

**Face your challenge,
Be smart**



THEORIETOETS

**20 JULI 2013
MOSKOU, RUSLAND**

Algemene instructies

- Schrijf je naam en studentcode op elke bladzijde.
- Je krijgt 15 minuten leestijd voor de gehele toets. Daarna heb je nog 5 uur om deze toets te maken. Je moet **stoppen** als het **STOP**signaal is gegeven.
- Alle resultaten moeten worden geschreven binnen de daarvoor bestemde kaders. Alles wat daarbuiten wordt geschreven wordt niet beoordeeld en je krijgt er ook geen punten voor. Schrijf, als dat nodig is, de relevante berekeningen ook in daarvoor bestemde kaders. Je krijgt alleen het volledig aantal punten voor een juist antwoord wanneer ook de uitwerking is gegeven.
- Gebruik alleen de verstrekte pen en rekenmachine.
- Gebruik de achterkant van de bladen als je eventueel kladpapier nodig hebt. Dit wordt verder NIET nagekeken/beoordeeld.
- Deze toets bestaat uit **8** opgaven en beslaat **42** bladzijden inclusief voorblad en periodiek systeem.
- Een officiële Engelstalige versie is, alleen ter verduidelijking, bij de surveillant(e) op verzoek ter inzage te krijgen.
- Als je naar het toilet wilt, dan moet je je hand opsteken. De zaalassistent zal je dan naar het toilet begeleiden.
- **Direct na het STOPsignaal** of als je de toets af hebt, doe je papieren in de envelop die je is verstrekt. Plak die envelop niet dicht. Verlaat je plek niet zonder toestemming van de zaalassistent.

Fysische constanten, eenheden, formules en vergelijkingen

Constante van Avogadro	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universele gas constante	$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Lichtsnelheid	$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante van Planck	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Constante van Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Versnelling van de zwaartekracht	$g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$
Standaarddruk	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mm Hg}$
Atmosferische druk	$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg}$
Nulpunt van de celsiuschaal	273,15 K

1 nanometer (nm) = 10^{-9} m

1 Da = 1 atomaire massaeneheid

1 electron volt (eV) = $1,6022 \cdot 10^{-19}$ J = 96485 J mol^{-1}

Energie van een lichtkwantum met golflengte λ	$E = hc / \lambda$
Energie van één mol fotonen	$E_m = hcN_A / \lambda$
Gibbsenergie	$G = H - TS$
Verband tussen de evenwichtsconstante en de verandering in gibbsenergie	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Verband tussen de standaard gibbsenergie en de standaard elektrodepotentiaal	$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$
De vergelijking van Clapeyron voor faseovergangen	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$
De geïntegreerde vergelijking van Clausius-Clapeyron voor faseovergangen	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
De gibbsenergie als functie van de concentratie of van de druk	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}}$, $a = c / (1 \text{ mol L}^{-1})$ voor stoffen in oplossing, $a = p / (1 \text{ bar})$ voor gassen
Volume van een bol met straal R	$V = \frac{4}{3} \pi R^3$
Oppervlakte van een bol met straal R	$S = 4\pi R^2$
Hydrostatische druk	$p = \rho gh$

Opgave 1. De ‘Clathrate gun’ (8 punten)

Vraag	1	2	3	4	5	6	Totaal
Punten	2	1	3	5	6	2	19

The only gun that is able to kill all living people in one shot

Op de oceaانبodem bevinden zich immense voorraden van methaan in de vorm van clathraatverbindingen, die ‘methaanhydraten’ genoemd worden. Deze voorraden zouden gebruikt kunnen worden als een nieuwe energiebron of als grondstof voor de synthese van organische verbindingen. Maar wetenschappelijke onderzoekers zijn ernstig bezorgd over de mogelijkheid dat de methaanhydraten spontaan kunnen ontleden als gevolg van een verhoogde temperatuur van het oceaanwater. Bovendien wordt aangenomen dat het vrijkomen van een voldoende grote hoeveelheid methaangas in de atmosfeer zal leiden tot een versnelde opwarming van de oceanen door het broeikaseffect. Dit zou dan op zijn beurt een versnelde ontleding van clathraten veroorzaken. Ook zouden alle levende wezens op aarde kunnen uitsterven door een explosie van het methaan/lucht gasmengsel of door de verandering van de samenstelling van de atmosfeer. Dit apocalyptische scenario kreeg de naam ‘clathrate gun’.



Als 1,00 g methaanhydraat met een bepaalde samenstelling bij 25 °C en atmosferische druk (101,3 kPa) ontleeft, komt 205 mL methaan vrij.

1. Bereken de waarde van n (niet noodzakelijk een geheel getal) in de formule van methaanhydraat: $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Berekening:

Het aantal mol vrijgekomen methaan is:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \text{ (Pa)} \times 205 \text{ (mL)} \times 10^{-6} \text{ (m}^3 \text{ mL}^{-1})}{8,314 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 298,15 \text{ (K)}} = 8,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dan was het aantal mol water in het hydraat:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,00 \text{ (g)} - 8,38 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)} \times 16,04 \text{ (g mol}^{-1})}{18,02 \text{ (g mol}^{-1})} = 4,89 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Dus de verhouding tussen het aantal mol water en het aantal mol methaan in het hydraat was:

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_4}} = \frac{4,80 \cdot 10^{-2}}{8,38 \cdot 10^{-3}} = 5,73.$$

Dus was de samenstelling van het hydraat $\text{CH}_4 \cdot 5,73\text{H}_2\text{O}$.

Of:

Het aantal mol vrijgekomen methaan is:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \text{ (Pa)} \times 205 \text{ (mL)} \times 10^{-6} \text{ (m}^3 \text{ mL}^{-1})}{8,314 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 298,15 \text{ (K)}} = 8,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dit is gelijk aan het aantal mol hydraat dat ontleedt:

$$n_{\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,00 \text{ (g)}}{(16,04 + n \cdot 18,02) \text{ (g mol}^{-1})}$$

Oplossen van n uit $\frac{1,00}{(16,04 + n \cdot 18,02)} = 8,38 \cdot 10^{-3}$ levert $n = 5,73$.

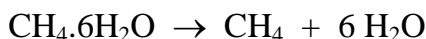
Dus was de samenstelling van het hydraat $\text{CH}_4 \cdot 5,73\text{H}_2\text{O}$.

Antwoord: $n = 5,73$

2p

In werkelijkheid heeft methaanhyaat een niet-stoichiometrische samenstelling die weinig verschilt van de formule $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bij atmosferische druk ontleedt methaanhyaat bij $-81 \text{ }^\circ\text{C}$. Bij hogere druk (zoals bv. heerst op de oceaانبodem) is methaanhyaat stabiel bij hogere temperaturen. Bij de ontleding van methaanhyaat ontstaat methaangas samen met ofwel ijs ofwel vloeibaar water, afhankelijk van de temperatuur.

2. Schrijf de vergelijking op van de ontleding van 1 mol $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ waarbij ijs, $\text{H}_2\text{O(s)}$ gevormd wordt.



1p

De reactie-enthalpie van deze ontleding bedraagt $17,47 \text{ kJ mol}^{-1}$. Neem aan dat:

- (1) de reactie-enthalpie niet verandert met de temperatuur of de druk;
 - (2) de volumeverandering bij de ontleding van het hydraat gelijk is aan het volume van het vrijgekomen methaangas;
 - (3) methaan zich gedraagt als een ideaal gas.
3. Bij welke externe druk treedt ontleding van methaanhyaat tot methaan en ijs op als de temperatuur $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ is?

Berekening:

Beschouw de ontleding van methaanhyaat als een fase-overgang, waarvoor de Clapeyron-

Clausius vergelijking geldt: $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$.

Invullen van $p_1 = 1 \text{ atm}$, $T_1 = 192,15 \text{ K}$ en $T_2 = 268,15 \text{ K}$ levert $p_2 = 22 \text{ atm}$ of $2,2 \text{ MPa}$.

Antwoord: $p = 2,2 \text{ MPa}$

3p

4. In deze volgende vraag moet je de minimale diepte in zuiver vloeibaar water berekenen waarbij methaanhydraten nog stabiel kunnen zijn. Om deze vraag te beantwoorden moet je eerst een correcte keuze maken van de minimale temperatuur waarbij methaanhydraat in evenwicht kan zijn met zuiver vloeibaar water.
Kies de juiste waarde:

272,9 K 273,15 K 273,4 K

2p

Bij de minimale diepte waarbij methaanhydraten stabiel zijn, is de ontledingsdruk van methaanhydraat gelijk aan de som van de atmosferische druk en de druk van de waterkolom. De temperatuur moet zo laag mogelijk zijn, maar kan niet lager zijn dan het smeltpunt van ijs bij de desbetreffende druk. Dus moeten temperatuur en druk corresponderen met het punt waarbij zowel water, ijs, methaanhydraat en gasvormig methaan kunnen bestaan. Omdat het smeltpunt van ijs daalt met stijgende druk, moet de temperatuur lager zijn dan 273,15 K. Dus is 272,9 K het juiste antwoord.

Berekening:

We gebruiken weer de Clapeyron-Clausius vergelijking: $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$.

Invullen van $p_1 = 1 \text{ atm}$, $T_1 = 192,15 \text{ K}$ en $T_2 = 272,9 \text{ K}$ levert $p_2 = 25,4 \text{ atm}$ of $2,58 \text{ MPa}$.

