilter te filtreren.
4. Voeg langzaam 10 ml water toe aan het heldere filtraat. Het keton (**2**) slaat neer.
5. Filtreer het neerslag door afzuigen af. Was de kristallijne stof met kleine hoeveelheden van een
2 : 1 aceton-watermengsel.
6. Los het keton (**2**) op in 15 ml methanol. Voeg aan de oplossing één druppel van een 5% NaOH-oplossing in methanol toe en verwarm het mengsel 10 minuten in een bad met heet water uit de kraan.
7. Het Δ4-3-β-ketosteroïd (**3**) slaat spontaan neer na toevoegen van ongeveer 2 ml water aan het gekoelde reactiemengsel. Filtreer de kristallen met een trechter onder verminderde druk. Herkristalliseer het product met methanol. Als je geen kristallen krijgt, voeg dan een paar druppels water toe. Denk erom dat je punten verdient voor de zuiverheid en niet voor de opbrengst.
8. Laat de kristallen goed drogen op een poreus plaatje. Bepaal het smeltpunt van het keton (**3**) en noteer de waarde ervan op het antwoordformulier. Let op! Sommige thermometers hebben een etiketje aan de bovenkant met een correctiewaarde. Een correctiewaarde van + 1 °C betekent dat de thermometer 1,0 °C te hoog aangeeft.
9. Breng de kristallen over in het plastic potje **B**, vermeld daarop je P.I.N. (zie de linkerhoek van je badge) en lever het in bij een van de zaalassistenten.

*Het smeltpunt van het keton (3) wordt door de zaalassistenten gecontroleerd.*

Voorbeeld van een smeltpuntaflezing.

|  |  |
| --- | --- |
| aflezingcorrectie zoals aangegeven aan bovenkant thermometerwerkelijke smeltpunt dat op het antwoordformulier moet staan | 100 °C+ 1 °C99 °C |

*Let op: Je krijgt 5 strafpunten als je een nieuw monster vraagt. Er wordt geen nieuw monster meer verstrekt na 30 minuten vanaf de start van het practicum*.

**PRACTICUMOPDRACHT No 2** Analytische Chemie

Citroenzuur (2-hydroxy-1,2,3-propaantricarbonzuur) komt wijd en zijd voor in planten en dierlijke weefsels. Citroensap bevat 5 tot 8% van dit zuur. Het wordt op industriële schaal door middel van gisting met behulp van schimmels van het geslacht *Aspergillus niger* geproduceerd uit suikeroplossingen, bijvoorbeeld melasse. Citroenzuur wordt gebruikt als zuurmaker en antioxidant in verscheidene dranken.



molaire massa = 192,12 g mol-1 molaire massa = 204,23 g mol-1

p*K*z1 = 3,06; p*K*z2 = 4,74; p*K*z3 = 5,40

1. **Bepaling van de molariteit van een oplossing van NaOH in water (ongeveer 0,1 mol L−1) met behulp van kaliumwaterstofftalaat**.

*Werkwijze:*

Een vooraf gewogen hoeveelheid van 2,0500 g kaliumwaterstofftalaat zit in een 100 ml maatkolf B. Verdun dit monster met water tot de maatstreep.

Voeg aan een hoeveelheid van 25,0 ml van de verkregen oplossing 2-3 druppels fenolftaleïen toe en titreer vervolgens met de NaOH-oplossing. Vermeld de concentratie van de NaOH-oplossing.

1. **Titrimetrische bepaling van de massa van citroenzuur**.

*Werkwijze:*

Het onbekende monster citroenzuur zit in een 100 ml

erlenmeyer **C**.

Verdun het monster met water tot aan de maatstreep.

Breng 25,0 ml van de verkregen oplossing over in een erlenmeyer van 250 ml en verdun met water.

Voeg 2-3 druppels fenolftaleïen toe en titreer met de eerder gestelde NaOH-oplossing.

Geef de massa van citroenzuur.

ANTWOORDFORMULIER

NAAM: NUMMER:

**PRACTICUMOPDRACHT No 1** Organische Chemie

Δ4-3-β-ketosteroïde (**3**)

smeltpunt: ......oC

**PRACTICUMOPDRACHT No 2** Analytische Chemie

*Bepaling van de molariteit van NaOH-oplossing.*

Volume van de kaliumwaterstofftalaatoplossing 25,0 mL

Gemiddeld volume van de titreervloeistof (NaOH) .... mL

Molariteit van de NaOH-oplossing .... mol L−1

*Titratie van citroenzuur*

Volume van de gebruikte, onbekende oplossing 25,0 mL

Gemiddeld volume van de titreervloeistof (NaOH) .... mL

Berekende massa van citroenzuur in het monster .... g