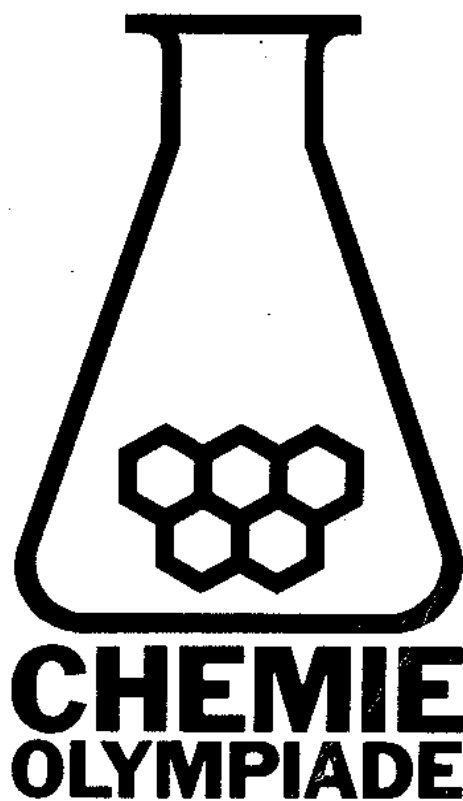


31^{ste} Internationale Chemie Olympiade



Theorietoets Opgaven

Bangkok, Thailand, 8 juli 1999

OPGELET!

- Schrijf je naam en nummer (aangegeven op je plaats) bovenaan **elk** antwoordblad
- De hele theorietoets duurt vijf uur, inclusief het invullen van de antwoordbladen. Als het STOP-sein wordt gegeven, moet je onmiddellijk stoppen. Als je meer dan drie minuten te laat stopt, worden je antwoorden niet meer geaccepteerd en krijg je 0 punten voor de toets.
- Alle antwoorden moeten op de juiste plaats op de antwoordbladen vermeld worden. Alles wat niet op de juiste plaats staat, wordt niet beoordeeld. Niet op de achterkanten schrijven! Vraag de zaalassistent om extra (of vervangende) antwoordbladen
- Na de toets stop je alle antwoordbladen in de verstrekte envelop. Je plakt deze dicht en je voorziet deze van je handtekening. Alleen bladen in de verzegelde envelop worden nagekeken.
- Verlaat de zaal niet zonder toestemming. Je krijgt bij het verlaten van de zaal een ontvangstbewijs voor de verzegelde envelop.
- Gebruik alleen de pen en het rekenapparaat die verstrekt zijn.
- Deze theorietoets heeft 11 pagina's en 18 pagina's antwoordbladen.
- De officiële Engelse versie van deze toets is verkrijgbaar op aanvraag, uiteraard zonder strafpunten.
- Alle zes opgaven zijn elk evenveel punten waard.

Opgave 1

Een stof **Q** met molaire massa $122,0 \text{ g mol}^{-1}$ bevat koolstof, waterstof en zuurstof.

Onderdeel A

Enkele gegevens:

- De standaard vormingsenthalpie van $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ bij $25,00 \text{ }^\circ\text{C}$ is $-285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- De standaard vormingsenthalpie van $\text{CO}_2(\text{g})$ bij $25,00 \text{ }^\circ\text{C}$ is $-393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- De gasconstante $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- Atoommassa's: $\text{H}=1,0$; $\text{C}=12,0$; $\text{O}=16,0$.

Een monster van $0,6000 \text{ gram}$ van de vaste stof **Q** wordt verbrand met overmaat zuurstof in een bomcalorimeter. Deze bevat oorspronkelijk $710,0 \text{ gram}$ water van $25,000^\circ\text{C}$. Na de reactie is de temperatuur opgelopen tot $27,250^\circ\text{C}$. Er is $1,5144 \text{ gram}$ $\text{CO}_2(\text{g})$ en $0,2656 \text{ gram}$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ontstaan.

- 1-1. Bepaal de molecuulformule van **Q**, en geef de kloppende reactievergelijking van de verbranding, met de juiste toestandsaanduidingen.

De soortelijke warmte van water is $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. De verandering in inwendige energie ΔU^0 bedraagt $-3079 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 1-2. Bereken de warmtecapaciteit van de calorimeter, zonder het water.
1-3. Bereken de standaard vormingsenthalpie $\Delta_f H^\circ$ van **Q**.

Onderdeel B.

De volgende gegevens hebben betrekking op de verdeling van **Q** over benzeen en water bij 6°C . C_B en C_w zijn de evenwichtsconcentraties van **Q** in respectievelijk water en benzeen. *Neem aan dat **Q** in benzeen voornamelijk in één vorm voorkomt onafhankelijk van concentratie en temperatuur.*

concentratie in mol L^{-1}	
C_B	C_w
0,0118	0,00281
0,0478	0,00566
0,0981	0,00812
0,156	0,0102

- 1-4. Laat met een berekening zien of **Q** in benzeen als monomeer of als dimeer voorkomt. Je mag ervan uitgaan, dat **Q** in water als monomeer voorkomt.

De stolpuntsdaling van een ideale oplossing wordt gegeven door :

$$T_s^0 - T_s = \frac{R(T_s^0)^2 \cdot X_A}{\Delta_s H}$$

T_s is het stolpunt van de oplossing, T_s^0 is het stolpunt van het oplosmiddel. $\Delta_s H$ is de smeltwarmte van het oplosmiddel en X_A is de molfractie van de opgeloste stof.

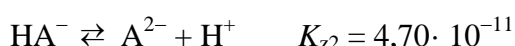
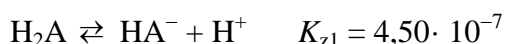
De molaire massa van benzeen is $78,0 \text{ g mol}^{-1}$. Bij 1 atmosfeer stolt benzeen bij $5,40 \text{ }^\circ\text{C}$. De smeltwarmte van benzeen is $9,89 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 1-5. Bereken het stolpunt T_s ($p = 1 \text{ atm}$) van een oplossing van $0,244 \text{ gram Q}$ in $5,85 \text{ gram}$ benzeen.

Opgave 2

DEEL A

Een tweebasisch zuur, H_2A , geeft de volgende dissociatiereacties:



$20,00 \text{ mL}$ van een oplossing met een mengsel van Na_2A en NaHA wordt getitreerd met $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ zoutzuur. Het titratieverloop wordt gevolgd met een pH-meter. Hieronder staan twee punten van de titratiecurve.

<u>mL toegevoegd HCl</u>	<u>pH</u>
1,00	10,33
10,00	8,34

- 2-1 Welk deeltje reageert eerst en wat zal het product zijn na toevoeging van $1,00 \text{ mL}$ zoutzuur?
 2-2 Hoeveel mmol product ontstaat er in 2-1?
 2-3 Geef de evenwichtsreactie van dit product met water.
 2-4 Hoeveel mmol Na_2A en NaHA zijn oorspronkelijk aanwezig?
 2-5 Bereken hoeveel mL zoutzuur nodig is om het tweede equivalentiepunt te bereiken.

DEEL B

Oplossingen I, II en III bevatten een pH-indicator HIn ($K_z(\text{HIn}) = 4,19 \cdot 10^{-4}$) en andere reagentia zoals in de tabel is aangegeven. De extinctiewaarden bij 400 nm van de oplossingen, alle gemeten in hetzelfde type cuvet, staan ook in de tabel. K_z van CH_3COOH is $1,75 \cdot 10^{-5}$.

Tabel:

	Oplossing I	Oplossing II	Oplossing III
Totale concentratie van indicator HIn in mol L^{-1}	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$
Andere reagentia in mol L^{-1}	$1,00 \text{ M HCl}$	$0,100 \text{ M NaOH}$	$1,00 \text{ M CH}_3\text{COOH}$
Extinctie A bij 400 nm	0,000	0,300	?

- 2-6 Bereken de extinctie van oplossing III bij 400 nm .
 2-7. Welke deeltjes behalve H_2O , H^+ and OH^- zijn in de oplossing aanwezig na mengen van oplossing II en oplossing III in volumeverhouding 1:1?
 2-8. Bereken de extinctie bij 400 nm van de oplossing in (2-7).
 2-9. Bereken de transmissie bij 400 nm van de oplossing in (2-7).

Opgave 3

Een van de natuurlijk voorkomende radioactieve vervalreeksen begint met $^{232}_{90}\text{Th}$ en eindigt met het stabiele $^{208}_{82}\text{Pb}$.

- 3-1. Hoe vaak vindt in deze reeks α -verval plaats? Geef de berekening.
- 3-2. Hoeveel MeV energie komt vrij in de volledige vervalreeks?
- 3-3. Bereken het vermogen in watt ($1 \text{ W} = \text{J s}^{-1}$) geleverd door 1,00 kilogram ^{232}Th ($t_{1/2} = 1,40 \cdot 10^{10}$ jaar).
- 3-4. Hoeveel cm^3 helium bij 0°C en 1 atm vindt men als 1,00 gram ^{228}Th ($t_{1/2} = 1,91$ jaar) in een vat bewaard wordt gedurende 20,0 jaar. ^{228}Th is een lid van de thoriumreeks. De halveringstijden van alle intermediaire nucliden zijn kort vergeleken met de halveringstijd van ^{228}Th .
- 3-5. Bereken de halveringstijd in jaar als een lid van de thoriumreeks na isolering $1,50 \cdot 10^{10}$ atomen van het nuclide bevat en de vervalsnelheid 3440 desintegraties per minuut is.

atoommassa's :

$$^4_2\text{He} = 4,00260 \text{ u}, \quad ^{208}_{82}\text{Pb} = 207,97664 \text{ u}, \quad ^{232}_{90}\text{Th} = 232,03805 \text{ u}$$

$$1 \text{ u} = 931,5 \text{ MeV}$$

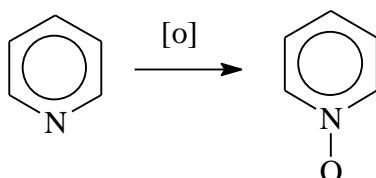
$$1 \text{ MeV} = 1,602 \times 10^{-13} \text{ J}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Het molaire volume van een ideaal gas bij 0°C en 1 atm is $22,4 \text{ L mol}^{-1}$.

Opgave 4

Ligand **L** kan met veel overgangsmetalen complexen vormen. **L** wordt gesynthetiseerd door een mengsel van bipyridine, ijszijn en waterstofperoxyde te verhitten op $70\text{-}80^\circ\text{C}$ gedurende 3 uur. Het eindproduct **L** kristalliseert uit in fijne naaldvormige kristallen en heeft een molecuulmassa van 188 u. Een vergelijkbare reactie, die plaats vindt met pyridine is: Complexen van **L** met Fe en Cr hebben de formule $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**A**) en



$\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**). De massapercentages, waarin de verschillende elementen voorkomen in deze verbindingen zijn weergegeven in tabel 4a. Enkele eigenschappen zijn opgenomen in tabel 4b. De relatie tussen kleur en golflengte is weergegeven in tabel 4c.

Tabel 4a Elementsamenstelling.

complex	elementsamenstelling (massa%)
A	Fe 5,740; C 37,030; H 3,090; Cl 10,940; N 8,640
B	Cr 8,440; C 38,930; H 2,920; Cl 17,250; N 9,080

Gebruik de volgende gegevens:

Atoomnummer : Cr = 24, Fe = 26

Atoommassa : H = 1,00; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Cl = 35,45; Cr = 52,0;

Fe = 55,8

Tabel 4b Eigenschappen

complex	magnetisch moment, μ (B.M.)	kleur
A	6,13	geel
B	niet gemeten	paars

Tabel 4c Relatie tussen golflengte en kleur.

golflengte (nm) en geabsorbeerde kleur	kleur van de oplossing
400 (violet)	groengeel
450 (blauw)	geel
490 (blauwgroen)	oranje
500 (groen)	rood
570 (groengeel)	violet
580 (geel)	blauw
600 (oranje)	blauwgroen
650 (rood)	groen

- 4-1. Geef de molecuulformule van **L**.
- 4-2. **L** is een tweetandig ligand. Teken de structuurformule van het gebruikte bipyridine. Teken ook de structuurformule van **L**.
- 4-3. Heeft het ligand **L** een lading, dat wil zeggen een nettolading?
- 4-4. Teken de structuurformule als één molecuul **L** bindt aan een metaalion (M).
- 4-5. Leid uit de gegevens van tabel 4a de experimentele formule van **A** af. Wat zijn de waarden van m en n in $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$? Schrijf de volledige formule van **A** in de gebruikelijke IUPAC-notatie. Wat is de verhouding +ion : -ion als **A** oplost in water?
- 4-6. Wat is het oxidatiegetal van Fe in **A**? Hoeveel d-elektronen bevat het Fe ion in het complex? Geef de high spin en low spin configuraties die voor kunnen komen in dit complex. Welke configuratie, met high spin of low spin is de juiste? Welk gegeven ondersteunt het best je antwoord?
- 4-7. Leid met behulp van tabel 4c λ_{max} (nm) van **A** af.
- 4-8. Uit gedetailleerde analyse van **B** is af te leiden dat het een Cr^{3+} -ion bevat. Bereken het 'spin-only' magnetisch moment van deze verbinding.
- 4-9. Verbinding **B** is een zogenaamd 1:1 elektrolyt. Bepaal de experimentele formule van **B** en de waarden van x, y, z in $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$.