De hoogte, h , van de waterkolom wordt berekend met de formule voor de hydrostatische druk: $p = \rho gh$, waarin

$$p = 2,58 \cdot 10^6 - p_{\text{atm}} = 2,58 \cdot 10^6 - 1,01 \cdot 10^5 = 2,48 \cdot 10^6 \text{ Pa,}$$

$$g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$$

en ρ is de dichtheid van water: ongeveer 10^3 kg m^{-3} ,

$$\text{dus: } h = \frac{2,48 \cdot 10^6}{9,8 \times 10^3} = 2,53 \cdot 10^2 \text{ m.}$$

Antwoord: $h = 253 \text{ m}$

3p

juiste druk: 1p

correcte formule voor h : 1p

juiste antwoord: 1p

Grote voorraden methaanhyaat bevinden zich op de bodem van het Baikalmeer, het grootste zoetwatermeer in Rusland en de hele wereld. Zij werden in juli 2009 ontdekt en op 1400 m diepte bemonsterd door de bemanning van de wetenschappelijke duikboot «Mir-2». Tijdens het opstijgen begonnen de methaanhyaatmonsters te ontleden op een diepte van 372 m.

5. Bereken de temperatuur in het Baikalmeer op een diepte van 372 m. De smeltenthalpie van ijs is $6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Berekening:

We gebruiken weer de Clapeyron-Clausius vergelijking: $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, nu om de temperatuur T_2 uit te rekenen, als T_1 en p_1 de waarden hebben waarbij methaanhyaat, methaan en water bestaan (zie vorige vraag): $T_1 = 272,9 \text{ K}$ en $p_1 = 2,58 \cdot 10^6 \text{ Pa}$.

Op 372 m diepte is de druk gelijk aan de druk van de waterkolom plus de atmosferische druk: $p_2 = \rho gh + 1,01 \cdot 10^5 = 10^3 \times 9,8 \cdot 372 + 1,01 \cdot 10^5 = 3,75 \cdot 10^6 \text{ Pa}$.

ΔH is de reactie-enthalpie voor de reactie $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 6 \text{H}_2\text{O(l)}$ en die is gelijk aan $17,47 + 6 \times 6,01 = 53,53 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dus: $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{272,9} - \frac{8,3145}{53,53 \cdot 10^3} \ln \frac{3,75 \cdot 10^6}{2,58 \cdot 10^6}$ en dit levert $T_2 = 277,3 \text{ K}$ of ongeveer $4 \text{ }^\circ\text{C}$ (hetgeen in overeenstemming is met de gemeten temperatuur in het Baikalmeer op die diepte).

Antwoord: $T = 277,3 \text{ K}$ of $4 \text{ }^\circ\text{C}$

6p
berekening van de ΔH : 2p
juiste uitgangspunt gekozen voor T_1 en p_1 : 2p
berekening p_2 en T_2 : 2p

Op aarde is een totale massa van $5 \cdot 10^{11}$ ton methaan gebonden in methaanhyaat.

6. Met hoeveel graden zou de atmosfeer van de aarde opwarmen als deze hoeveelheid methaan zou opbranden door reactie met zuurstof in de atmosfeer? De reactie-enthalpie van de verbranding van methaan is -889 kJ mol^{-1} , de totale warmtecapaciteit van de atmosfeer van de aarde is ongeveer $4 \cdot 10^{21} \text{ J K}^{-1}$.

Berekening:

De hoeveelheid warmte die vrijkomt bij de verbranding van $5 \cdot 10^{11}$ ton methaan is:

$$\frac{5 \cdot 10^{11} (\text{ton}) \times 10^6 (\text{g ton}^{-1})}{16,04 (\text{g mol}^{-1})} \times 889 \times 10^3 (\text{J mol}^{-1}) = 2,77 \cdot 10^{22} \text{ J}.$$

De temperatuurstijging is dan $\frac{2,77 \cdot 10^{22} (\text{J})}{4 \cdot 10^{21} (\text{J K}^{-1})} = 7 \text{ K}$.

Antwoord: $\Delta T = 7 \text{ K}$

2p

Opgave 2. Het ontrafelen van fotosynthese – de Hill reactie (7 punten).

Vraag	1	2	3			4		5	6	Totaal
			a	b	c	a	b			
Punten	1	2	2	2	3.5	1	2	3	2.5	19

In de geschiedenis van het fotosynthese-onderzoek werd een aantal experimenten uitgevoerd die een cruciale bijdrage leverden aan een beter inzicht in de aard van dit complex proces. Eén van deze experimenten werd rond 1935 gedaan door de Engelse biochemicus Robert Hill. In deze opgave worden sommige van zijn resultaten behandeld, samen met gegevens van meer recente experimenten.

- In planten wordt onder belichting koolstofdioxide omgezet tot koolhydraten (hier voorgesteld als $\{CH_2O\}$) en wordt zuurstof gevormd. Schrijf de reactievergelijking op van de fotosynthese in planten.

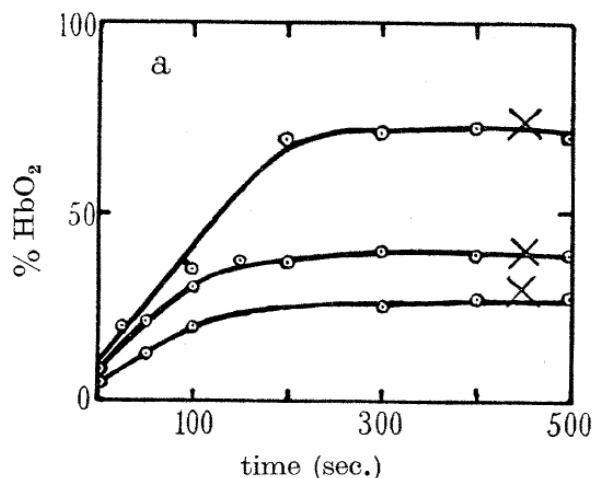


De fotosynthese vindt hoofdzakelijk plaats in chloroplasten. Deze organellen komen voor in plantencellen die de lichtabsorberende stof chlorofyl bevatten. Hill isoleerde chloroplasten uit cellen door bladeren van planten fijn te malen in oplossingen van sucrose. Deze ‘celvrije’ chloroplasten produceerden geen zuurstof onder belichting, zelfs niet in de aanwezigheid van CO_2 . Maar wanneer, onder belichting, kaliumferrioxalaat $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$, samen met een overmaat van kaliumoxalaat, toegevoegd werd aan een suspensie van chloroplasten, nam Hill een ontwikkeling van zuurstofgas waar, zelfs in afwezigheid van CO_2 .

- Hills experiment maakte het mogelijk om de oorsprong te bepalen van het zuurstofgas dat ontstaat tijdens de fotosynthese. Schrijf de formule op van de oxidator en de formule van de reductor in de fotosynthese, enerzijds in natuurlijke plantencellen en anderzijds in de celvrije chloroplasten (de Hill reactie).

Natuurlijke fotosynthese		Hill reactie	
Oxidator	Reductor	Oxidator	Reductor
CO_2	H_2O	$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$	H_2O
			2p per juist antwoord 0,5p

Hill deed een meting van de hoeveelheid gevormd zuurstofgas door gebruik te maken van hemoglobine uit spieren (Hill gebruikte hiervoor de afkorting Hb). Dit Hb bindt moleculair zuurstof in de molverhouding 1 : 1 onder vorming van HbO₂. De startconcentratie van Hb was 0,6·10⁻⁴ M. Kinetische curven die overeenkomen met verschillende ferrioxalaatconcentraties worden getoond in de onderstaande figuur (de bovenste curve komt overeen met 2,0·10⁻⁴ M).



De procentuele verhouding van hemoglobine, gebonden als HbO₂, tot de starthoeveelheid Hb als een functie van de tijd.

Kruisjes geven het moment aan dat de reactie werd gestopt.

(Figuur 2a uit de originele publicatie van Hill: *R. Hill. Oxygen produced by isolated chloroplasts. – Proc. R. Soc. B, 1939, v. 127, pp. 192-210*)

3. a. Maak met behulp van de figuur een schatting van de molverhouding Fe : O₂ op het moment dat de reactie werd gestopt. Je hoeft geen rekening te houden met ijzer dat gebonden is in Hb. Geef hierbij ook een berekening.
- b. Schrijf de vergelijking op van de Hill reactie. Neem aan dat de reactie verloopt met een hoge opbrengst.
- c. Bereken de Gibbs energie van de Hill reactie bij $T = 298$ K. Ga ervan uit dat de partiële druk van zuurstof gelijk is aan 1 mm Hg, de pH gelijk is aan 8 en de andere deeltjes aanwezig zijn in standaardconcentraties. Maak gebruik van standaardelektrodepotentialen uit de onderstaande tabel.

Is dit een spontane reactie onder de gegeven omstandigheden ?

Halfreactie	E° (V)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$CO_2 + 4H^+ + 8e^- \rightarrow \{CH_2O\} + H_2O$	-0,01
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe^0$	-0,04
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	+0,05
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + 2e^- \rightarrow Fe + 3C_2O_4^{2-}$	-0,59

a. Berekening:

Uit de bovenste curve volgt dat ongeveer 75% van het Hb is omgezet tot HbO₂, dus

$$\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{O}_2)} = \frac{c(\text{Fe})}{c(\text{HbO}_2)} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{0,75 \times 0,6 \cdot 10^{-4}} = \frac{4,4}{1,0}$$

$$n(\text{Fe}) : n(\text{O}_2) = 4,4 : 1,0$$

2p

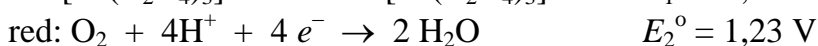
b. Reactievergelijking:

Uit de verhouding van ongeveer 4 : 1 volgt dat Fe(III) wordt gereduceerd tot Fe(II), wat in aanwezigheid van oxalaat in de vorm van een complex voorkomt:



indien in een overigens juiste vergelijking Fe is opgenomen als Fe³⁺ (zonder liganden): 1p

c. Berekening:



$$\text{voor de emf geldt: } E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = -1,18 \text{ V}$$

1p

indien de halfreactie Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺ is gebruikt: 0p

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) = -4 \times 96.500 \times (-1,18) + 8,314 \times 298 \times \ln \left(\frac{1}{750} \times (10^{-8})^4 \right) =$$

$$= 2,57 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G = 2,57 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

2p

De reactie is

spontaan

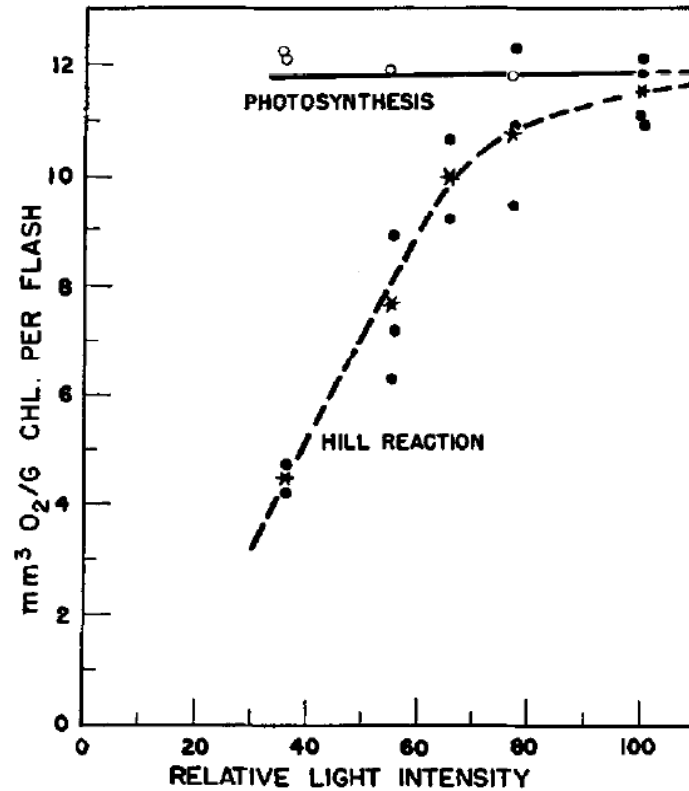
niet-spontaan

0,5p

De reactie is sterk endotherm en dus niet spontaan. Er is licht nodig.

Tegenwoordig verwijst de term ‘Hill reactie’ naar de fotochemische omzetting van water door iedere andere oxidator dan koolstofdioxide dat door plantencellen of afgescheiden chloroplasten is geactiveerd.

In een ander experiment (1952) werd chinon in een zure oplossing gebruikt als oxidator in een Hill reactie geïnitieerd door lichtflitsen in *Chlorella* algen. De experimentele gegevens zijn samengevat in de figuur op de volgende pagina. Het volume zuurstofgas (in mm³, bij een temperatuur van 10 °C en een druk van 740 mm Hg) dat per gram chlorofyl en per lichtflits ontstond, werd gemeten als functie van de lichtintensiteit. Dit gebeurde zowel voor de natuurlijke fotosynthese als voor afgescheiden chloroplasten. Het experiment wees uit dat de maximale opbrengst van zuurstofgas hetzelfde is in de natuurlijke fotosynthese en in de Hill reactie.



(Figuur 1 uit: H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. *Kinetics of Hill reaction*. – *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1952, v. 38, pp. 67-84)

- 4 a. Wat is de orde van een fotochemische Hill reactie bij belichting met lage intensiteit en wat is de orde van een fotochemische Hill reactie bij belichting met hoge intensiteit? Zet voor elk van beide gevallen een vinkje in het vakje met het juiste antwoord.

Reactieorde:

Lage intensiteit			Hoge intensiteit		
0	<input type="checkbox"/>	1 <input checked="" type="checkbox"/>	2	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

1p
voor iedere juiste keuze 0,5 p

- b. Hoeveel chlorofylmoleculen nemen deel in de vorming van één zuurstofmolecuul in het verzadigingsgebied van de Hill reactie? (De molecuulmassa van chlorofyl is ongeveer 900 Da).

Berekening:

$$\frac{n(\text{Chl})}{n(\text{O}_2)} = \frac{1}{12 \cdot 10^{-6} \times \frac{740}{760} \times \frac{101,3}{8,314 \times 283}} = 2,2 \cdot 10^3$$

2p

indien dezelfde verhouding is verkregen met andere gasomstandigheden (bijvoorbeeld 1 atm of kamertemperatuur)

1p

De kwantumvereiste van de fotochemische redoxreactie wordt gedefinieerd als het gemiddeld aantal fotonen (niet noodzakelijk een geheel getal) dat nodig is voor de overdracht van één elektron van een reductor naar een oxidator.

De afgescheiden chloroplasten werden gedurende 2 uur bestraald met monochromatisch licht (golflengte van 672 nm) en met een energie-inbreng van $0,503 \text{ mJ s}^{-1}$. Er ontstond in totaal $47,6 \text{ mm}^3$ zuurstofgas (bij dezelfde omstandigheden als vermeld voor vraag 4).

5. Bereken de kwantumvereiste van de Hill reactie.

Berekening:	
Totaal geabsorbeerde energie: $E = 0,503 \cdot 10^{-3} \times 3600 \times 2 = 3,62 \text{ J}$	
De energie van een mol fotonen is:	
$E_m = \frac{hcN_A}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{672 \cdot 10^{-9}} = 1,78 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$	
Het aantal mol fotonen is: $n(\text{fot}) = \frac{E}{E_m} = \frac{3,62}{1,78 \cdot 10^5} = 2,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	1p
Het aantal mol zuurstof is: $n(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{740}{760} \times 101,3 \times 47,6 \cdot 10^{-6}}{8,314 \times 283} = 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	1p
De vorming van één molecuul O_2 vereist de overdracht van vier elektronen, dus is het vereiste aantal mol elektronen: $n(e) = 4 \times 2,00 \cdot 10^{-6} = 8,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ en is de	
kwantumvereiste: $\frac{n(\text{fot})}{n(e)} = \frac{2,03 \cdot 10^{-5}}{8,00 \cdot 10^{-6}} = 2,5$	1p
Kwantumvereiste: 2,5	
totaal 3p	

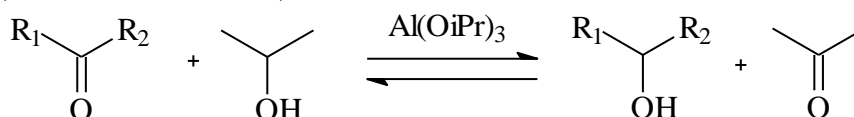
6. Welke van de volgende conclusie(s) die je op basis van de hiervoor beschreven experimenten (vragen 2–5) zou kunnen trekken, is (zijn) juist? Zet bij elk van de volgende beweringen een vinkje onder “Ja” of onder “Nee”.

	Ja	Nee
In de natuurlijke fotosynthese zijn de oxidatie van water en de reductie van CO_2 ruimtelijk van elkaar gescheiden.	√	
In chloroplasten wordt O_2 gevormd uit CO_2 .		√
Oxidatie van water in chloroplasten vereist instraling van licht.	√	
Het grootste deel van het chlorofyl in chloroplasten neemt rechtstreeks deel aan de fotochemische productie van O_2 .		√
In afgescheiden chloroplasten veroorzaakt elk geabsorbeerd foton de overdracht van één elektron.		√
totaal 2,5 p per juist antwoord 0,5 p		

Opgave 3. De Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley reactie (8 punten)

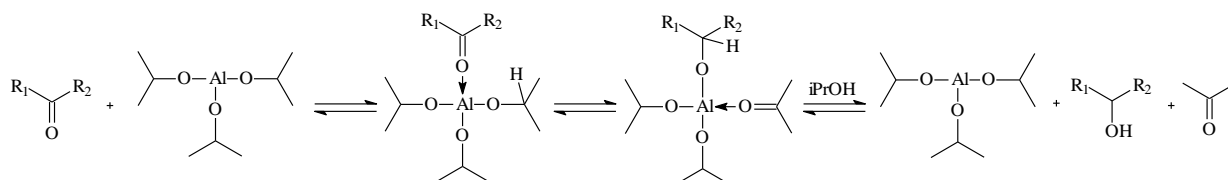
Vraag	1		2	3	4	Totaal
	a	b				
Punten	7	3	8,5	6	8	32,5

De Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (MSPV) reactie is goed te gebruiken om carbonylverbindingen om te zetten tot alcoholen. In deze reactie wordt een carbonylverbinding gereduceerd met een alcohol met een lage molecuulmassa, in aanwezigheid van een alkoxide van aluminium (of een ander metaal):



(1)

In het mechanisme van de reactie wordt eerst een molecuul van de carbonylverbinding gebonden aan een molecuul van het aluminiumalkoxide, daarna vindt in het gevormde complex een verschuiving plaats van een hydride-ion, gevolgd door transalkoxylering van het alkoxide. Het mechanisme kan schematisch als volgt worden weergegeven (de transalkoxylering is hierin als een éénstapsproces opgenomen):



(2)

De reactie is reversibel (omkeerbaar). Om te bewerkstelligen dat het evenwicht aan de kant van het gewenste product komt te liggen, is een overmaat reductor nodig. In sommige gevallen, bijvoorbeeld bij de reductie van aromatische aldehyden en ketonen, is de evenwichtsconstante zo groot dat het optreden van de terugreactie kan worden verwaarloosd.