OPGAVE 5

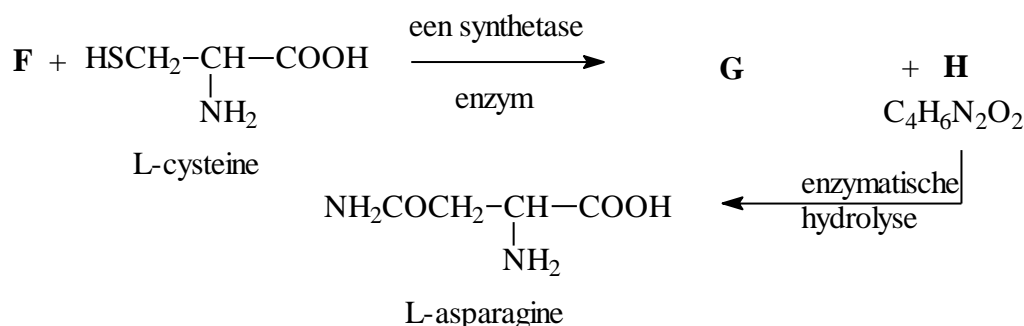
Het glycoside **A** ($C_{20}H_{27}NO_{11}$) wordt gevonden in de zaden van *Rosaceae*. Deze stof geeft een negatieve reactie met Benedicts reagens of Fehlings reagens. Enzymatische hydrolyse van **A** levert (–)**B**, C_8H_7NO en **C**, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Volledige hydrolyse met behulp van zuur geeft als organische reactieproducten (+)**D**, $C_6H_{12}O_6$ en (–)**E**, $C_8H_8O_3$.

C bevat een β -glycosidebinding en reageert positief op een test met Benedicts reagens of Fehlings reagens. Methylering van **C** met MeI/Ag_2O geeft $C_{20}H_{38}O_{11}$. Deze laatste stof levert bij hydrolyse onder invloed van zuur 2,3,4-tri-*O*-methyl-D-glucopyranose en 2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-D-glucopyranose.

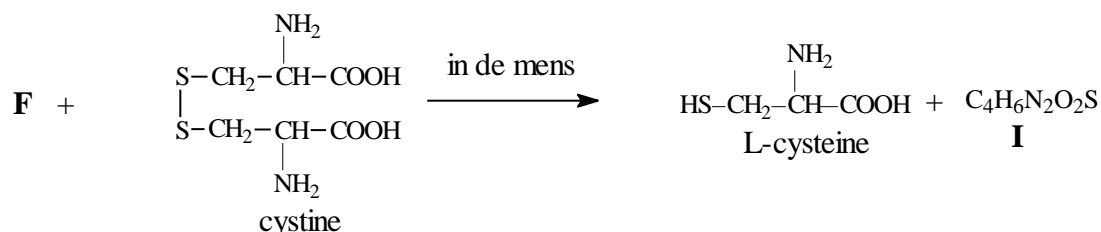
(\pm)**B** kan bereid worden door aan benzaldehyde $NaHSO_3$ toe te voegen, gevolgd door $NaCN$. Zure hydrolyse van **B** levert (\pm)**E**, $C_8H_8O_3$.

- 5-1. Geef de structuurformules van de stoffen **A** tot en met **D** in de Haworthprojectie met, behalve voor **B**, de juiste stereochemische oriëntatie.

Glycoside **A** blijkt giftig te zijn. Men veronderstelt dat dit veroorzaakt wordt door de zeer giftige stof **F**, die vrijkomt onder hydrolytische omstandigheden. Bij ontgiftiging van de stof **F** in de plant kunnen de volgende reacties plaats vinden:



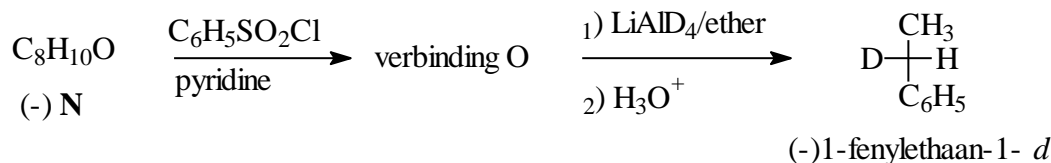
Een kleine hoeveelheid van de stof **F** wordt in de mens ontgift door een directe reactie met cystine. Hierbij ontstaat L-cysteine en de stof **I**, $C_4H_6N_2O_2S$. Deze stof wordt uitgescheiden met de urine. In het onderstaande reactieschema wordt geen aandacht geschonken aan de stereochemische oriëntatie.



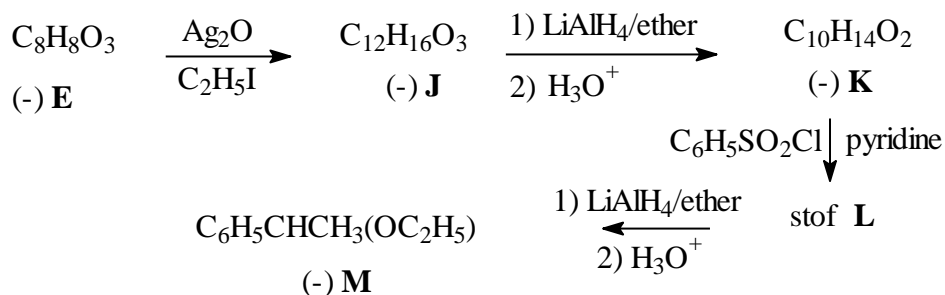
Stof **I** heeft in het I.R.-spectrum geen absorptie bij 2150 tot 2250 cm^{-1} , maar bij 1640 cm^{-1} verschijnt een piek. De pieken die horen bij een carboxylgroep blijven bestaan. (zie tabel 5.1)

- 5-2. Geef de molecuulformules van de stoffen **F** en **G**. Geef de structuurformules van **H** en **I**. Geef bij **H** de juiste stereochemische oriëntatie.

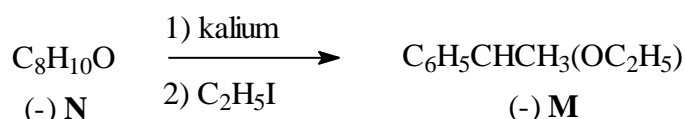
Op de C-1 plaats gedeutereerd (-)1-fenylethaan-1-*d*, C₆H₅CHDCH₃ kan bereid worden in de optisch zuivere vorm. Het heeft een relatief hoge [α]_D waarde van -0,6.



De absolute configuratie van (-)1-fenylethaan-1-*d* is vergelijkbaar met die van de stof (-)E. Dit blijkt uit de volgende reacties:



Stof M kan op de volgende manier uit stof N gevormd worden:



- 5-3. Leid de absolute configuratie van (-)E af en geef de structuurformules in de Fisherprojectie van alle stoffen J tot en met O. Geef met een vinkje op het antwoordformulier aan of het de R of de S-configuratie betreft.
- 5-4. Zet een vinkje bij de juiste symboolaanduiding voor het mechanisme van de omzetting van stof O in (-)1-fenylethaan-1-*d*.

Tabel 5.1 Karakteristieke banden infrarood

Strekvibraties	Gebied (cm ⁻¹)	Strekvibraties	gebied (cm ⁻¹)
C-H (alkaan)	2850-2960	O-H (vrije alcohol)	3400-3600
C-H (alkeen)	3020-3100	O-H (met waterstofbrug)	3300-3500
C=C	1650-1670	O-H (zuur)	2500-3100
C-H (alkyn)	3300	C-O	1030-1150
C≡C	2100-2260	NH, NH ₂	3310-3550
C-H (aromatisch)	3030	C-N	1030, 1230
C=C (aromatisch)	1500-1600	C=N	1600-1700
C-H (aldehyd)	2700-2775, 2820-2900	C≡N	2210-2260
C=O	1670-1780		

Opgave 6

Peptide **A** (molecuulmassa 1007 u) geeft na volledige zure hydrolyse de volgende aminozuren in equimolaire hoeveelheden: Asp, Cystine, Glu, Gly, Ile, Leu, Pro en Tyr (zie tabel 6.1). Oxidatie van **A** met HCO_2OH geeft alleen product **B** dat twee residuen bevat van cysteïnezuur (Cya, een derivaat van cysteïne waarbij de thiolgroep tot sulfonzuur is geoxideerd).

- 6-1 Hoeveel sulfonzuurgroepen worden gevormd bij oxidatie van een disulfidebinding?

Gedeeltelijke hydrolyse van **B** levert di- en tripeptides (B1-B6). De aminozuurvolgorde van elk hydrolyseproduct wordt op de volgende manier bepaald.

Behandeling van het peptide met 2,4-dinitrofluorbenzeen (DNFB) geeft een DNP-peptide. Na volledige zure hydrolyse van het DNP-peptide vindt men een DNP-aminozuur dat door vergelijken met standaard DNP-aminozuren gemakkelijk geïdentificeerd kan worden.

Behandeling van B1 met DNFB gevolgd door zure hydrolyse geeft het product DNP-Asp. Hieruit volgt dat het N-terminale aminozuur in B1 asparaginezuur is.

- 6-2 Geef de volledige structuurformule van DNP-Asp bij het iso-elektrische punt (stereochemie hoeft niet).

Vervolgens wordt het C-terminale aminozuur geïdentificeerd door het peptide met hydrazine te verhitten bij 100 °C. Hierbij worden alle peptidebindingen gebroken en alle aminozuren omgezet in hydrazides behalve het C-terminale aminozuur. Dit behoudt zijn carboxylgroep. Op deze wijze worden alle N- en C-terminale aminozuren geïdentificeerd waarbij de volledige volgorde B1-B6 hieronder staat.

B1	Asp-Cya	B4	Ile-Glu
B2	Cya-Tyr	B5	Cya-Pro-Leu
B3	Leu-Gly	B6	Tyr-Ile-Glu

Hydrolyse van **B** met een enzym uit *Bacillus subtilis* geeft B7-B9 met de volgende samenstelling.

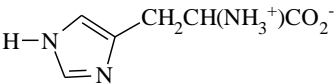
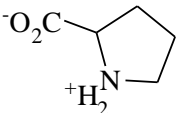
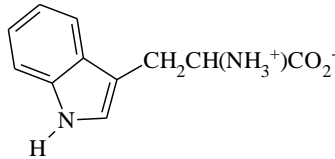
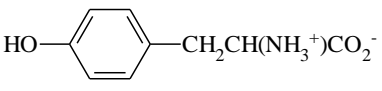
B7	Gly-NH ₂ (Glycinamide)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

- 6-3 Geef de aminozuurvolgorde van **B8** als behandeling van **B8** met DNFB gevolgd door volledige zure hydrolyse DNP-Cya oplevert.
- 6-4 Geef de aminozuurvolgorde van B9 als de N- en C-terminale aminozuren van B9 respectievelijk Asp en Leu blijken te zijn.
- 6-5 Geef de volledige aminozuurvolgorde van **A**. Gebruik de afkorting in tabel 6.1. Geef de positie van de disulfidebinding aan.

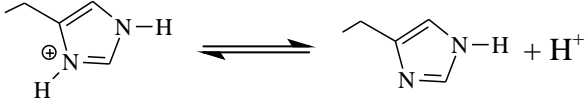
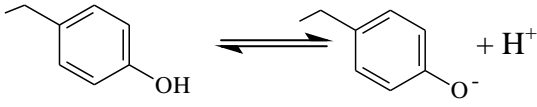
De berekende molecuulmassa van **A** gebaseerd op bovenstaande aminozuurvolgorde is echter twee massa-eenheden hoger dan de experimentele waarde. Bij nauwkeurige waarneming blijkt volledige hydrolyse van **A** ook nog 3 molaire equivalenten ammoniak op te leveren.

- 6-6 Geef op grond van bovenstaand gegeven de gewijzigde aminozuurvolgorde van **A** en omcirkel de plaats/en in de structuurformule die ammoniak opleveren.
- 6-7 Bereken het iso-elektrische punt van **A**.

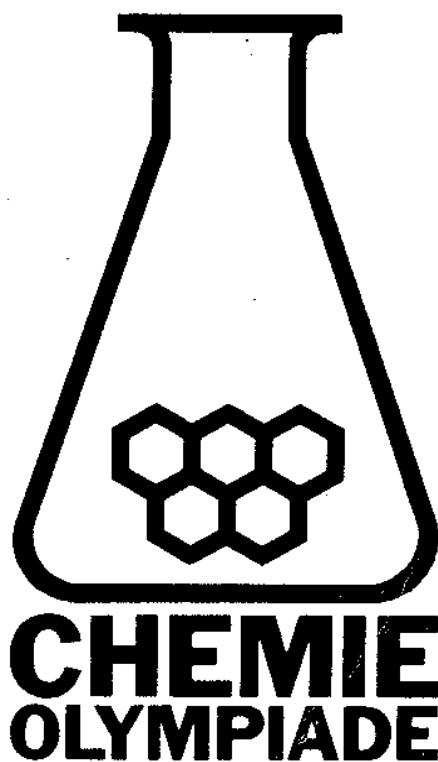
Tabel 6.1: Formules en symbolen van veel voorkomende aminozuren bij het isoelektrische punt

Naam	Formule	Drie-letter symbool
Alanine	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ala
Arginine	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Arg
Asparagine	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asn
Asparaginezuur	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asp
Cysteine	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Cys
Cystine	$[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-]_2$	-
Glutaminezuur	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Glu
Glutamine	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Gln
Glycine	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$	Gly
Histidine		His
Isoleucine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ile
Leucine	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Leu
Lysine	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Lys
Methionine	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Met
Fenylalanine	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Phe
Proline		Pro
Serine	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser
Threonine	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr
Tryptophan		Trp
Tyrosine		Tyr
Valine	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val

Tabel 6.2: pK_z van enkele belangrijke groepen in aminozuren

groepen	evenwicht	pK_z
Terminaal carboxyl	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	3,1
Asp /of Glu zijketen carboxyl	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	4,4
His zijketen		6,5
Terminaal amino	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	8,0
Cys zijketen	$-\text{SH} \rightleftharpoons -\text{S}^- + \text{H}^+$	8,5
Tyr zijketen		10,0
Lys zijketen amino	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	10,0
Arg zijketen	$-\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH}_2^+ \rightleftharpoons -\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH} + \text{H}^+$	12,0

31st Internationale Chemie Olympiade



Theorietoets
Bangkok, Thailand, 8 juli 1999

Antwoorden

Naam:

Team Code:NL ...