In onderstaande tabel staan van een aantal vloeibare stoffen de standaardvormingsenthalpieën ($\Delta_f H^\circ$) en de standaardentropieën bij 298 K, alsmede de kookpunten, t_{vap} , van die stoffen bij 1 bar.

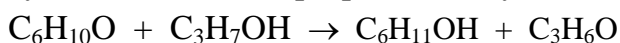
Stof	$\Delta_f H^\circ_{298}$ (kJ mol ⁻¹)	S°_{298} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	t_{vap} (°C)
Aceton	-248,4	200,4	56
Isopropanol	-318,1	180,6	82
Cyclohexanon	-271,2	229,0	156
Cyclohexanol	-348,2	203,4	161

- 1a. Bereken de minimale massaverhouding isopropanol : cyclohexanon die nodig is om bij de reactie een omzetting van 99% te verkrijgen (298 K). Neem aan dat:
- zich uiteindelijk een evenwicht instelt
 - aanvankelijk geen reactieproducten aanwezig zijn.

Berekening:

Het gaat om de reactie

cyclohexanon + isopropanol \rightarrow cyclohexanol + aceton (propanon)



Eerst berekenen we de evenwichtsconstante K uit $K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ_{298}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298}}{RT}}$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) \\ = (-348,2) + (-248,4) - (-271,2) - (-318,1) = -7,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

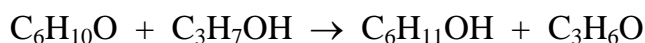
$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}) + S^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) - S^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) - S^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) \\ = (203,4) + (200,4) - (229,0) - (180,6) = -5,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Dus } \Delta_r G^\circ_{298} = -7,3 \cdot 10^3 - 298 \times (-5,8) = -5,6 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \quad 2\text{p}$$

$$\text{Dus } K = e^{-\frac{-5,6 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}} = 9,6 \quad 1\text{p}$$

De evenwichtsvoorwaarde luidt: $\frac{[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}][\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]}{[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}][\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]} = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}} \times n_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}} \times n_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}}} = K = 9,6$

Ga uit van x mol $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ en y mol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. In de evenwichtstoestand moet 99% $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ zijn omgezet, dat is $0,99x$ mol.



begin: x mol y mol

omgezet: $0,99x$ mol $0,99x$ mol

gevormd: $0,99x$ mol $0,99x$ mol

evenwicht: $0,01x$ mol $(y-0,99x)$ mol $0,99x$ mol $0,99x$ mol

$$\text{Invullen in de evenwichtsvoorwaarde: } \frac{0,99x \times 0,99x}{0,01x \times (y-0,99x)} = \frac{98,01}{(\frac{y}{x} - 0,99)} = 9,6$$

$$\text{Dit levert } \frac{y}{x} = 11,2 \quad 3\text{p}$$

De molverhouding waarin isopropanol en cyclohexanon moeten worden samengevoegd is dus isopropanol : cyclohexanon = 11,2 : 1,00.

Dan is de massaverhouding

$$\text{isopropanol : cyclohexanon} = (11,2 \times 60,09) : (1,00 \times 98,14) = 6,9 \quad 1\text{p}$$

Antwoord:

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) : m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) = 6,9$$

totaal 7p

- 1b. Vink in onderstaande tabel aan op welke manier(en) je de opbrengt aan cyclohexanol kunt verhogen.

Let op: je krijgt strafpunten voor iedere foute keuze.

De temperatuur verhogen tot 50 °C en een reflux gebruiken	
De temperatuur verhogen tot 60 °C en de aceton laten verdampen (destilleren)	√
Wat ethanol aan het reactiemengsel toevoegen	√
Wat ethanal aan het reactiemengsel toevoegen	
totaal 3p per juist geplaatst vinkje 1,5p straf voor foute keuze -1,5p	

2. De snelheidsbepalende stap in de MSPV reactie kan de verschuiving van het hydride-ion zijn of de transalkoxylering van het alkoxide die na de hydride-verschuiving plaatsvindt. Leid voor deze beide gevallen af hoe de reactiesnelheid, s , afhangt van de concentraties van de carbonylverbinding, het isopropanol en de katalysator. Maak gebruik van het hiervoor weergegeven mechanisme (2). Bepaal voor beide gevallen wat de orde in de reactie is van de reactanten en van de katalysator. Neem aan dat alle reactiestappen die plaatsvinden voor de snelheidsbepalende stap snel en reversibel zijn en dat zich daarbij evenwichten instellen. Gebruik korthedshalve de volgende notaties: **A** voor de carbonylverbinding, **B** voor het isopropanol en **C** voor de katalysator. Bedenk zelf formules voor eventuele intermediaren, als je dat nodig vindt.

Snelheidsbepalende stap is de hydride-verschuiving

Afleiding:	
A-C is de formule voor het product van de eerste reactiestap; A[*]-C[*] de formule na de hydride-verschuiving.	
Mechanisme:	
stap 1: A + C \rightleftharpoons A-C snel, met evenwichtsconstante K	
stap 2: A-C \rightarrow A[*]-C[*] snelheidsbepalend, met reactiesnelheidsconstante k	
De evenwichtsvoorwaarde van stap 1 is:	$\frac{[\mathbf{A-C}]}{[\mathbf{A}][\mathbf{C}]} = K$ 0,5p
Voor de snelheidsbepalende stap geldt:	$s = k[\mathbf{A-C}]$ 0,5p
Uit de evenwichtsvoorwaarde volgt: $[\mathbf{A-C}] = K[\mathbf{A}][\mathbf{C}]$, dus $s = kK[\mathbf{A}][\mathbf{C}]$	1,5p
<u>Antwoord</u>	
Orde van de reactie in de carbonylverbinding:	1 0,5p
Orde van de reactie in het isopropanol:	0 0,5p
Orde van de reactie in de katalysator:	1 0,5p
totaal 4p	

Snelheidsbepalende stap is de transalkoxylering van het alkoxide

Afleiding:

$\mathbf{A-C}$ is de formule voor het product van de eerste reactiestap; $\mathbf{A^*-C^*}$ de formule na de hydride-verschuiving.

Mechanisme:

stap 1: $\mathbf{A + C \rightleftharpoons A-C}$ snel, met evenwichtsconstante K_1

stap 2: $\mathbf{A-C \rightleftharpoons A^*-C^*}$ snel, met evenwichtsconstante K_2

stap 3: $\mathbf{A^*-C^* + B \rightarrow P}$ snelheidsbepalend, met reactiesnelheidsconstante k

De evenwichtsvoorwaarde van stap 1 is: $\frac{[\mathbf{A-C}]}{[\mathbf{A}][\mathbf{C}]} = K_1$ 0,5p

De evenwichtsvoorwaarde van stap 2 is: $\frac{[\mathbf{A^*-C^*}]}{[\mathbf{A-C}]} = K_2$ 0,5p

Voor de snelheidsbepalende stap geldt: $s = k[\mathbf{A^*-C^*}][\mathbf{B}]$ 0,5p

Uit evenwichtsvoorwaarde 1 volgt: $[\mathbf{A-C}] = K_1[\mathbf{A}][\mathbf{C}]$,

dit invullen in evenwichtsvoorwaarde 2 levert: $[\mathbf{A^*-C^*}] = K_1K_2[\mathbf{A}][\mathbf{C}]$,

dus $s = kK_1K_2[\mathbf{A}][\mathbf{C}][\mathbf{B}]$ 1,5p

Antwoord

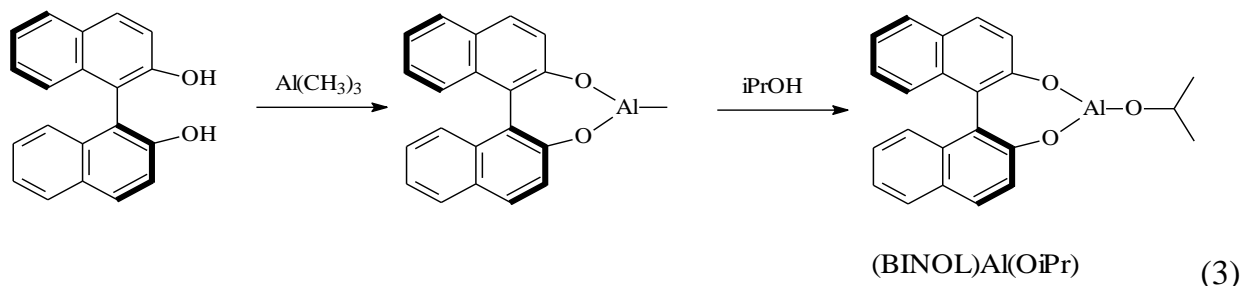
Orde van de reactie in de carbonylverbinding: 1 0,5p

Orde van de reactie in het isopropanol: 1 0,5p

Orde van de reactie in de katalysator: 1 0,5p

totaal 4,5p

De MSPV reactie kan worden gebruikt om chirale alcoholen te bereiden. Dan moet wel een chirale katalysator worden gebruikt. Zo gebruikten Campbell en medewerkers de katalysator die ontstaat uit chiraal 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphtyl (BINOL). Deze katalysator, (BINOL)Al(OiPr), wordt *in situ* als volgt gevormd:



De chiraliteit van BINOL wordt veroorzaakt doordat er, vanwege sterische hindering, geen vrije draaibaarheid is rond de C–C binding. Hoewel BINOL bij kamertemperatuur stabiel is, treedt racemisatie op als de stof wordt verwarmd.

3. Geef met een vinkje aan welke van de hieronder weergegeven fenolen bij kamertemperatuur stabiele enantiomeren kan/kunnen vormen, zodat ze, op dezelfde manier als hierboven (zie schema (3)), kunnen worden gebruikt om een chirale katalysator te vormen.

Let op: je krijgt strafpunten voor iedere foute keuze.

Stof	Kan worden gebruikt	Stof	Kan worden gebruikt
	✓		
	✓		✓
totaal 6p per juist geplaatst vinkje 2p straf voor onjuiste keuze -2p			

4. Het begrip *enantiomere overmaat* (*enantiomeric excess, ee*) wordt gebruikt om de enantiomere zuiverheid van een stof aan te geven. Deze grootte is gedefinieerd als de verhouding tussen het verschil van de concentraties van de enantiomeren *R* en *S* en de som van hun concentraties:

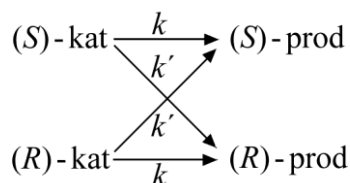
$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Voor zuiver *R* is *ee* gelijk aan 1 en voor een racemisch mengsel is *ee* gelijk aan 0.

Wanneer enantiomeer zuiver (BINOL)Al(OiPr) wordt gebruikt als katalysator om α -broomacetophenon om te zetten, wordt een product verkregen met een *ee* van 0,81. Bereken de *ee* van het product als de *ee* van de katalysator 0,50 is. Druk je antwoord ook uit als een percentage. Neem in je berekening ook een afleiding op van de uitdrukking die je uiteindelijk gebruikt.

Afleiding en berekening:

Ga uit van het volgende kinetische schema:



4p

Dan geldt voor de verhouding tussen de *R* en de *S* vorm van het product:

$$\frac{[(R)\text{-prod}]}{[(S)\text{-prod}]} = \frac{k[(R)\text{-kat}] + k'[(S)\text{-kat}]}{k[(S)\text{-kat}] + k'[(R)\text{-kat}]}$$

Dit gaan we invullen in de definitie van de *ee* van het product:

$$\begin{aligned} ee_{\text{prod}} &= \frac{[(R)\text{-prod}] - [(S)\text{-prod}]}{[(R)\text{-prod}] + [(S)\text{-prod}]} = \frac{\frac{[(R)\text{-prod}]}{[(S)\text{-prod}]} - 1}{\frac{[(R)\text{-prod}]}{[(S)\text{-prod}]} + 1} = \frac{\frac{k[(R)\text{-kat}] + k'[(S)\text{-kat}]}{k[(S)\text{-kat}] + k'[(R)\text{-kat}]} - 1}{\frac{k[(R)\text{-kat}] + k'[(S)\text{-kat}]}{k[(S)\text{-kat}] + k'[(R)\text{-kat}]} + 1} = \\ &= \frac{\{k[(R)\text{-kat}] + k'[(S)\text{-kat}]\} - \{k[(S)\text{-kat}] + k'[(R)\text{-kat}]\}}{\{k[(R)\text{-kat}] + k'[(S)\text{-kat}]\} + \{k[(S)\text{-kat}] + k'[(R)\text{-kat}]\}} = \frac{\{[(R)\text{-kat}] - [(S)\text{-kat}]\} \times (k - k')}{\{[(R)\text{-kat}] + [(S)\text{-kat}]\} \times (k + k')} = \\ &= \frac{[(R)\text{-kat}] - [(S)\text{-kat}]}{[(R)\text{-kat}] + [(S)\text{-kat}]} \times \frac{(k - k')}{(k + k')} = ee_{\text{kat}} \times \frac{(k - k')}{(k + k')} \end{aligned}$$

Dus de *ee* van het product is recht evenredig met de *ee* van de katalysator:

$$ee_{\text{prod}} = ee_{\text{kat}} \times \frac{(k - k')}{(k + k')}$$

Invullen van de getallen levert: $ee_{\text{prod}} = 0,50 \times 0,81 = 0,41$

4p

$$ee = 41\%$$

totaal 8p

Opgave 4. Een simpel anorganisch probleem (6 punten)

Vraag	1	2	3	Totaal
Punten	5	12	7	24

A is een verbinding van het metaal **X**. Verbinding **A** is een kleurloze, kristallijne vaste stof en goed oplosbaar in water. Verbinding **A** wordt gebruikt als reagens in verschillende analyses. In basisch milieu wordt de binaire verbinding **B** gevormd. Het massapercentage zuurstof in **B** is 6,9. Verbinding **A** ontleeft bij verwarming en verliest daarbij 36,5% van zijn massa.

1. Leid de formule af van het metaal **X** en van de verbindingen **A** en **B**.

Afleiding:

- a. De binaire verbinding **B** is kennelijk een verbinding van het metaal **X** met zuurstof. Stel dat **X** een eenwaardig metaal is, dan is de formule van **B** X_2O . De atoommassa, m_X , van **X** is dan te berekenen uit: $\frac{6,9/16,00}{93,1/m_X} = \frac{1}{2}$. Dit levert $m_X = 107,9$. Dat is de atoommassa

van zilver. (Andere waardigheden van **X** leveren geen bekende atoommassa's voor **X** op.)

Dus **X** is Ag en **B** is Ag_2O .

3p

- b. Als zilverzouten ontleden, ontstaat meestal metallisch zilver. Verbinding **A** bevat 63,5 massaprocent zilver. Stel dat per mol **A** bij ontleding één mol Ag ontstaat, dan is de molaire massa, m_A , van **A** te berekenen uit: $0,635 \times m_A = 107,9$.

Dit levert $m_A = 169,9 \text{ g mol}^{-1}$. Dat is de molaire massa van zilvernitraat. (Andere molverhoudingen tussen **A** en Ag leveren geen bekende molaire massa's op voor **A**, bovendien is zilvernitraat een stof die vaak in analyses wordt gebruikt.)

Dus **A** is $AgNO_3$.

2p

totaal 5p

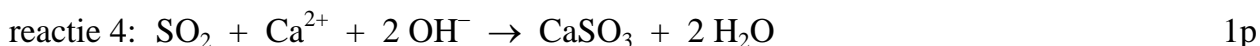
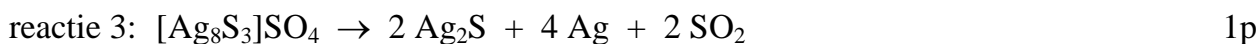
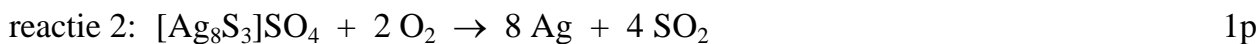
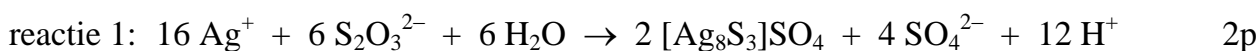
2. De kleur van een oplossing van verbinding **A** verandert onmiddellijk als een hoeveelheid van een oplossing van natriumthiosulfaat wordt toegevoegd. De kleur wordt eerst rood en daarna roodbruin. Na een paar minuten wordt een donkerbruin neerslag, verbinding **C**, gevormd (reactie 1). De oplossing boven het neerslag is kleurloos. Als 1,10 gram verbinding **C** in lucht wordt verhit tot $600 \text{ }^\circ\text{C}$ wordt 0,90 gram grijs poeder van metaal **X** verkregen (reactie 2). Als verbinding **C** in vacuüm wordt verhit, ontstaat een gas (reactie 3). Het gas dat in reactie 3 ontstaat, kan reageren met kalkwater (een oplossing van calciumhydroxide) (reactie 4). Als verbinding **C** gedurende langere tijd in een verzadigde oplossing van bariumperchloraat ($Ba(ClO_4)_2$) in 0,1 M $HClO_4$ wordt bewaard, krijgt de vaste stof een lichtere kleur. Deze kleurverandering treedt niet op met magnesiumperchloraat.

Leid de formule af van verbinding **C** en schrijf van de reacties 1 t/m 4 de vergelijking op.