Opgave 1
Onderdeel A

- 1-6. Bepaal de molekuulformule van **Q**, en geef de kloppende reactievergelijking, met de juiste toestandsaanduidingen

Berekening

- 1-2. Bereken de warmtecapaciteit van de calorimeter, zonder het water en vermeld de juiste eenheid.

De warmtecapaciteit van de calorimeter is:

Naam:

Team Code:NL ...

1-3 Bereken de standaard vormingsenthalpie $\Delta_f H^\circ$ van Q.

Bereken met de juiste eenheden:

$\Delta_f H^\circ$ van Q is

-532

kJ mol^{-1}

Naam:

Team Code: NL...

Onderdeel B

- 1-4. Laat met een berekening zien of **Q** in benzeen als monomeer of als dimeer voorkomt. Je mag ervanuit gaan, dat **Q** in water als monomeer voorkomt.

Berekening:

Q in benzeen is monomeer dimeer.

- 1-5. Bereken het stolpunt T_s ($p = 1 \text{ atm}$) van een oplossing van 0,244 gram **Q** in 5,85 gram benzeen.

Berekening

T_s van de oplossing is:

 °C

Opgave 2

DEEL A

2-1. Welk deeltje reageert eerst en wat zal het product zijn na toevoeging van 1,00 mL zoutzuur?

Deeltje dat het eerst reageert

Het product is

2-2. Hoeveel mmol product ontstaat er in 2-1?

mmol product =

2-3 Geef de belangrijkste evenwichtsreactie van dit product met water.

2-4. Hoeveel mmol Na_2A en NaHA zijn oorspronkelijk aanwezig?

Berekening:

Naam:

Team Code: NL...

mmol Na_2A =

mmol NaHA =

2-5. Bereken hoeveel mL zoutzuur nodig is om het tweede equivalentiepunt te bereiken.

Berekening:

Totaal volume benodigd HCl = _____ mL

Opgave 2**DEEL B**

2-6. Bereken de extinctie van oplossing III bij 400 nm.

Berekening:

De extinctie bij 400 nm van oplossing III =

2-7. Welke deeltjes behalve H^+ , OH^- and H_2O , zijn in de oplossing aanwezig na mengen van oplossing II en oplossing III in volumeverhouding 1 : 1?

Naam:

Team Code: NL...

Berekening:

De extinctie bij 400 nm van de oplossing =

2-9. Bereken de transmissie bij 400 nm van de oplossing in (2-7).

Berekening:

Naam:

Team Code: NL...

Transmissie van de oplossing =

Opgave 3

3-1. Hoe vaak vindt er in deze reeks β^- -verval plaats? Geef de berekening.

Berekening:

Aantal malen β^- -verval =

3-2. Hoeveel MeV energie komt vrij in de volledige vervalreeks?

Berekening:

Vrijgekomen energie =

MeV

Naam:

Team Code: NL...

- 3-4. Bereken het vermogen in watt ($1 \text{ W} = \text{J s}^{-1}$) geleverd door 1,00 kilogram ^{232}Th
($t_{1/2} = 1,40 \cdot 10^{10}$ jaar).

Berekening:

Vermogen = W

Naam:

Team Code: NL...

- 3-4. Hoeveel cm^3 helium bij $0\text{ }^\circ\text{C}$ en 1 atm vindt men als $1,00\text{ gram }^{228}\text{Th}$ ($t_{1/2} = 1,91\text{ jaar}$) in een vat bewaard wordt gedurende $20,0\text{ jaar}$

Berekening:

Volume He bij $0\text{ }^\circ\text{C}$ en $1\text{ atm} =$

 cm^3

- 3-5. Bereken de halveringstijd in jaar als een lid van de thoriumreeks na isolering $1,50 \cdot 10^{10}$ atomen van het nuclide bevat en de vervalsnelheid 3440 desintegraties per minuut is.

Berekening:

Halveringstijd =

 jaar

Opgave 4

4-1. De molecuulformule van L is

4-2. De structuurformules van bipyridine en L

Structuurformule van bipyridine

Structuurformule of L

4-3. Heeft het ligand L een lading, dat wil zeggen een nettolading? Kruis aan.

lading 2-	lading 1-	neutraal	lading 1+	lading 2+
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4-4. Teken de structuurformule van de situatie waarin één molecuul L bindt aan een metaalion(M.)

Naam:

Team Code: NL...

4-5. Leid uit de gegevens van tabel 4a de experimentele formule van A af

Berekening:

De experimentele formule van A is

Wat zijn de waarden van m en n in $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$?

m =

n =

De volledige formule van A is

de verhouding +ion : -ion is :

4-6. Het oxidatiegetal van Fe in complex A is

Het aantal *d*-electronen in het Fe ion in het complex is =

Naam:

Team Code: NL...

Geef de high spin en low spin configuraties die voor kunnen komen in dit complex

High spin configuratie

Low spin configuratie

Welke configuratie, met high spin of low spin is de juiste? Kruis aan.

<input type="checkbox"/>	High spin
<input type="checkbox"/>	Low spin

Welk gegeven ondersteunt het best je antwoord?: kruis aan.

<input type="checkbox"/>	Kleur
<input type="checkbox"/>	Gegevens van de elementanalyse
<input type="checkbox"/>	Magnetisch moment
<input type="checkbox"/>	Molaire geleidbaarheid

4-7. λ_{\max} van complex A is

Bereken het 'spin-only' magnetisch moment van deze verbinding. B.

Berekening:

--

4.8

Het 'spin-only' magnetisch moment van **B** =

B.M.

4-9.

De experimentele formule van **B** =

x =

y =

z =

Opgave 5

- 5-1. Geef de structuurformules van de stoffen **A** tot en met **D** in de Haworthprojectie, met behalve voor **B**, de juiste stereochemische oriëntatie.

A	B
C	D

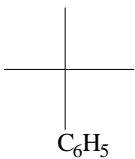
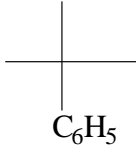
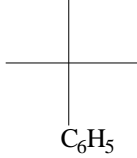
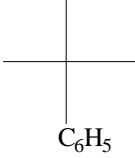
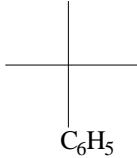
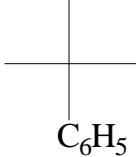
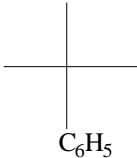
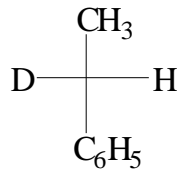
- 5-2. Geef de molecuulformules van de stoffen **F** en **G**. Geef de structuurformules van **H** en **I**. Geef bij **H** de juiste stereochemische oriëntatie.

Molecuulformule F		
Molecuulformule G	H	I

Naam:

Team Code: NL...

- 5-3. Leid de absolute configuratie van (-)**E** af en geef de structuurformules in de Fisherprojectie van alle stoffen **J** tot en met **O**. Geef met een vinkje op het antwoordformulier aan of het de R of de S-configuratie betreft

 C_6H_5 (-) E <input type="checkbox"/> R of <input type="checkbox"/> S	 C_6H_5 (-) J	 C_6H_5 (-) K	 C_6H_5 stof L
 C_6H_5 (-) M	 C_6H_5 (-) N <input type="checkbox"/> R of <input type="checkbox"/> S	 C_6H_5 Stof O	 CH_3 D — — H C_6H_5 (-) 1-fenylethaan-1- <i>d</i> <input type="checkbox"/> R of <input type="checkbox"/> S

- 5-4. Zet een vinkje bij de juiste symboolaanduiding voor het mechanisme dat optreedt bij de omzetting van stof **O** in (-)1-fenylethaan-1-*d*

<input type="checkbox"/>	$\text{S}_{\text{N}}1$
<input type="checkbox"/>	$\text{S}_{\text{N}}2$
<input type="checkbox"/>	$\text{S}_{\text{N}}\text{i}$
<input type="checkbox"/>	E1
<input type="checkbox"/>	E2

Opgave 6

6-1.

nsulfonzuurgroepen worden gevormd bij oxidatie van een disulfidebinding?

6-2. De volledige structuurformule van DNP-Asp bij het iso-elektrische punt is:(stereochemie hoeft niet).

6-3.

De aminozuurvolgorde van B8 is

6-4.

De aminozuurvolgorde van B9 is

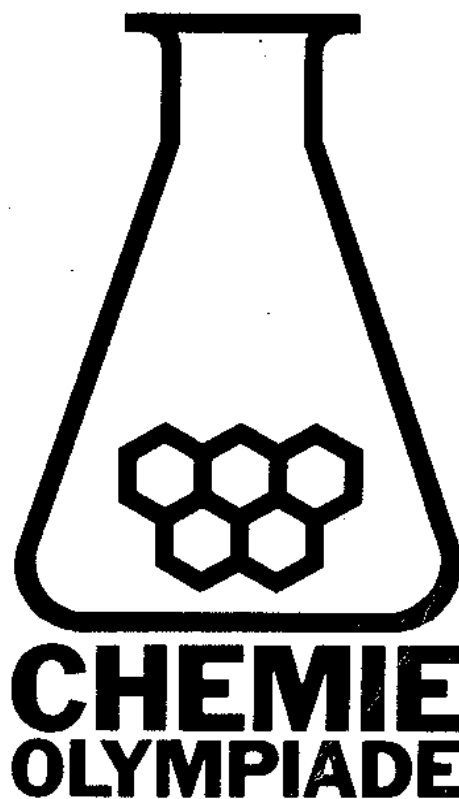
6-5. De *volledige* aminozuurvolgorde van **A**, inclusief de plaats van de zwavelbrug is:

6-6. Geef de gewijzigde aminozuurvolgorde van **A** en omcirkel de plaats/en in de structuurformule die ammoniak opleveren

6-7.

Het iso-elektrisch punt van **A** is

31st Internationale Chemie Olympiade



Theorietoets Scoringsvoorschrift

Bangkok, Thailand, 8 juli 1999

Opgave 1

Onderdeel A

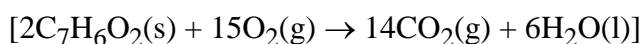
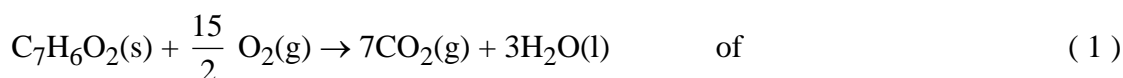
- 1-7. Bepaal de molecuulformule van **Q**, en geef de kloppende reactievergelijking, met de juiste toestandsaanduidingen

Berekening

$$\text{Mol C : H : O} = \frac{(1.5144)(12.0/44.0)}{12.0} : \frac{(0.2656)(2.0/18.0)}{1.0} : \frac{(0.1575)}{16.0}$$

$$= 0.0344 : 0.0295 : 0.00984 = 7 : 6 : 2$$

De molecuulmassa van $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = 122$, hetzelfde als de gegeven molaire massa (2)



3 punten

2 punten voor juiste formule van **Q**.

1 punt voor juiste stoechiometrie met juiste toestandsaanduidingen.

- 1-3. Bereken de warmtecapaciteit van de calorimeter zonder het water en vermeld de juiste eenheid.

$$\text{Mol Q} = \frac{0.6000}{122.0} = 4.919 \times 10^{-3} \quad (0.5)$$

$$q_v = n\Delta U^0 = \frac{0.6000}{122.0} \times (-3079) = -15.14 \text{ kJ} \quad (2)$$

$$\text{Totale warmtecapaciteit} = \frac{-q_v}{\Delta T} = \frac{15.14}{2.250} = 6.730 \text{ kJ K}^{-1} = 6730 \text{ J K}^{-1} \quad (1.5)$$

$$\text{Warmtecapaciteit van water} = 710.0 \times 4.184 = 2971 \text{ J K}^{-1} \quad (1)$$

$$\text{Warmtecapaciteit van calorimeter} = 6730 - 2971 = 3759 \text{ J K}^{-1}$$

6 punten

De warmtecapaciteit van de calorimeter is: J K⁻¹

- 1-3 Bereken de standaard vormingsenthalpie $\Delta_f H^0$ van **Q**.