Afleiding:

- a. Ontleding van **C** in vacuüm levert een gas dat met kalkwater reageert. Dat gas moet SO_2 zijn. Dus **C** is een verbinding van zilver, zwavel en zuurstof. 1p
Uit de gegevens van reactie 2 volgt dat 1,10 g **C** 0,90 g Ag bevat. Dus zit een mol Ag in $1,10 \times \frac{107,9}{0,90} = 132$ g **C**. Dan blijft er in **C** per mol Ag $132 - 107,9 = 24$ g over voor S en O. Dat is $\frac{1}{2}$ mol S en $\frac{1}{2}$ mol O. Dus is de verhoudingsformule van **C** $\text{AgS}_{1/2}\text{O}_{1/2}$ of Ag_2SO . 2p
- b. Het feit dat de vaste stof lichter wordt na toevoeging van het bariumzout, wijst er op dat verbinding **C** moet ook sulfaat bevat. Er ontstaat dan aan het oppervlak van het neerslag het, ook in zure oplossing, slecht oplosbare bariumsulfaat, dat wit is. Met het magnesiumzout gebeurt dit niet, want magnesiumsulfaat is goed oplosbaar. 1p
Uitgaande van de verhoudingsformule Ag_2SO en de aanwezigheid van sulfaat in **C** leidt dit tot de formule $[\text{Ag}_8\text{S}_3]\text{SO}_4$. 3p

Reactievergelijkingen:



totaal 12p

als de vergelijking van reactie 1 niet kloppend is -1p

als één van de overige vergelijkingen niet kloppend is, per onjuiste vergelijking -0,5p

3. Als verbinding **C** wordt bewaard in een ‘moederoplossing’ die een overmaat van verbinding **A** bevat, ontstaat een gele vaste stof door de vorming van verbinding **D**. Wanneer een oplossing met Ba^{2+} wordt toegevoegd aan een suspensie van verbinding **C** in de ‘moederoplossing’, wordt een mengsel gevormd van verbinding **D** en een wit neerslag.
Leid de formule af van verbinding **D** als ook nog is gegeven dat het massapercentage **X** in verbinding **D** 77,5% (massa) is. Schrijf ook de reactievergelijking voor de vorming van verbinding **D**.

Afleiding:

We mogen aannemen dat de sulfaationen in **C** worden vervangen door nitraationen. 2p

Verbinding **D** zou dan Ag^+ , S^{2-} en NO_3^- kunnen bevatten. Een mogelijke formule is dan $[\text{Ag}_3\text{S}]\text{NO}_3$. Het massapercentage Ag in $[\text{Ag}_3\text{S}]\text{NO}_3$ is

$$\frac{3 \times 107,9}{3 \times 107,9 + 32,06 + 14,01 + 3 \times 16,00} \times 100 = 77,5\%$$
. Dit is in overeenstemming met het gegeven.

Dus de formule van **D** is $[\text{Ag}_3\text{S}]\text{NO}_3$. 3p

Reactievergelijking:

$[\text{Ag}_8\text{S}_3]\text{SO}_4 + \text{Ag}^+ + 3 \text{NO}_3^- \rightarrow 3 [\text{Ag}_3\text{S}]\text{NO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ 2p

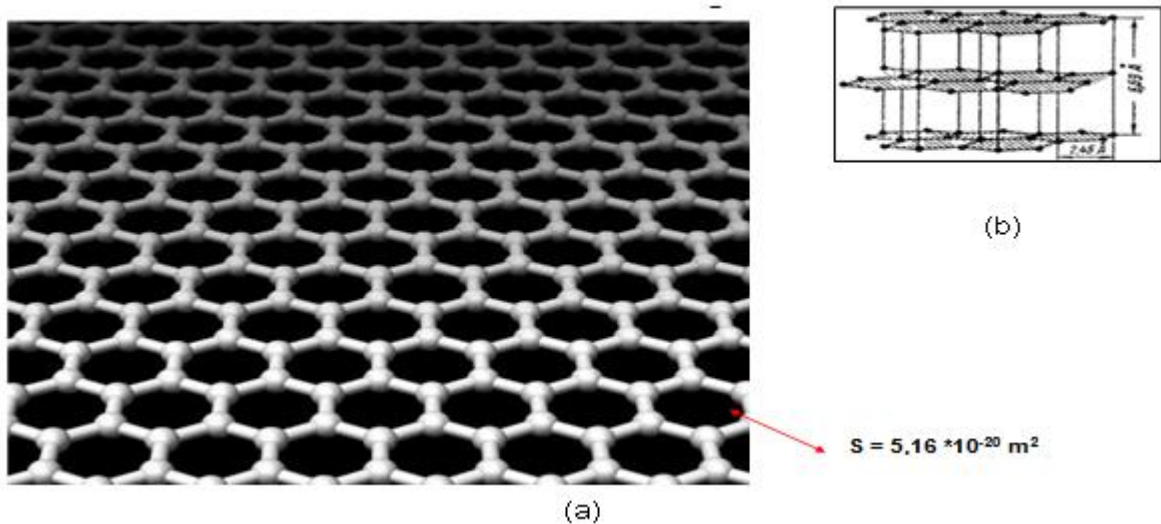
totaal 7p

als de reactievergelijking niet kloppend is -1p

Opgave 5. Bepaling van de eigenschappen van grafeen (7 punten)

Vraag	1		2	3	Totaal
	a	b			
Punten	2	2.5	4	5.5	14

Grafeen is een materiaal dat uit één atoomlaag koolstof bestaat en zich uitstrekt in twee dimensies (zie figuur 1a). Een stapeling van verschillende lagen van grafeen vormt grafiet (zie figuur 1b).



Figuur 1a. Structuur van grafeen. De bolletjes stellen koolstofatomen voor die in hexagonalen (zeshoeken) zijn gerangschikt. De oppervlakte van één hexagoon is $5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Figuur 1b. Kristalstructuur van grafiet. Slechts twee grafeenlagen zijn weergegeven.

Er is lang gedacht dat zo'n atomaire structuur instabiel zou zijn. Maar in 2004 publiceerden Andrey Geim en Konstantin Novoselov voor het eerst over de productie van monsters van grafeen. Deze baanbrekende publicatie leverde hen in 2010 de Nobelprijs op.

Experimentele studies aan grafeen kunnen slechts beperkt worden uitgevoerd, omdat de synthese van grote hoeveelheden grafeen nog steeds een probleem is. Veel eigenschappen van grafeen worden daarom afgeschat. Vaak is er te weinig informatie voorhanden om exacte theoretische berekeningen uit te voeren, zodat er aannamen moeten worden gemaakt waarbij onbelangrijke factoren worden genegeerd. In deze opgave ga je de adsorptie-eigenschappen van grafeen theoretisch zo goed mogelijk benaderen.

- 1a. Bereken de oppervlakte S van grafeen (in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) die bruikbaar is voor adsorptie. Gebruik bij deze berekening de benadering dat een grafeenvlak volledig geïsoleerd is van enige andere vaste stof of vloeistof.

Berekening:

In 1,00 gram C zitten $\frac{1,00}{12,01} \times 6,022 \cdot 10^{23}$ C atomen. Daar kun je

$\frac{1}{6} \times \frac{1,00}{12,01} \times 6,022 \cdot 10^{23}$ zeshoeken van maken. In grafeen wordt elk koolstofatoom in

een zeshoek gedeeld met drie andere zeshoeken, dus per gram grafeen zijn er

$3 \times \frac{1}{6} \times \frac{1,00}{12,01} \times 6,022 \cdot 10^{23}$ zeshoeken. 1p

$3 \times \frac{1}{6} \times \frac{1,00}{12,01} \times 6,022 \cdot 10^{23}$ zeshoeken hebben een oppervlakte van

$3 \times \frac{1}{6} \times \frac{1,00}{12,01} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, maar omdat aan de bovenkant en aan de

onderkant kan worden geadsorbeerd is het totale adsorptie-oppervlak

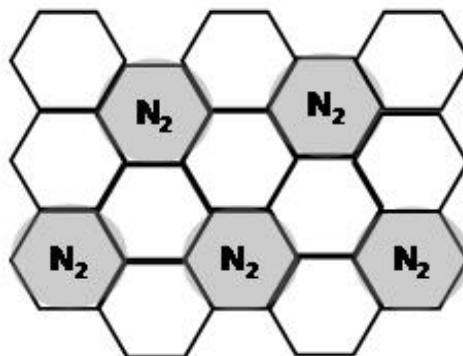
$2 \times 3 \times \frac{1}{6} \times \frac{1,00}{12,01} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 5,16 \cdot 10^{-20} = 2,59 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. 1p

totaal 2p

N.B. geen aftrek als niet met 2 is vermenigvuldigd.

$$S = 2,59 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$$

In figuur 2 wordt weergegeven hoe één laag stikstofmoleculen geadsorbeerd wordt aan de buitenste oppervlaktelaag van grafiet. Neem aan dat een vergelijkbare adsorptie van stikstofatomen plaatsvindt op een grafeenoppervlak.



Figuur 2. Stikstofmoleculen (in grijs aangegeven) geadsorbeerd aan de buitenste oppervlaktelaag van grafiet.

- 1b. Bereken hoeveel gram stikstof op 1 gram grafeen kan adsorberen. Ga er in deze berekening van uit dat de grafeenlaag als één monolaag kan worden opgevat. Bereken het volume dat deze stikstofmoleculen innemen bij 1 bar en 298 K als zij volledig van 1 gram van het grafeen worden verwijderd.

Berekening:

Uit figuur 2 volgt dat één molecuul stikstof wordt gebonden door één zeshoek van koolstofatomen, dus door zes koolstofatomen. Dus per zes mol C wordt één mol N₂ gebonden. 0,5p

Dat is $\frac{28,02}{6 \times 12,01} = 0,39 \text{ g N}_2 \text{ per gram C.}$

$m_{\text{N}_2} = 0,39 \text{ g}$ 1p

Als deze hoeveelheid stikstof vrijkomt, neemt dat een volume in van

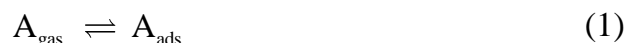
$\frac{0,39}{28,02} \times 8,314 \times 298$

$\frac{\quad}{10^5} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3.$

$V_{\text{N}_2} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ of } 0,34 \text{ dm}^3.$ 1p

totaal 2,5p

Het volgende verdelingsevenwicht kan als model dienen voor het adsorptieproces:



waarin A_{gas} de moleculen A in de gasfase zijn en A_{ads} dezelfde soort moleculen geadsorbeerd aan het grafeenoppervlak.

Voor de evenwichtsvoorwaarde K geldt:

$$K = \frac{n_{\text{A}_{\text{ads}}} (\text{mol m}^{-2})}{p_{\text{A}_{\text{gas}}} (\text{bar})}$$

Deze benadering geldt alleen voor kleine aantallen geadsorbeerde moleculen aan het oppervlak.

De adsorptie-eigenschappen van grafeen kunnen worden benaderd door de gegevens van de adsorptie aan regulier driedimensionaal grafiet te analyseren. De adsorptie-enthalpie (ΔH° van evenwicht 1) van een of andere stof A aan grafeen is gemiddeld 10% minder negatief dan de adsorptie-enthalpie aan grafiet. De adsorptie-enthalpie op grafiet is lager (dat wil zeggen meer negatief) omdat moleculen sterker aan grafiet worden gebonden vanwege extra interacties met lager gelegen grafeenlagen in de kristalstructuur (zie figuur 1b). De standaard adsorptie-entropie is voor grafeen en grafiet hetzelfde.

2. Bereken hoeveel CCl_4 moleculen, n , geadsorbeerd kunnen worden op 1 gram grafeen bij $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}$ bar als $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol CCl_4 wordt geadsorbeerd op 1 m^2 grafiet bij $p(\text{CCl}_4) = 6,6 \cdot 10^{-5}$ bar. Neem bij deze berekening aan dat het grafeen op een inerte vaste ondergrond is geplaatst en dat dit geen verandering in de adsorptie-enthalpie van CCl_4 op grafeen oplevert. Ga voor beide gevallen uit van een temperatuur van 293 K. De adsorptie-enthalpie (ΔH°) van CCl_4 op grafiet bedraagt $-35,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Berekening:

Het aantal mol CCl_4 dat per m^2 grafeen kan worden geadsorbeerd, wordt berekend uit:

$$K_{\text{grafeen}} = \frac{n_{\text{CCl}_4} (\text{mol m}^{-2})}{p_{\text{CCl}_4} (\text{bar})}, \text{ dus } n_{\text{CCl}_4} = p_{\text{CCl}_4} \times K_{\text{grafeen}} \text{ mol m}^{-2}.$$

Door te vermenigvuldigen met de adsorptie-oppervlakte S in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ wordt het aantal mol dat per gram wordt geadsorbeerd verkregen. Die adsorptie-oppervlakte volgt uit vraag 1a: $2,59 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, maar omdat in dit geval één kant van de grafeenlaag werkt, is dat

$$\frac{1}{2} \times 2,59 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}. \text{ Dus: } n_{\text{CCl}_4} = p_{\text{CCl}_4} \times K_{\text{grafeen}} \times \frac{1}{2} \times 2,59 \cdot 10^3 \text{ mol g}^{-1}.$$

K_{grafeen} wordt berekend uit K_{grafiet} :

$$\frac{K_{\text{grafeen}}}{K_{\text{grafiet}}} = \frac{e^{-(\Delta H_{\text{grafeen}} - T\Delta S_{\text{grafeen}})/RT}}{e^{-(\Delta H_{\text{grafiet}} - T\Delta S_{\text{grafiet}})/RT}} = \frac{e^{-\Delta H_{\text{grafeen}}/RT} \times e^{T\Delta S_{\text{grafeen}}/RT}}{e^{-\Delta H_{\text{grafiet}}/RT} \times e^{T\Delta S_{\text{grafiet}}/RT}}, \text{ maar omdat de adsorptie-}$$

entropieën aan elkaar gelijk zijn, geldt: $\frac{K_{\text{grafeen}}}{K_{\text{grafiet}}} = \frac{e^{-\Delta H_{\text{grafeen}}/RT}}{e^{-\Delta H_{\text{grafiet}}/RT}} = e^{-(\Delta H_{\text{grafeen}} - \Delta H_{\text{grafiet}})/RT}$

$\Delta H_{\text{grafeen}}$ is 10% minder negatief dan $\Delta H_{\text{grafiet}}$, dus

$$\Delta H_{\text{grafeen}} - \Delta H_{\text{grafiet}} = 0,10 \times 35,1 = 3,51 \text{ kJ mol}^{-1}, \frac{K_{\text{grafeen}}}{K_{\text{grafiet}}} = e^{-(3,51 \cdot 10^3)/(8,314 \cdot 293)} = 0,24 \text{ of}$$

$$K_{\text{grafeen}} = 0,24 \times K_{\text{grafiet}}. \quad 2\text{p}$$

$$K_{\text{grafiet}} = \frac{n_{\text{CCl}_4 \text{ op grafiet}}}{p_{\text{CCl}_4} (\text{bar})} = \frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{6,6 \cdot 10^{-5}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \quad 1\text{p}$$

$$\text{dus } K_{\text{grafeen}} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

$$\text{Dus: } n_{\text{CCl}_4} = 10^{-4} \times 7,2 \cdot 10^{-4} \times \frac{1}{2} \times 2,59 \cdot 10^3 = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}. \quad 1\text{p}$$

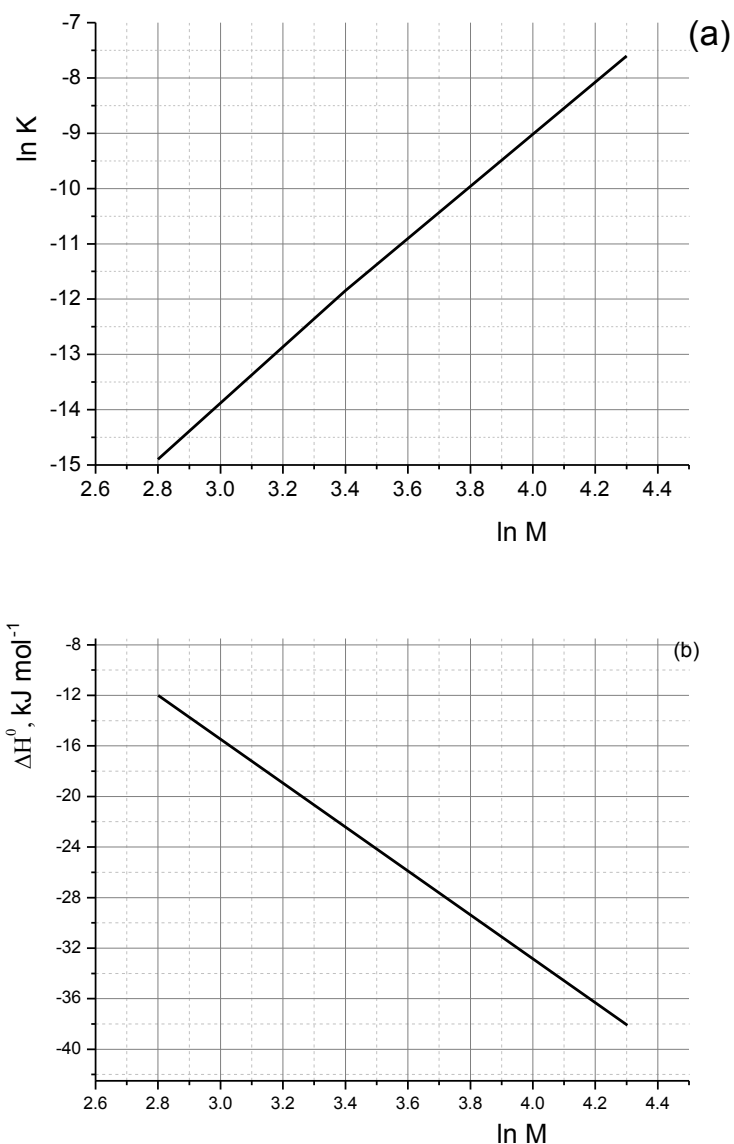
totaal 4p

N.B.: geen aftrek als de oppervlakte is vermenigvuldigd met twee.

Geen aftrek indien in vraag 1a een onjuiste oppervlakte is berekend en deze onjuiste oppervlakte hier is gebruikt.

Grafeenfilms zijn waarschijnlijk bruikbaar als gevoelige gasdetectoren. De aanwezigheid van een gas in een ruimte kan worden gemeten als op een oppervlakte van 1 cm^2 grafeen minstens 10^9 gasdeeltjes worden geadsorbeerd. Dat is genoeg om een kleine verandering van de elektrische weerstand van de grafeenlaag te kunnen meten.

3. Bereken de minimale hoeveelheid ethaan, C_2H_6 , die in de lucht aanwezig moet zijn (in molprocenten) bij standaarddruk en $T = 293\text{ K}$ waarbij de grafeensensor nog steeds in staat is om dit gas te detecteren. Data voor de adsorptie van alkanen op grafiet zijn in figuur 3 weergegeven. Neem aan dat lucht de adsorptie-eigenschappen van ethaan niet beïnvloedt.