Bereken met de juiste eenheden:

$$\Delta n_g = 7 - \frac{15}{2} = -0.5 \text{ mol} \quad (0.5)$$

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 + RT \Delta n_g \quad (0.5)$$

$$= -3079 + (8.314 \times 10^{-3})(298)(-0.5) \quad (1)$$

$$= -3079 - 1 \quad (0.5)$$

$$\Delta H^0 = (7\Delta_f H^0, \text{CO}_2(\text{g}) + 3\Delta_f H^0, \text{H}_2\text{O}(\text{l})) - (\Delta_f H^0, \text{Q}) \quad (1)$$

$$\Delta_f H^0 \text{ van Q} = 7(-393.51) + 3(-285.83) - (-3080) \quad (1)$$

$$= -532 \text{ kJ mol} \quad (0.5)$$

5 punten

 $\Delta_f H^0$ van Q is

-532

kJ mol⁻¹**Onderdeel B**

- 1-4. Laat met een berekening zien of **Q** in benzeen als monomeer of als dimeer voorkomt. Je mag ervanuit gaan, dat **Q** in water als monomeer voorkomt.

Berekening:

C_B (mol L ⁻¹)	0.0118	0.0478	0.0981	0.156	
C_W (mol L ⁻¹)	0.00281	0.00566	0.00812	0.0102	
ofwel C_B/C_W	4.20	8.44	12.1	15.3	
of C_B/C_W^2	1.49×10^3	1.49×10^3	1.49×10^3	1.50×10^3	(2)
(of $\sqrt{C_B/C_W}$)	38.6	38.6	38.6	38.7	

Uit de resultaten blijkt dat de verhouding C_B/C_W flink varieert, terwijl de verhouding C_B/C_W^2 of $\sqrt{C_B/C_W}$ bijna constant is. **Q** vormt in benzeen dus dubbelmoleculen, dimeren.

Q in benzeen is monomeer dimer. (1)

3 punten

- 1-5. Bereken het stolpunt T_s ($p = 1 \text{ atm}$) van een oplossing van 0,244 gram **Q** in 5,85 gram benzeen.

Berekening

Bij volledige dimerisatie van **Q** in benzeen, zou de schijnbare molecuulmassa 244 moeten zijn.

$$\text{Molfractie van } Q_2 = \frac{0.244}{244} = 1.32 \times 10^{-2} \text{ (0.01316)} \quad (3)$$

$$\frac{(0.244 + 5.85)}{244 + 78.0}$$

$$\Delta_s T = \frac{(8.314)(278.55)^2}{9.89 \times 10^3} \cdot 1.32 \times 10^{-2} = 0.861 \quad (2)$$

$$T_s = 5.40 - 0.861 = 4.54 \text{ }^\circ\text{C} \quad (1)$$

Naam:

Team Code: NL...

T_S van de oplossing is:

4.54

°C

6 punten

-1 punt voor onjuiste temperatuur.

-1 punt voor onjuiste smeltwarmte.

Opgave 2

DEEL A

- 2-1. Welk deeltje reageert eerst en wat zal het product zijn na toevoeging van 1,00 mL zoutzuur?

Deeltje dat het eerst reageert

A^{2-}

0.5 punt

Het product is

HA^-

0.5 punt

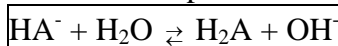
- 2-3. Hoeveel mmol product ontstaat er in 2-1?

mmol product =

$1.00 \times 0.300 = 0.300$

0.5 punt

- 2-3 Geef de belangrijkste evenwichtsreactie van dit product met water.



1 punt

- 2-5. Hoeveel mmol Na_2A en $NaHA$ zijn oorspronkelijk aanwezig?

Berekening:

Bij pH 8.34, gelijk aan $(pK_{a1} + pK_{a2})/2$ is alle A^{2-} geprotoneerd tot HA^- .
Dus in het begin in de oplossing aanwezig $A^{2-} = 0.300 \times 10.00 = 3.00$ mmol
Bij pH 10.33, is er een buffer waarin de verhouding $[A^{2-}] : [HA^-]$ gelijk is aan 1.
Dus
 $[HA^-]_{\text{begin}} + [HA^-]_{\text{gevormd}} = [A^{2-}]_{\text{begin}} - [HA^-]_{\text{gevormd}}$
De hoeveelheid HA^- in het begin = $3.00 - 0.300 - 0.300$ mmol = 2.40 mmol

mmol Na_2A =

3.00

2.0 punten

mmol $NaHA$ =

2.40

2.5 punten

- 2-5. Bereken hoeveel mL zoutzuur nodig is om het tweede equivalentiepunt te bereiken.

Berekening:

Totaal volume benodigd HCl = $[(2 \times 3.00) + 2.40]/0.300 = 28.00$ mL

1.5 punt

Opgave 2

DEEL B

2-7. Bereken de extinctie van oplossing III bij 400 nm.

Berekening:

Oplossing III is de 10^{-5} M indicatoroplossing in een oplossing met 1.0 M CH_3COOH
 Om de extinctie van de oplossing te berekenen, is het noodzakelijk de concentratie van de basische vorm van de indicator te berekenen. Deze is afhankelijk van de $[\text{H}^+]$ van de oplossing.

$$[\text{H}^+] \text{ van oplossing III} = \sqrt{K_a \cdot C}$$

$$= \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0}$$

$$= 4.18 \times 10^{-3}$$

$$K_{\text{In}} \quad (1.0 \text{ punt})$$

Uit $\text{HIn} \rightleftharpoons \text{In}^- + \text{H}^+$ volgt $K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ (0.5 punt)

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-3.38}}{10^{-2.38}} = 0.100 \quad (1.0 \text{ punt})$$

en

$$[\text{HIn}] + [\text{In}^-] = 10^{-5}$$

$$10[\text{In}^-] + [\text{In}^-] = 10^{-5}$$

$$[\text{In}^-] = 0.091 \times 10^{-5} \quad (1.5 \text{ punt})$$

\therefore Extinctie van oplossing III = $\frac{0.091 \times 10^{-5}}{1.00 \times 10^{-5}} \times 0.300$

$$= 0.027 \quad (1.0 \text{ punt})$$

De extinctie bij 400 nm van oplossing III = 0.027 -0.5 punt voor onjuiste eenheid

5 punten

2-7. Welke deeltjes behalve H^+ , OH^- en H_2O , zijn in de oplossing aanwezig na mengen van oplossing II en oplossing III in volumeverhouding 1 : 1?

CH_3COOH , CH_3COO^- , Na^+ , HIn , In^-

1.5 punten

Berekening:

Bij mengen van oplossingen II en III in de volumeverhouding 1:1 verkrijgt men een bufferoplossing van 0.05 M CH_3COO^- / 0.45 M CH_3COOH .

$$[\text{H}^+] \text{ van mengsel} = K_z \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$= 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.45}{0.05}$$

$$= 15.75 \times 10^{-5} \quad (1.0 \text{ punt})$$

Dus

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}^+]}$$

$$= \frac{10^{-3.38}}{15.75 \times 10^{-5}}$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 2.65 \quad (1.0 \text{ punt})$$

Terwijl $[\text{HIn}] + [\text{In}^-] = 10^{-5}$

Naam:

Team Code: NL...

$$\begin{aligned}\frac{[\text{In}^-]}{2.65} + [\text{In}^-] &= 10^{-5} \\ [\text{In}^-] &= 0.726 \times 10^{-5} && (1.5 \text{ punten}) \\ \therefore \text{Extinctie van de oplossing} &= \frac{0.726 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-5}} \times 0.300 \\ &= 0.218 && (0.5 \text{ punt})\end{aligned}$$

De extinctie bij 400 nm van de oplossing = $\boxed{0.218}$ -0.5 punt voor onjuiste eenheid
4 punten

2-10. Bereken de transmissie bij 400 nm van de oplossing in (2-7).

Berekening:

Transmissie van de oplossing = $\boxed{10^{-\text{extinctie}} = 0.605}$ -0.5 punt voor onjuiste eenheid

Opgave 3

3-3. Hoe vaak vindt er in deze reeks β^- -verval plaats? Geef de berekening.

Berekening:

$A = 232 - 208 = 24; 24/4 = 6 \alpha$ -deeltjes (1)
De kernlading neemt af met $2 \times 6 = 12$ eenheden. Maar het verschil in kernlading is slechts $90 - 82 = 8$ eenheden. Daarom zijn er $12 - 8 = 4 \beta^-$ uitgezonden. (1)

2 punten

Aantal malen \square -verval = $\boxed{4}$

3-4. Hoeveel MeV energie komt vrij in de volledige vervalreeks?

Berekening:

$$\begin{aligned}{}_{90}^{232}\text{Th} &\rightarrow {}_{82}^{208}\text{Pb} + 6 {}_2^4\text{He} + 4\beta^- \\ \text{Vrijgekomen energie is de waarde van } Q & \\ Q &= [m({}^{232}\text{Th}) - m({}^{208}\text{Pb}) - 6m({}^4\text{He})]c^2 \\ (\text{de massa van } 4e^- &\text{ wordt opgenomen in de dochters}) && (2) \\ &= [232.03805 \text{ u} - 207.97664 \text{ u} - 6 \times 4.00260 \text{ u}] \times 931.5 \text{ MeVu}^{-1} \\ &= (0.04581 \text{ u})(931.5 \text{ MeVu}^{-1}) = 42.67 \text{ MeV} && (2)\end{aligned}$$

4 punten

Vrijgekomen energie = $\boxed{42.67}$ MeV

3-5. Bereken het vermogen in watt ($1 \text{ W} = \text{J s}^{-1}$) geleverd door 1,00 kilogram ${}_{90}^{232}\text{Th}$ ($t_{1/2} = 1,40 \cdot 10^{10}$ jaar).

Berekening:

$$1.00 \text{ kg bevat} = \frac{1000 \text{ g} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atomen mol}^{-1}}{232 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$= 2.60 \times 10^{24} \text{ atomen} \quad (1)$$

Vervalconstante voor ^{232}Th

$$\lambda = \frac{0.693}{(1.40 \cdot 10^{10} \text{ j})(3.154 \cdot 10^7 \text{ s j}^{-1})}$$

$$= 1.57 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}$$

$$A = N\lambda = (2.60 \times 10^{24})(1.57 \times 10^{-18}) \text{ waarin A is activiteit}$$

$$= 4.08 \times 10^6 \text{ dps (desintegraties s}^{-1}\text{)}$$

Bij elk verval komt vrij 42.67 MeV (1)

Snelheid van energieproductie (vermogen)

$$4.08 \times 10^6 \text{ dps} \times 42.67 \text{ MeV des}^{-1} \times 1.602 \times 10^{-13} \text{ J Mev}^{-1}$$

$$= 2.79 \times 10^{-5} \text{ J s}^{-1} = 2.79 \times 10^{-5} \text{ W} \quad (2)$$

5 punten

Vermogen = 2.79×10^{-5} W

- 3-4. Hoeveel cm^3 helium bij 0°C en 1 atm vindt men als 1,00 gram ^{228}Th ($t_{1/2} = 1,91$ jaar) in een vat bewaard wordt gedurende 20,0 jaar

Berekening:

$$^{228}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb} + 5 \text{ } ^4\text{He} \quad (1)$$

De halveringstijden van verschillende intermediairen zijn betrekkelijk kort vergeleken met die van ^{228}Th .

$$A = \lambda N = \left(\frac{0.693}{6.70 \text{ j}}\right) \left[\frac{(1.00 \text{ g})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{228 \text{ g mol}^{-1}}\right]$$

$$= 9.58 \times 10^{20} \text{ j}^{-1} \quad (1)$$

aantal verzamelde He-deeltjes

$$N_{\text{He}} = (9.58 \times 10^{20} \text{ j}^{-1})(20.0 \text{ j})(5 \text{ deeltjes})$$

$$= 9.58 \times 10^{22} \text{ He-deeltjes} \quad (1)$$

$$V_{\text{He}} = \frac{(2.73 \times 10^{22})(22.4 \text{ L mol}^{-1})(10^3 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1})}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

$$= 3.56 \times 10^3 \text{ cm}^3 \quad (2)$$

5 punten

Volume He bij 0°C en 1 atm = 3.56×10^3 cm^3

- 3-5. Bereken de halveringstijd in jaar als een lid van de thoriumreeks na isolering $1,50 \cdot 10^{10}$ atomen van het nuclide bevat en de vervalsnelheid 3440 desintegraties per minuut is.

Berekening:

$$\begin{aligned}
 A &= \lambda N; \\
 t_{1/2} &= \frac{0.693}{\lambda} = \frac{0.693 N}{A} && (1.5) \\
 &= \frac{0.693 \cdot 1.5 \cdot 10^{10} \text{ atomen}}{3440 \frac{\text{atomen}}{\text{min}}} && (1.5) \\
 &= 3.02 \times 10^6 \text{ min} \\
 &= 5.75 \text{ jaar} && (1)
 \end{aligned}$$

4 punten

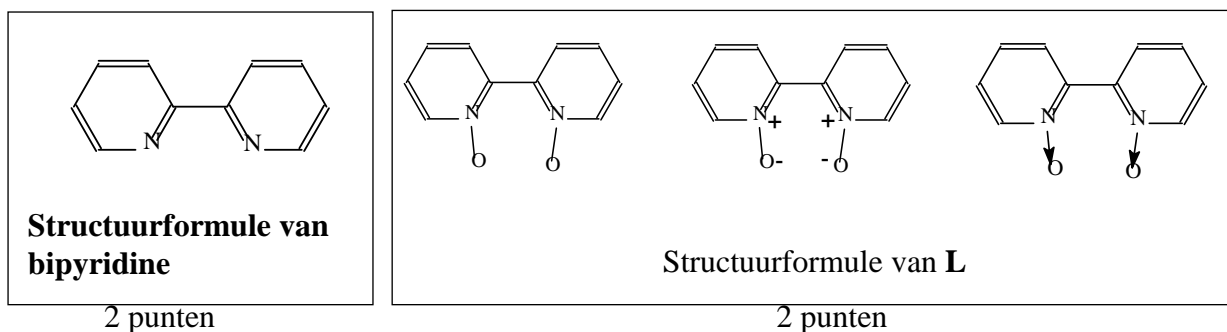
Halveringstijd = jaar

Opgave 4

4-3. De molecuulformule van L is 2 punten

L werd gesynthetiseerd uit bipyridine en tijdens de reactie werd bipyridine eenvoudig geoxideerd tot bipyridineoxide. De molecuulmassa van bipyridine is 156 (C₁₀ H₈ N₂) en de molecuulmassa van L is 188. Het verschil van 32 wordt veroorzaakt door 2 atomen zuurstof. De molecuulformule van L is C₁₀H₈N₂O₂.

4-4. De structuurformules van bipyridine en L

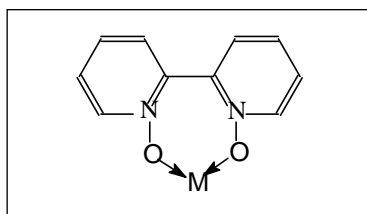


4-3. Heeft het ligand L een lading, dat wil zeggen een nettolading? Kruis aan.

<input type="checkbox"/> lading 2-	<input type="checkbox"/> lading 1-	<input checked="" type="checkbox"/> neutraal	<input type="checkbox"/> lading 1+	<input type="checkbox"/> lading 2+
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

1 punt

4-4. Teken de structuurformule van de situatie waarin één molecuul L bindt aan een metaalion(M.)



2 punten

4-6. Leid uit de gegevens van tabel 4a de experimentele formule van A af

Berekening:

Naam:

Team Code: NL...

	Fe	C	H	Cl	N	O
%	5.740	37.030	3.090	10.940	8.640	34.560*
mol	0.103	3.085	3.090	0.309	0.617	2.160
molverhouding	1.000	29.959	30.00	2.996	5.992	20.971
atoomverhouding	1	30	30	3	6	21

(* Percentage van O volgt uit het verschil.)

De experimentele formule van A is $\text{FeC}_{30}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_{21}$

3 punten

Wat zijn de waarden van m en n in $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$?

m =

1 punt

n =

1 punt

Omdat de molecuulformule een atoom Fe bevat, is in dit geval de empirische formule equivalent aan de molecuulformule. De molecuulformule van L werd gevraagd in (4a) en (4b); hieruit volgt $m = 3$. Uit de waarde van m volgt die van n: $n = 3$.

De volledige formule van A is $[\text{FeL}_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1 punt

De verhouding +ion : -ion is $1 : 3$

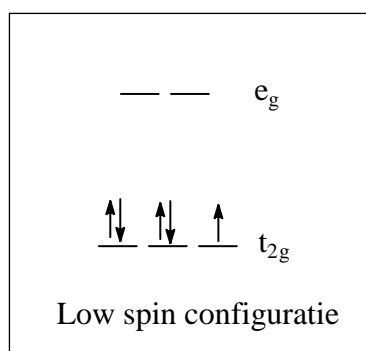
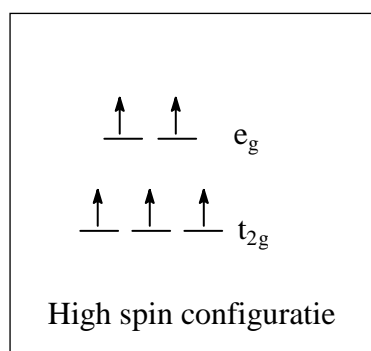
4-6. Het oxidatiegetal van Fe in complex A is

0.5 punt

Het aantal d-electronen in het Fe ion in het complex is =

0.5 punt

Geef de high spin en low spin configuraties die voor kunnen komen in dit complex



2 punten

Welke configuratie, met high spin of low spin is de juiste? Kruis aan.

High spin
 Low spin

1 punt

Welk gegeven ondersteunt het best je antwoord? Kruis aan.

	Kleur
	Gegevens van de elementanalyse
√	Magnetisch moment
	Molaire geleidbaarheid

1 punt

Men kan gebruik maken van een eenvoudige betrekking tussen het aantal ongepaarde elektronen en het magnetisch moment:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

waarin μ het 'spin-only' magnetisch moment is en n het aantal ongepaarde elektronen. Dus in het 'high spin' geval,

$$\mu = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92 \text{ B.M.}$$

en bij 'low spin' $\mu = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ B.M}$

Het gemeten magnetisch moment μ van A in Tabel 4b gegeven is 6.13 B.M. Dat ligt binnen het bereik van het 'high spin' geval. De conclusie is dus dat A een 'high spin' complex vormt.

4-7. λ_{\max} van complex A is nm.

1 punt

Met Tabel 4c, de geabsorbeerde kleur is complementair aan de kleur die je ziet

Bereken het 'spin-only' magnetisch moment van deze verbinding. B.

Berekening:

Uit $\mu = \sqrt{n(n+2)}$

voor Cr^{3+} , $n = 3$

1 punt

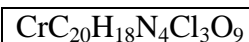
Dus, $\mu = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ B.M}$

4.8

Het 'spin-only' magnetisch moment van **B** = B.M.

1 punt

4-9.



1 punt

x =

1 punt

y =

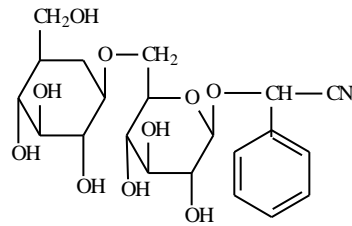
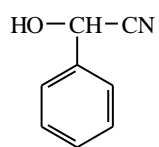
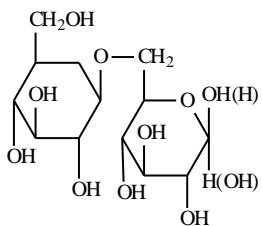
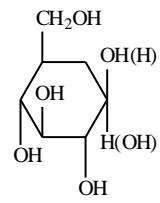
1 punt

z =

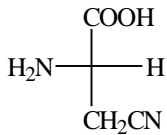
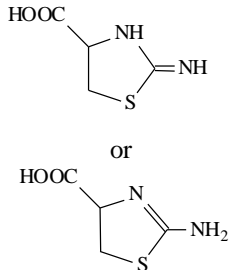
1 punt

Opgave 5

- 5-1. Geef de structuurformules van de stoffen **A** tot en met **D** in de Haworthprojectie met, behalve voor **B**, de juiste stereochemische oriëntatie.

 <p style="text-align: center;">A (3 punten)</p> <p>Let op: 1 voor cyanohydringedeelte, 1 voor twee D-glucose eenheden en 1 voor de 1,6-binding</p>	 <p style="text-align: center;">B (1 punt)</p>
 <p style="text-align: center;">C (2 punten)</p> <p>Let op: 1 voor twee glucose-eenheden 0.5 voor de 1,6-binding 0.5 voor β-binding</p>	 <p style="text-align: center;">D (1.5 punten)</p> <p>Let op: 0.5 voor juiste structuur 1 voor de stereochemie</p>

- 5-2. Geef de molecuulformules van de stoffen **F** en **G**. Geef de structuurformules van **H** en **I**. Geef bij **H** de juiste stereochemische oriëntatie.

<p>Molecuulformule van F = HCN</p> <p>(0.5 punt)</p>	 <p style="text-align: center;">H (2 punten)</p>	 <p style="text-align: center;">I (2 punten)</p>
<p>Molecuulformule van G = H₂S</p> <p>(0.5 punt)</p>	<p>Let op: 1 punt voor de structuur 1 punt voor juiste stereochemie</p>	<p>Let op: 2 punten voor de structuur</p>

(5 punten)

- 5-3. Leid de absolute configuratie van (-)**E** af en geef de structuurformules in de Fisherprojectie van alle stoffen **J** tot en met **O**. Geef met een vinkje op het antwoordformulier aan of het de **R** of de **S**-configuratie betreft

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>(-) E <input checked="" type="checkbox"/> R of <input type="checkbox"/> S (2 punten)</p> <p>Let op: 1 punt voor structuur 0.5 punt voor R, S 0.5 punt voor correcte stereochemie</p>	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>(-) J (1.5 punt)</p> <p>Let op: 0.5 punt voor ester 0.5 punt voor ether 0.5 punt voor correcte stereochemie</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>(-) K (1 punt)</p> <p>Let op: 0.5 punt voor structuur 0.5 punt voor correcte stereochemie</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>L (1 punt)</p> <p>Let op: 0.5 punt voor structuur 0.5 punt voor correcte stereochemie</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>(-) M (1 punt)</p> <p>Let op: 0.5 punt voor structuur 0.5 punt voor correcte stereochemie</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>(-) N <input type="checkbox"/> R of <input checked="" type="checkbox"/> S (1.5 punt)</p> <p>Let op: 0.5 punt voor structuur 0.5 punt voor R, S 0.5 punt voor correcte stereochemie</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>O (1 punt)</p> <p>Let op: 0.5 punt voor structuur 0.5 punt voor correcte stereochemie</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{D} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>(-) 1-fenylethaan-1-d <input checked="" type="checkbox"/> R of <input type="checkbox"/> S (0.5 punt)</p> <p>Let op: 0.5 punt voor R, S</p>

5-5. Zet een vinkje bij de juiste symboolaanduiding voor het mechanisme dat optreedt bij de omzetting van stof O in (-)1-fenylethaan-1-d

<input type="checkbox"/>	S _N 1
<input checked="" type="checkbox"/>	S _N 2
<input type="checkbox"/>	S _N i
<input type="checkbox"/>	E1
<input type="checkbox"/>	E2

1 punt

Opgave 6

6-1.

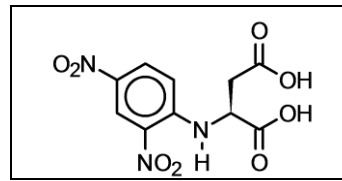
nzuurgroepen worden gevormd bij oxidatie van een disulfidebinding/zwavelbrug?

1 punt

Naam:

Team Code: NL...

- 6-2. De volledige structuurformule van DNP-Asp bij het iso-elektrische punt is: (stereochemie hoeft niet).



2 punten

Let op

- 2 punten voor exact dezelfde structuur
- 1 punt voor de beknopte structuur
- 0.5 punt voor zwitterion vorm
- 0 punt voor verkeerd geplaatste DNP groep

6-3.

De aminozuurvolgorde van B8 is

Cya-Tyr-Ile-Glu

2 punten

6-4.

De aminozuurvolgorde van B9 is

Asp-Cya-Pro-Leu

1 punt

Let op

- 0.5 punt indien de volgorde juist is maar het symbol "Cys" is gebruikt in plaats van "Cya"
- 0 punt voor verkeerde volgorde zelfs als Asp en Leu juist geplaatst zijn omdat deze informatie al in de opgave verstrekt is.

- 6-5. De *volledige* aminozuurvolgorde van **A**, inclusief de plaats van de zwavelbrug is:

Cys-Tyr-Ile-Glu-Asp-Cys-Pro-Leu-Gly-NH₂

5 punten

Let op

- 5 punten voor exact dezelfde volgorde met juiste plaatsing van de zwavelbrug
- 1 punt voor ontbreken of verkeerd plaatsen van de zwavelbrug.
- 0.5 punt voor ontbreken van de "NH₂" group aan het C-uiteinde.
- 0.5 voor gebruik van het symbool "Cya" in plaats van "Cys".
- 0 punten indien de volgorde verkeerd is.

- 6-6. Geef de gewijzigde aminozuurvolgorde van **A** en omcirkel de plaats/en in de structuurformule die ammoniak opleveren

Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly-NH₂

3 punten

Let op

- 0.5 punt voor elke juiste plaats van de amidegroep (Glu->Gln, Asp->Asn en aan het C-uiteinde)
- 0.5 punt voor elke cirkel op de goede positie (cirkel bij Gly mag)

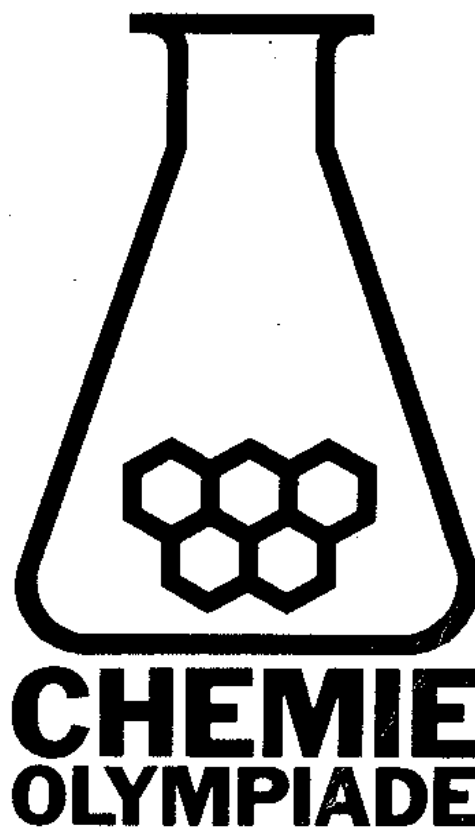
6-7.

Het iso-elektrisch punt van **A** is

9

2 punten

31st Internationale Chemie Olympiade



Practicumtoets Opdrachten

Bangkok, Thailand, 6 juli 1999

OPGELET!

Je moet ten alle tijde in het laboratorium een veiligheidsbril of na goedkeuring je eigen bril dragen en de pipetteerballon¹ gebruiken. Je krijgt slechts ÉÉN WAARSCHUWING van de toezichthouder als je, om welke reden ook, je bril afzet of pipetteert met de mond. Een tweede overtreding leidt direct tot verwijdering uit het laboratorium en een score van 0 punten voor de gehele practicumtoets. Aarzel niet bij vragen inzake veiligheid de zaalassistent te raadplegen.

- Lees zorgvuldig de tekst van elke practicumopdracht en **bestudeer de indeling van de antwoordbladen** voordat je met het praktische werk begint.
- Schrijf je naam en nummer (aangegeven op je plaats) bovenaan **elk** antwoordblad
- De hele practicumtoets duurt vijf uur, inclusief het invullen van de antwoordbladen. Soms moet je de zaalassistent voor accord laten tekenen, voordat je verder gaat. Als het STOP-sein wordt gegeven, moet je onmiddellijk stoppen. Als je meer dan drie minuten te laat stopt, worden je antwoorden niet meer geaccepteerd en krijg je 0 punten voor de toets.
- Alle antwoorden moeten op de juiste plaats op de antwoordbladen vermeld worden. Alles wat niet op de juiste plaats staat, wordt niet beoordeeld. Niet op de achterkanten schrijven! Vraag de zaalassistent om extra (of vervangende) antwoordbladen
- Na de toets stop je alle antwoordbladen in de verstrekte envelop. Je plakt deze dicht en je voorziet deze van je handtekening. Alleen bladen in de verzegelde envelop worden nagekeken
- Verlaat de zaal niet zonder toestemming. Je krijgt bij het verlaten van de zaal een ontvangstbewijs voor de verzegelde envelop.
- Gebruik alleen de pen en het rekenapparaat die verstrekt zijn.
- Gebruik alleen gedemineraliseerd water. Gooi chemisch- en ander afvalmateriaal weg in de daarvoor bestemde vaten.
- Het aantal significante cijfers bij de numerieke antwoorden moet in overeenstemming zijn met de voor experimentele fouten geldige regels. Je krijgt strafpunten als je berekeningen niet correct kunt uitvoeren, zelfs bij een technisch perfect uitgevoerd experiment.
- Je kunt om extra chemicaliën en/of labspullen vragen als die op, of gebroken zijn. Elk verzoek om aanvulling levert een strafpunt op.
- Deze practicumtoets zit in twee enveloppen. De eerste envelop bestaat uit negen pagina's opdrachten I en II en zes antwoordbladen. De tweede envelop bevat twee antwoordbladen en twee pagina's met spectra.
- De officiële Engelse versie van deze toets is verkrijgbaar op aanvraag, uiteraard zonder strafpunten.

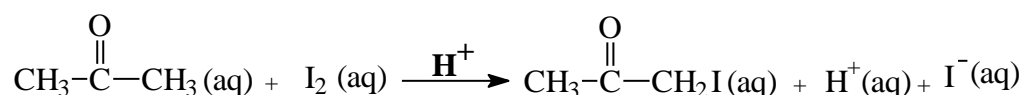
¹ Zoals je op de demonstratie gezien hebt gebruiken ze hier een iets andere pipetteerballon dan je gewend bent.

Begin niet met de tweede practicumopdracht voor je de eerste beëindigd hebt. Deze opdracht kan in ongeveer 1,5 uur uitgevoerd worden, berekeningstijd niet inbegrepen.

Een kinetisch onderzoek van de zuur-gekatalyseerde reactie tussen aceton en jood in een oplossing in water

INLEIDING

De reactie tussen aceton en jood in een oplossing in water wordt gekatalyseerd door H^+ .



Bij dit experiment wordt de kinetiek van de jodering gemeten om de vergelijking van de reactiesnelheid te bepalen. De snelheidsvergelijking voor het verdwijnen van I_2 uit de oplossing is:

$$\text{snelheid} = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[CH_3COCH_3]^x [I_2]^y [H^+]^z$$

Hierbij is H^+ de katalysator.

Om de reactieconstante en de partiële ordes x , y en z te bepalen, meet men de beginsnelheid.

$$\text{beginsnelheid} = k[CH_3COCH_3]_0^x [I_2]_0^y [H^+]_0^z$$

waarbij $[]_0$ respectievelijk de beginconcentraties van aceton, I_2 and H^+ zijn.

De partiële orde van elk reagens verkrijgt men door meting van de beginsnelheden bij verschillende beginconcentraties van de reagentia.

De beginsnelheid verkrijgt men door meting van de afname van $[I_2(aq)]$ in een kort tijdsinterval (7,0 min. in dit experiment) na het begin van de reactie. Om de reactie na 7,0 minuten te stoppen voegt men een oplossing van natriumacetaat in water toe. Acetaat reageert onmiddellijk met H^+ tot azijnzuur waardoor de H^+ -concentratie daalt. De reactie stopt dan omdat geen katalysator meer aanwezig is.

Omdat de snelheid niet geheel nul wordt, moet de oplossing onmiddellijk na toevoegen van natriumacetaat getitreerd worden.

Het overblijvende jood, $I_2(aq)$, wordt met natriumthiosulfaat, $Na_2S_2O_3$ getitreerd. Vlak voor het equivalentiepunt voegt men stijfsel als indicator toe. Men stopt de titratie als de blauwe kleur verdwijnt.

Benodigdheden

1.	250 mL erlenmeyer met glazen stop	5
2.	125 mL erlenmeyer	3
3.	25 mL buret	1
4.	5 mL pipet	4
5.	10 mL pipet	3
6.	pipetteerballon met plastic punt	1
7.	100 mL bekerglas	1
8.	50 mL bekerglas	3
9.	250 mL bekerglas (met etiket 'waste disposal')	1
10.	10 mL maatcilinder	1
11.	500 mL spuitfles	1
12.	stopwatch	1
13.	pen	1
14.	velletje etiketten	1

Chemicaliën

1.	jood opgelost in 0,4 mol L ⁻¹ KI-oplossing in water	80 mL
2.	0,100 mol L ⁻¹ HCl (aq)	50 mL
3.	0,50 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa (aq)	80 mL
4.	standaard 0,02xxx mol L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₃ (aq) oplossing (de precieze concentratie hoor je aan het begin van opdracht I)	200 mL
5.	Een oplossing van aceton in water (50% v/v) (dichtheid van zuiver aceton: 0,787 g mL ⁻¹ , molecuulmassa = 58,08 u)	50 mL
6.	stijfjel indicator	7 mL

Gebruik van de stopwatch**A = Keuzeknop (rechtsonder)****B = Start/Stop knop (rechtsboven)****C = Split/Reset knop (linksboven)**De keuzeknop is al ingesteld. **Raak knop A niet aan.**

1. Controleer of de display op 0.0000 staat. Vraag de zaalassistent, als dat niet zo is..
2. Start met knop **B**.
3. Stop met knop **B**.
4. Resetten met knop **C**.

Werkwijze**A. Bepaal de molariteit van de joodoplossing**

1. Pipetteer 5,00 mL jood(aq)oplossing in de schone 125 mL erlenmeyer.
2. Voeg met een maatcilinder 10 mL gedemineraliseerd water toe.
3. Titreer het jood met de standaard 0,02xxx mol L⁻¹ natriumthiosulfaatoplossing tot de oplossing een lichtgele kleur heeft.
4. Voeg 3 - 4 druppels stijfjelindicator toe en titreer verder tot de blauwe kleur verdwijnt.
5. Noteer het begin- en eindvolume van de thiosulfaatoplossing en het verbruikte volume op het antwoordblad.
6. Herhaal de titratie zo vaak als nodig (Stappen 1 tot 5)
7. Noteer het volume titreervloeistof nodig voor berekening op het antwoordblad.

8. Bereken de joodconcentratie.

B. Het kinetisch onderzoek van de zuur-gekataliseerde reactie tussen aceton en jood in een oplossing in water

1. Voorzie de erlenmeyers met stop van de etiketten: I, II, III en IV.
2. Voeg achtereenvolgens aan elke erlenmeyer de volgende volumes gedemineraliseerd water, $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ zoutzuur en 50% v/v aceton toe:
Zet op elke erlenmeyer onmiddellijk na toevoeging van de oplossingen een stop.

erlenmeyer nr.	Volume (mL)		
	water	0,100 M HCl	50% v/v aceton
I	5,00	5,00	5,00
II	0,0	5,00	5,00
III	0,0	5,00	10,00
IV	0,0	10,00	5,00

3. Meet 10 mL $0,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa}$ (aq) in de maatcilinder.
4. Zet de stopwatch op 0.0000.
5. Pipetteer **5,00 mL** joodoplossing in erlenmeyer I.
Start de stopwatch zodra **de eerste druppel joodoplossing is toegevoegd**.
6. Doe de stop op de erlenmeyer en zwenk voortdurend om.
7. Verwijder de stop juist voor 7,0 min, en giet precies op **7,0 min** onmiddellijk 10,0 mL natriumacetaatoplossing (uit stap 3) in het reactiemengsel. **Schud goed**
8. Titreer het overblijvende jood met standaard thiosulfaatoplossing.
9. Noteer het volume thiosulfaatoplossing.
10. Herhaal de stappen 3 tot en met 9 voor erlenmeyer II, III en IV maar voeg in stap 5 de volgende I_2 (aq) oplossingen toe aan elke erlenmeyer zoals aangegeven:

erlenmeyer II: 10,00 mL I_2 oplossing
erlenmeyer III: 5,00 mL I_2 oplossing
erlenmeyer IV: 5,00 mL I_2 oplossing

Berekeningen

- B-1. Bereken de beginconcentraties (mol L^{-1}) jood, aceton en HCl in de oplossingen in erlenmeyers I tot en met IV. Neem aan dat de volumes bij elkaar opgeteld mogen worden.
- B-2. Bereken de joodconcentraties in mol L^{-1} (M) in erlenmeyers I tot en met IV op 7,0 minuten.
- B-3. Bereken de beginsnelheid in erlenmeyers I tot en met IV in $\frac{\text{mol}}{\text{L s}}$.
- B-4. De snelheidsvergelijking heeft de vorm:

$$\text{snelheid} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x [\text{I}_2]^y [\text{H}^+]^z$$

Bereken de partiële orden x, y en z uit de beginsnelheden en de beginconcentraties aceton, jood en HCl. De waarden voor x, y en z moeten afgerond worden naar het dichtstbijzijnde gehele getal en ingevuld worden op het antwoordblad. Geef de uitdrukking voor de reactiesnelheid.

- B-5. Bereken de reactieconstante k , voor erlenmeyers I tot en met IV en vermeld de juiste eenheid.
- B-6. Noteer de gemiddelde waarde van de reactieconstante.

Scheiding en identificatie van een etherische olie uit een natuurlijke bron

In dit experiment voer je een stoomdestillatie uit en bepaal je de structuurformules van de belangrijkste etherische olie (**S**) uit een gegeven natuurlijke bron en een omzettingsproduct ervan (onbekende **Y**).

Om deze structuurformules te bepalen, moet je een organische kwalitatieve analyse uitvoeren ter identificatie van de functionele groepen in deze verbindingen. Maak hierbij gebruik van de reagentia op je labtafel. De bijbehorende NMR gegevens krijg je pas als deze test naar behoren is uitgevoerd.

Beschikbare Chemicaliën:

monster (1 g in een monsterpotje)
 onbekende **Y** (in een monsterpotje)
 watervrij Na₂SO₄ (in een plastic monsterpotje)
 dichloormethaan
 cerium(IV)ammoniumnitraat-oplossing
 2,4-dinitrofenylhydrazine (2,4-DNP)
 2% NH₃(aq)
 5% AgNO₃(aq)
 5% HCl(aq)
 5% NaOH(aq)
 5% NaHCO₃(aq)
 1% FeCl₃ in EtOH
 0,2% KMnO₄(aq) (wordt ontkleurd door gemakkelijk oxideerbare functionele groepen)
 aceton (om te wassen)

Benodigdheden

1.	Microschaal-doos	1 set
2.	25 mL rondbodempkolf,	1
3.	kookplaat-roerder/statief/klemmen	1 set
4.	zandbad	1
5.	250 mL bekersglas	1
6.	reageerbuis	16
7.	reageerbuisrek	1
8.	pasteurpipet	8
9.	rubberspeen	1
10.	microspatel	1
11.	rubber slangetjes (1 m)	2
12.	thermometer	2
13.	houten ring	2
14.	een pakje tissues	1
15.	een katoenen zakje/een stukje papier	1 set
16.	katoenen handschoenen	1 paar
17.	potje (voor teruggewonnen dichloormethaan)	1
18.	houten stokje	1
19.	ijs (in een emmer in elk lab)	

Werkwijze:

Apparatuur. Maak een destillatieopstelling (figuur I). Maak gebruik van een 25 mL rondbodem als destillatiekolf en een 10 mL rondbodem als opvangkolf. **Verhit het zandbad tot ongeveer 150 °C voordat je met de volgende stap begint.**

Vereenvoudigde stoomdestillatie: Meng 1 g fijngemaakt monster met 15 mL water in de 25 mL rondbodemkolf en laat het monster voorafgaand aan de destillatie ongeveer 10 minuten in het water staan. Vergeet er geen roermagneet bij te doen, zet het water in de koeler aan en de roermotor. Verwarm het mengsel (zorg ervoor dat de temperatuur van het zandbad niet onder 170°C komt). Zo krijg je een gestage destillatiesnelheid. Verzamel **minstens 5 mL** destillaat. Zet de kookplaat na de destillatie af. Haal de opstelling uit elkaar en was de koeler met aceton. **Zorg ervoor dat de condenser droog is voordat je aan de volgende stap begint.**

Vraag 1) Laat het destillaat aan de assistent zien en vraag om zijn/haar handtekening op je antwoordblad voor je tot de volgende stap overgaat.

Extractie van de etherische olie: Breng het destillaat over naar een 15 mL capped centrifugebuis met schroef dopje en voeg 1 mL dichloormethaan toe en extraheer het destillaat. Schroef het dopje stevig vast en schud hevig en koel de centrifugebuis in ijs. Laat de lagen ontmengen.

Breng met een pasteurpipet de dichloormethaan-laag over in een 10 mL reageerbuis. Herhaal deze extractie tweemaal met 1 mL verse dichloormethaan en voeg dit bij het eerste extract.

Drogen: Droog het dichloormethaanextract door toevoeging van watervrij Na_2SO_4 en roer af en toe gedurende 10 minuten.

Verdamping: Breng de organische laag met een schone, droge pasteurpipet met bovenin een propje watten over naar een droog 5 mL conisch monsterpotje. Voeg met dezelfde pipet ongeveer 1 mL verse dichloormethaan toe om Na_2SO_4 te wassen, breng deze wasvloeistof dan in hetzelfde potje over. Zorg ervoor dat er geen Na_2SO_4 in het potje komt. Gebruik de Hickman destillatie-opzet en een **droge** koeler (figuur 2) om het dichloormethaan uit de oplossing te destilleren totdat het volume tot 1 mL is teruggebracht. Breng het gedestilleerde dichloormethaan uit de Hickman destillatie-opzet met een pasteurpipet of een spuitje over naar een monsterpotje (voor teruggewonnen dichloormethaan) en bewaar het restant voor een analyse van de functionele groep.

Analyse van de functionele groep: Voer een analyse uit van de functionele groep van de restoplossing (1 mL) met geschikte reagentia op je labtafel. (Let op: dichloormethaan is niet mengbaar met water.)

Tollens reagens: Voeg 1 druppel 5% $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ aan een kleine reageerbuis toe en 1 druppel 5% $\text{NaOH}(\text{aq})$ tot een bruin neerslag ontstaat. Voeg 2% $\text{NH}_3(\text{aq})$ aan de reageerbuis toe totdat alle neerslag is opgelost. Deze oplossing is geschikt voor de test.

Vraag 2) Vul al je resultaten op het antwoordblad in geef aan of er wel of geen functionele groep/en aanwezig is/zijn.

Opheldering van de **structuurformule van de belangrijkste etherische olie (S)**: Reactie van **S** met CH_3I in aanwezigheid van K_2CO_3 geeft verbinding **X** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$). Oxidatie van **X** geeft als hoofdproduct onbekende **Y** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$) en CO_2 .

Vraag 3) Identificeer de functionele groepen van onbekende **Y** (geleverd in een konisch monsterpotje) met de reagentia op je labtafel en vul je resultaten op je antwoordblad in. Geef aan welke functionele groep/en aanwezig is/zijn.

Overhandig je kopie van het **antwoordblad DEEL I (kopie van de zaalassistent)** met je analyse van de functionele groep voorzien van je handtekening en vraag naar **^1H NMR spectra en antwoordblad DEEL II**. ^1H NMR spectra zullen alleen verstrekt worden als de analyse van de functionele groepen af is.

Vraag 4) Geef de structuurformules van de stof **S** die gedestilleerd is uit het monster. Geef op het antwoordblad elk proton in de structuurformule een label dat overeenstemt met een piek in de verstrekte ^1H NMR spectra aan.

Vraag 5) Geef de structuurformules van de stoffen **X** en **Y**. Geef in deze structuurformules de protonen weer met labels aan zoals bij vraag 4).

Naam:

Team Code: NL...

Practicum Opdracht 1

ANTWOORDBLAD

A. Stellen van de joodoplossing

Concentratie van de standaard $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing in de fles: $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

	Volume
Titratie Nummer	
hoeveelheid I_2 -oplossing (mL)	
Beginstand buret (mL)	
Eindstand buret (mL)	
Toegevoegd $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	

Het titratievolumen dat je gebruikt bij de berekening = mL

Berekening van de joodconcentratie

Molverhouding $\text{I}_2 : \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

Concentratie van I_2

$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Naam:

Team Code: NL...

Practicum Opdracht 1

B. Kinetisch onderzoek van de zuur-gekatalyseerde reactie tussen aceton en jood in een oplossing in water.

B-1. Berekening van de beginconcentraties ($\frac{\text{mol}}{\text{L}}$) in de verschillende erlenmeyers

	Concentratie in Erlenmeyer nr.			
	I	II	III	IV
[I ₂], $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$				
[aceton], $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$				
[HCl], $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$				

B-2. Berekeningen voor de concentratie ($\frac{\text{mol}}{\text{L}}$) van het overblijvende jood in Erlenmeyers I tot IV na 7,0 minuten.

	Volume in Erlenmeyer nr.			
	I	II	III	IV
Beginstand buret (mL)				
Eindstand buret (mL)				
Hoeveelheid Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)				

Overblijvende [I ₂] ($\frac{\text{mol}}{\text{L}}$) na 7,0 minuten				
--	--	--	--	--

B-3. Berekening van de beginsnelheid voor het wegereageren van I₂ voor Erlenmeyers I tot IV
 in $\frac{\text{mol}}{\text{L s}}$

$$\text{Beginsnelheid voor het wegereageren van I}_2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L s}} \right) = - \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

Erlenmeyer nr.	I	II	III	IV
Berekening van de snelheid				

Naam:

Team Code: NL...

Practicum Opdracht 1

Beginsnelheid =				

B-4. Berekening van de reactieordes x, y en z

$$\text{snelheid} = - \frac{d[I_2]}{dt} = k[CH_3COCH_3]^x [I_2]^y [H^+]^z$$

Berekening voor x	Berekening voor y	Berekening voor z
x = (geheel getal)	y = (geheel getal)	z = (geheel getal)

Schrijf de snelheidsvergelijking met de juiste exponenten:

Snelheid =

B-5. Berekening van de reactieconstante k voor Erlenmeyer I tot en met IV met de juiste eenheden.

Erlenmeyer nr.	I	II	III	IV
Berekening				
Reactieconstante k =				

Naam:

Team Code: NL...

Practicum Opdracht 1

Eenheid				
---------	--	--	--	--

B-6. Gemiddelde waarde van $k =$

Naam:

Team Code: NL...

Practicum Opdracht II

Je kunt extra chemicaliën vragen als die op zijn. Als je iets breekt moet je dat direct melden. Je krijgt dan nieuw glaswerk. Elk verzoek om aanvulling van chemicaliën of glaswerk levert één punt aftrek op.

No.	Punten afgetrokk en	Opmerking	Handtekening student

Naam:

..... Teamcode: NL...

Practicumopdracht II

ANTWOORDBLAD:

**Kopie van de
leerling**

DEEL I

V.1) Laat het destillaat (≥ 5 mL) aan je begeleider zien en vraag om zijn/haar handtekening.

Handtekening

zaalassistent:

V.2) Analyse van de karakteristieke groepen van de gedestilleerde etherische olie (S):

Zet hieronder een vinkje (\surd) bij positieve of negatieve test en bij de groepen die volgens jou aanwezig dan wel niet aanwezig zijn.

Reagentia	Positief	Negatief
0,2% KMnO_4		
1% FeCl_3		
2,4-DNP		
cerium(IV)ammonium nitraat		
tollens reagens		

Karakteristieke groepen die aanwezig zijn in S	aanwezig	Niet aanwezig
-C=C-		
-OH (alcohol)		
-OH (fenol)		
-CHO		
-CO-		
-COOH		

V.3) Analyse van de karakteristieke groepen van de onbekende stof Y:

Zet hieronder een vinkje (\surd) bij positieve of negatieve test en bij de groepen die volgens jou aanwezig dan wel niet aanwezig zijn.

Reagentia	Positief	Negatief
5% HCl		
5% NaOH		
5% NaHCO_3		
0,2% KMnO_4		
1% FeCl_3		

Naam:

..... Teamcode: NL...

Practicumopdracht II

2,4-DNP		
cerium(IV)ammonium nitraat		
tollens reagens		

Karakteristieke groepen aanwezig in S	Aanwezig	Niet aanwezig
-C=C-		
-OH (alcohol)		
-OH (fenol)		
-CHO		
-CO-		
-COOH		

Handtekening van de student :

ANTWOORDBLAD:

Kopie zaalassistent

DEEL I

V.1) Laat het destillaat (≥ 5 mL) aan je begeleider zien en vraag om zijn/haar handtekening.

Handtekening

zaalassistent:

V.2) Analyse van de karakteristieke groepen van de gedestilleerde etherische olie (S):

Zet hieronder een vinkje (\checkmark) bij positieve of negatieve test en bij de groepen die volgens jou aanwezig dan wel niet aanwezig zijn.

Reagentia	Positief	Negatief
0,2% KMnO_4		
1% FeCl_3		
2,4-DNP		
cerium(IV)ammonium nitraat		
tollens reagens		

Karakteristieke groepen die aanwezig zijn in S	Aanwezig	Niet aanwezig
-C=C-		

Naam: Teamcode: NL...
-------	-----------------------

Practicumopdracht II

-OH (alcohol)		
-OH (fenol)		
-CHO		
-CO-		
-COOH		

V.3) Analyse van de karakteristieke groepen van de onbekende stof Y:

Zet hieronder een vinkje (✓) bij positieve of negatieve test en bij de groepen die volgens jou aanwezig dan wel niet aanwezig zijn.

Reagentia	Positief	Negatief
5% HCl		
5% NaOH		
5% NaHCO ₃		
0,2% KMnO ₄		
1% FeCl ₃		
2,4-DNP		
cerium(IV)ammonium nitraat		
tollens reagens		

Karakteristieke groepen aanwezig in S	Aanwezig	Niet aanwezig
-C=C-		
-OH (alcohol)		
-OH (fenol)		
-CHO		
-CO-		
-COOH		

Handtekening Student:

DEEL II

V. 4) De structuurformule:

De structuurformule van de ethersiche olie (S) is:

Naam:

..... Teamcode: NL...

Practicumopdracht II

Analyse van de pieken van het NMR-spectrum van de etherische olie (S):

(Zie het nummer van de piek in het ^1H NMR spectrum.) Vul de kolom multiplicititeit in, en voer de opdracht in de laatste kolom uit.

Piek nr.	Chemische shift (δ , ppm)	Aantal proton(en)	Multiplicititeit *	^1H NMR analyse
1	3.31	2H		
2	3.84	3H		
3	5.0-5.1	2H		
4	5.6	1H		
5	5.9-6.0	1H		
6	6.7	2H		<u>Teken de structuurformule van de etherische olie (S), en zet bij elk proton bij welk pieknummer hij hoort.</u>
7	6.87	1H		

* Multiplicititeit:

- s = singlet
- d = doublet
- t = triplet
- q = quadruplet
- m = multiplet

Naam:

..... Teamcode: NL...

Practicumopdracht II

V.5) De structuurformule van stof X en stof Y:

stof X

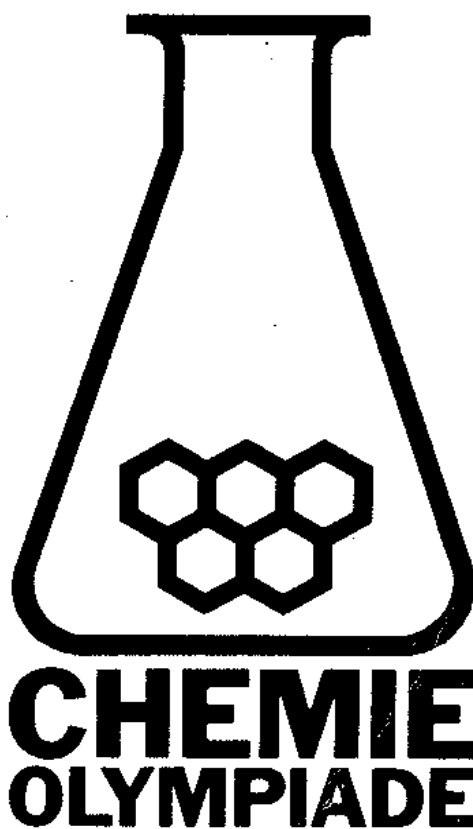
Onbekende stof Y

Analyse van de pieken van het NMR-spectrum van de onbekende stof Y:

(Zie het nummer van de piek in het ^1H NMR spectrum, een zuur proton zie je niet in het NMR-spectrum.) Vul de kolom multiplicititeit in, en voer de opdracht in de laatste kolom uit.

Piek Nr.	Chemische shift (δ , ppm)	Aantal proton(en)	Multipliciteit	^1H NMR analyse
1	3.59	2H		<u>Teken de structuurformule van de onbekende stof Y en zet bij elk proton bij welk pieknummer het hoort.</u>
2	3.86	3H		
3	3.88	3H		
4	6.81	3H		

31st Internationale Chemie Olympiade



Practicumtoets Scoringsvoorschrift

Bangkok, Thailand, 6 juli 1999

Practicumopdracht I
ANTWOORDBLAD

A. Stellen van de joodoplossing

Concentratie van de standaard Na ₂ S ₂ O ₃ –oplossing in de fles: 0.01970 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
--

Titratie Nummer	Volume		
	1	2	3
hoeveelheid I ₂ –oplossing (mL)	5.00	5.00	5.00
Beginstand buret (mL)	0.00	0.00	0.00
Eindstand buret (mL)	10.00	10.05	9.95
Toegevoegd Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	10.15	10.10	10.05

Het titratievolume dat je gebruikt bij de berekening = 10.10 mL

Berekening van de joodconcentratie

Molverhouding I ₂ : S ₂ O ₃ ²⁻ =	1 : 2
$\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	
$[\text{I}_2] \cdot V_{\text{I}_2} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$	
$[\text{I}_2] = \frac{0.01970 \times 10.10}{2 \times 5.00} = 0.0199 \text{ M}$	

1 punt voor correcte molverhouding.
max 2 punten voor correcte berekening.
1 punt voor minder dan 2 of meer dan 3 significante cijfers.

Concentratie van I ₂	0.0199	$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
---------------------------------	---	-------------------------------

Nauwkeurigheid (max 7 punten)-herberekend volgens de gegevens van de student 7 punten

Glijdende schaal 7 punten voor 0 to 0.5 % afwijking.
0 punten voor meer dan 3.0 % afwijking .

Naam	Teamcode: NL...
------	-----------------

Practicumopdracht I

C. Kinetisch onderzoek van de zuur-gekatalyseerde reactie tussen aceton en jood in een oplossing in water.

B-1. Berekening van de beginconcentraties $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$ in de verschillende erlenmeyers

	Concentratie in Erlenmeyer nr.			
	I	II	III	IV
$[\text{I}_2], \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0.00498	0.00998	0.00498	0.00498
$[\text{aceton}], \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	1.69	1.69	3.39	1.69
$[\text{HCl}], \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0.0250	0.0250	0.0250	0.0500

0.25 punt voor elke correcte concentratie van I_2 en HCl.

0.5 punt voor elke correcte concentratie van aceton.

B-2 Berekeningen voor de concentratie $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$ van het overblijvende jood in Erlenmeyers I tot IV na 7,0 minuten.

	Volume in Erlenmeyer nr.			
	I	II	III	IV
Beginstand buret (mL)	0.00	0.00	0.00	0.00
Eindstand buret (mL)	8.35	18.55	6.75	6.85
Hoeveelheid $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	8.35	18.55	6.75	6.85

Overblijvende $[\text{I}_2]$ $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$ na 7,0 min.	0.00412	0.00914	0.00332	0.00338
---	---------	---------	---------	---------

0.5 punt voor elke correcte berekening van resterend jood.

B-3. Berekening van de beginsnelheid voor het wegereageren van I_2 voor Erlenmeyers I tot IV in
 $\frac{\text{mol}}{\text{L s}}$

$$\text{Beginsnelheid voor het wegereageren van } \text{I}_2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L s}}\right) = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

Erlenmeyer nr.	I	II	III	IV
Berekening van de snelheid	$\frac{0.00498-0.00412}{7 \times 60}$	$\frac{0.00997-0.00914}{7 \times 60}$	$\frac{0.00498-0.00333}{7 \times 60}$	$\frac{0.00498-0.00338}{7 \times 60}$
Beginsnelheid =	2.05×10^6	1.98×10^6	3.95×10^6	3.811×10^6

4 punten voor correcte berekening.

Naam	Teamcode: NL...
------	-----------------

Practicumopdracht I

B-4. Berekening van de reactieordes x, y en z

$$\text{snelheid} = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[CH_3COCH_3]^x [I_2]^y [H^+]^z$$

Berekening voor x	Berekening voor y	Berekening voor z
$\frac{\text{snelheid (III)}}{\text{snelheid (I)}} = \frac{3,95 \cdot 10^{-6}}{2,05 \cdot 10^{-6}}$ $2^x = 1,93$ $x = 0,95$	$\frac{\text{snelheid (II)}}{\text{snelheid (I)}} = \frac{1,98 \cdot 10^{-6}}{2,05 \cdot 10^{-6}}$ $2^y = 0,965$ $y = -0,051$	$\frac{\text{snelheid (III)}}{\text{snelheid (I)}} = \frac{3,95 \cdot 10^{-6}}{2,05 \cdot 10^{-6}}$ $2^x = 1,93$ $x = 0,95$
x = 1 (geheel getal)	y = 0 (geheel getal)	z = 1 (geheel getal)

max 1 punt voor elke juiste berekening

Schrijf de snelheidsvergelijking met de juiste exponenten:

Snelheid = k[CH₃COCH₃][H⁺]

2 punten

B-5. Berekening van de reactieconstante k voor Erlenmeyer I tot en met IV met de juiste eenheden.

Erlenmeyer nr.	I	II	III	IV
<u>Berekening</u>	$\frac{2,05 \times 10^{-6}}{(1,69)(0,0250)}$	$\frac{1,98 \times 10^{-6}}{(1,69)(0,0250)}$	$\frac{3,95 \times 10^{-6}}{(3,39)(0,0250)}$	$\frac{3,81 \times 10^{-6}}{(1,69)(0,0500)}$
Reactieconstante k =	$4,85 \times 10^{-5}$	$4,68 \times 10^{-5}$	$4,66 \times 10^{-5}$	$4,51 \times 10^{-5}$
Eenheid	$M^{-1} s^{-1}$	$M^{-1} s^{-1}$	$M^{-1} s^{-1}$	$M^{-1} s^{-1}$

Max 0.5 punt voor elke correcte berekening.

1 punt voor correcte eenheid.

B-6. Gemiddelde waarde van k = 4.68 x 10⁻⁵

22 punten

Nauwkeurigheid: (max 22 punten)-herberekend met de gegevens van de student.

Glijdende schaal 22 punten voor 0 tot 6% afwijking .

0 punten voor meer dan 18% afwijking .

Naam

Teamcode: NL...

Practicumopdracht II

Je kunt extra chemicaliën vragen als die op zijn. Als je iets breekt moet je dat direct melden. Je krijgt dan nieuw glaswerk. Elk verzoek om aanvulling van chemicaliën of glaswerk levert één punt aftrek op.

28.6 punten

No.	Punten afgetrokken	Opmerking	Handtekening student

ANTWOORDBLAD:

Kopie van de leerling

DEEL I

V.1) Laat het destillaat (≥ 5 mL) aan je begeleider zien en vraag om zijn/haar handtekening.

Handtekening zaalassistent:.....

(0 of 5 punten)

V.2) Analyse van de karakteristieke groepen van de gedestilleerde etherische olie (S): **(5.5)**

Zet hieronder een vinkje (\checkmark) bij positieve of negatieve test en bij de groepen die volgens jou aanwezig dan wel niet aanwezig zijn.

Reagentia	Positief	Negatief
0,2% KMnO_4	\checkmark	
1% FeCl_3	\checkmark	
2,4-DNP		\checkmark
cerium(IV)ammonium nitraat	\checkmark	
Tollens reagens		\checkmark

2.5 punt
0.5 voor elk correct resultaat

Karakteristieke groepen die aanwezig zijn in S	aanwezig	Niet aanwezig
-C=C-	\checkmark	
-OH (alcohol)		\checkmark
-OH (fenol)	\checkmark	

Naam

Teamcode: NL...

Practicumopdracht II

-CHO		√
-CO-		√
-COOH		√

3 punten
0.5 voor elk correct resultaat

V.3) Analyse van de karakteristieke groepen van de onbekende stof Y: (7)

Zet hieronder een vinkje (√) bij positieve of negatieve test en bij de groepen die volgens jou aanwezig dan wel niet aanwezig zijn.

Reagentia	Positief	Negatief
5% HCl		√
5% NaOH	√	
5% NaHCO ₃	√	
0,2% KMnO ₄		√
1% FeCl ₃		√
2,4-DNP		√
cerium(IV)ammonium nitraat		√
tollens reagens		√

4 punten
0.5 voor elk correct resultaat

Karakteristieke groepen aanwezig in S	Aanwezig	Niet aanwezig
-C=C-		√
-OH (alcohol)		√
-OH (fenol)		√
-CHO		√
-CO-	√	
-COOH		
-COOH		

3 punten
0.5 voor elk correct resultaat

Handtekening van de student :

Naam

Teamcode: NL...

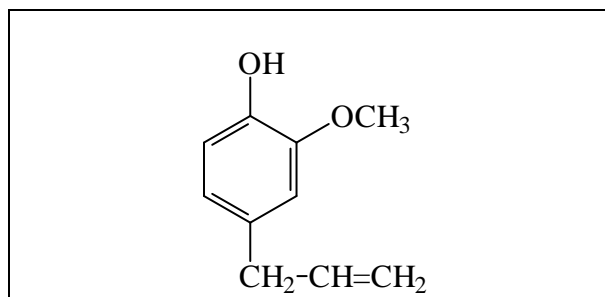
Practicumopdracht II

DEEL II

V. 4) De structuurformule:

(6)

De structuurformule van de ethersiche olie (S) is:



2 punten

0.5 punt voor OH, 0.5 punt voor OCH₃, 0.5 punt voor CH₂CH=CH₂,
0.5 punt voor 1, 2, 4-trigesubstitueerd benzeen

Analyse van de pieken van het NMR-spectrum van de etherische olie (S):

(Zie het nummer van de piek in het ¹H NMR spectrum.) Vul de kolom multipliciteit in, en voer de opdracht in de laatste kolom uit.

Piek nr.	Chemische shift (δ, ppm)	Aantal proton(en)	Multipliciteit *	¹ H NMR analyse
1	3.31	2H	d (0.25 punt)	
2	3.84	3H	s (0.25 punt)	
3	5.0-5.1	2H	m (0.25 punt)	
4	5.6	1H	s (0.25 punt)	
5	5.9-6.0	1H	m (0.25 punt)	
6	6.7	2H	s (0.25 punt) d of m (0.5 punt)	
7	6.87	1H	d (0.25 punt)	
				<p><u>Teken de structuurformule van de etherische olie (S), en zet bij elk proton bij welk pieknummer hij hoort.</u></p>

4 punten

2 punten voor toewijzing multipliciteit
2 punten voor toewijzing chemische verschuiving
(0.25 punt voor elke prototoewijzing)

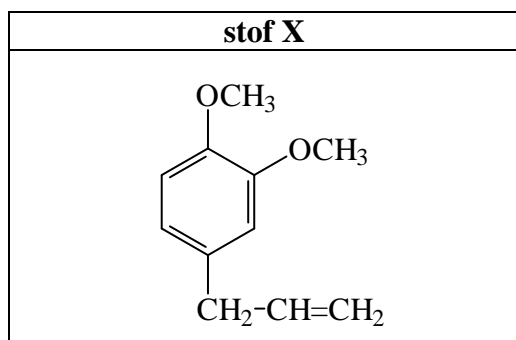
Practicumopdracht II

* Multipliciteit:

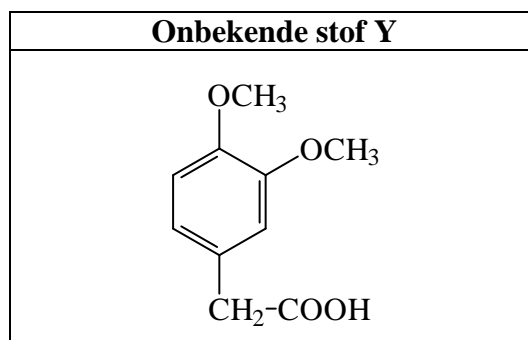
s	=	singlet
d	=	doublet
t	=	triplet
q	=	quadruplet
m	=	multiplet

V.5) De structuurformule van stof X en stof Y:

(5)



1 punt

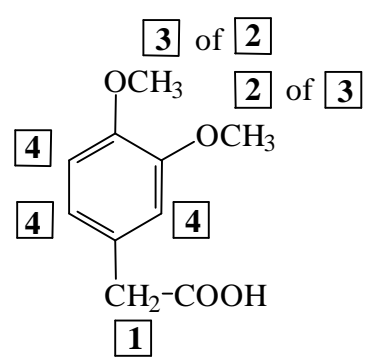
0.5 punt voor 2(OCH₃)0.5 punt voor CH₂CH=CH₂

1 punt

0.5 punt voor 2(OCH₃)0.5 punt voor CH₂COOH

Analyse van de pieken van het NMR-spectrum van de onbekende stof Y:

(Zie het nummer van de piek in het ¹H NMR spectrum, een zuur proton zie je niet in het NMR-spectrum.) Vul de kolom multipliciteit in, en voer de opdracht in de laatste kolom uit.

Piek Nr.	Chemische shift (δ, ppm)	Aantal proton(en)	Multipliciteit	¹ H NMR analyse
1	3.59	2H	s (0.25 punt)	 <p>Teken de structuurformule van de onbekende stof Y en zet bij elk proton bij welk pieknummer het hoort.</p>
2	3.86	3H	s (0.25 punt)	
3	3.88	3H	s (0.25 punt)	
4	6.81	3H	s (0.25 punt) d (0.5 punt) m (0.75 punt)	

3 punten

1,5 punt voor toewijzing multipliciteit

1,5 punt voor toewijzing chemische verschuiving

(0.25 punt voor elke protontoewijzing)