Figuur 3. Thermodynamische eigenschappen voor de adsorptie van alkanen op een grafiet oppervlak.

(a) $\ln K$ ($\text{mol m}^{-2} \text{bar}^{-1}$) als functie van $\ln M$ met M de molaire massa van het alkaan (in g mol^{-1}).

(b) adsorptie-enthalpie, ΔH^0 , als functie van $\ln M$.

In beide grafieken wordt een lineair verband verondersteld.

Berekening:

Het mol% ethaan in lucht, bij 1 atmosfeer (1,013 bar) volgt uit: $\frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6} \text{ (bar)}}{1,013 \text{ (bar)}} \times 100\%$.

$p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ volgt uit de evenwichtsvoorwaarde: $K_{\text{grafeen}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6} \text{ (mol m}^{-2}\text{)}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6} \text{ (bar)}}$.

10^9 moleculen is $10^9 / 6,02 \cdot 10^{23}$ mol; 1 cm^2 is 10^{-4} m^2 , dus

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{10^9 / 6,02 \cdot 10^{23}}{10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol m}^{-2}. \quad 1\text{p}$$

K_{grafeen} moet worden berekend uit K_{grafiet} op dezelfde manier als in de vorige vraag.

$M_{\text{C}_2\text{H}_6}$ is 30 g mol^{-1} , dus $\ln M = 3,4$ en $\ln K_{\text{grafiet}} = -11,8$ (figuur 3a),

dus $K_{\text{grafiet}} = e^{-11,8} = 7,5 \cdot 10^{-6}$. 2p

Uit figuur 3b lezen we af dat de adsorptie-enthalpie ΔH aan grafiet voor ethaan gelijk is aan $-22,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. De adsorptie-enthalpie aan grafeen is 10% minder negatief dan aan

grafiet, dus, analoog aan vraag 2, geldt $\frac{K_{\text{grafeen}}}{K_{\text{grafiet}}} = e^{-(2,25 \cdot 10^3) / (8,314 \cdot 293)} = 0,40$ of

$$K_{\text{grafeen}} = 0,40 \times 7,5 \cdot 10^{-6} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}. \quad 1\text{p}$$

$$\text{Dus } p_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{K_{\text{grafeen}}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-11}}{3,0 \cdot 10^{-6}} = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ bar}. \quad 1\text{p}$$

$$\text{En het mol\% ethaan in lucht is } \frac{5,7 \cdot 10^{-6}}{1,013} \times 100\% = 5,6 \cdot 10^{-4}\%. \quad 0,5\text{p}$$

totaal 5,5p

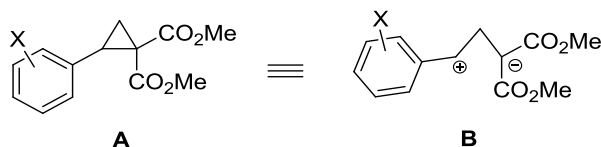
geen aftrek indien 1 bar is gebruik in plaats van 1 atmosfeer

Gehalte aan $\text{C}_2\text{H}_6 = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol\%}$

Opgave 6. Cyclopropanen. Zo simpel. Zo grappig... (8 punten)

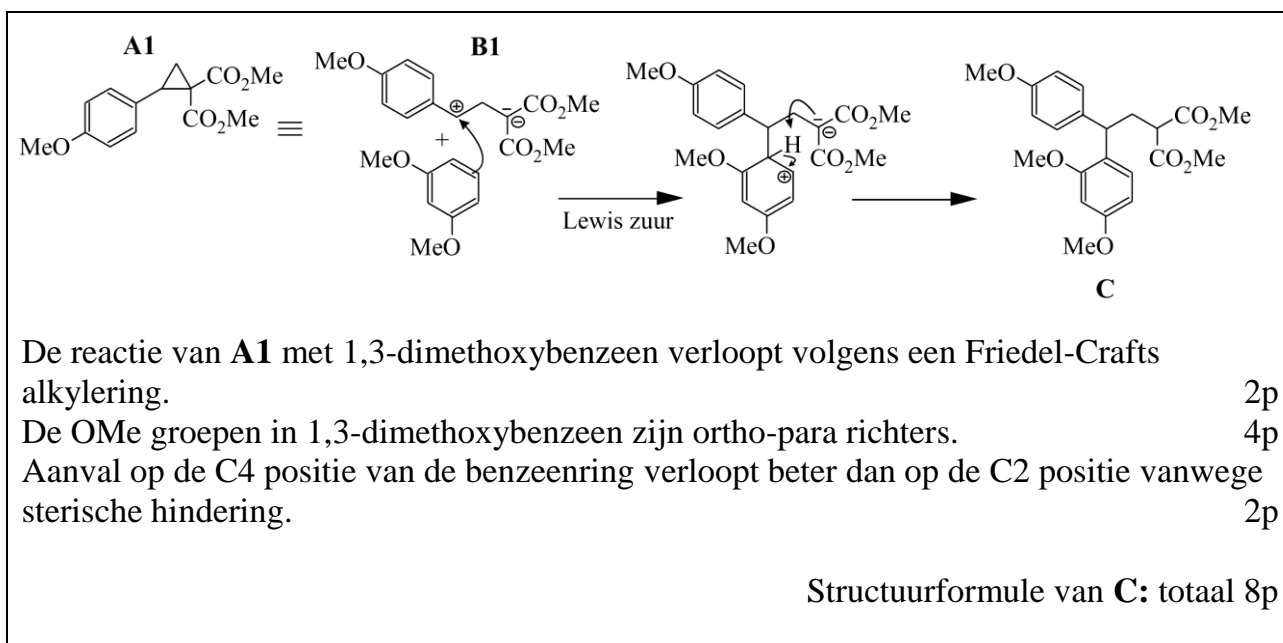
Vraag	1	2	3	Totaal
Punten	8	22	70	100

Cyclopropanen met een donor- en acceptorsubstituent geplaatst op naast elkaar liggende koolstofatomen, bijvoorbeeld in verbinding **A**, vertonen een hoge reactiviteit en gedragen zich vergelijkbaar met het zwitterion **B**.

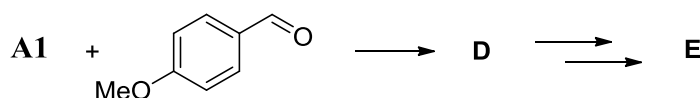


Als verbinding **A1**, met X is 4-OMe, met het nucleofiel 1,3-dimethoxybenzeen reageert, ontstaat het product **C**. In deze reactie gaat de 3-ring in een molecuul van **A1** open. De reactie wordt gekatalyseerd door een Lewiszuur.

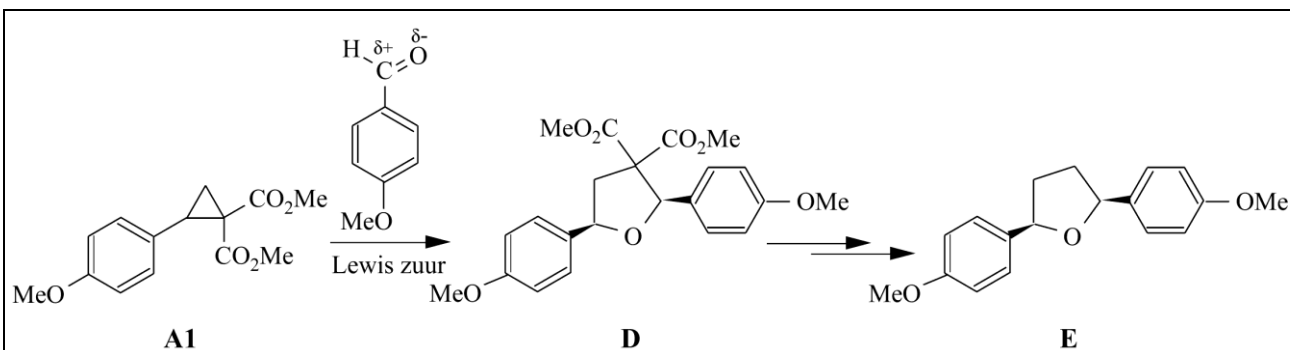
1. Teken de structuurformule van **C**.



Verbinding **A1** kan deelnemen aan cycloadditiereacties, ringtoevoegingsreacties, vorming van oligomeren en vele andere processen. Een [3+2]-cycloadditiereactie tussen **A1** en 4-methoxybenzaldehyde leidt tot een verbinding **D** waarvan de moleculen een 5-ring bevatten. Decarboxylering van alle carboxylgroepen in **D** levert **E** ($C_{18}H_{20}O_3$). Een molecuul **E** heeft een symmetrievlak.



2. Teken de structuurformule van **D** en die van **E**. Geef in beide structuurformules ook de stereochemie aan.



Voor de [3+2]-cycloadditie is zwitterion **B1** van **A1** de drie-atomige verbinding. 2p

Dus is 4-methoxybenzaldehyde de twee-atomige verbinding in deze reactie. 2p

De benzeenring reageert in het algemeen niet als twee-atomige verbinding, dus reageert de C=O groep van het 4-methoxybenzaldehyde. 4p

Het enigszins negatief geladen O atoom bindt zich aan het positieve C atoom van het zwitterion **B1**. 4p

Het reactieproduct **D** (*cis*-dimethyl-2,5-diaryltetrahydrofuraan-3,3-dicarboxylaat) moet de *cis*-configuratie hebben. 2p

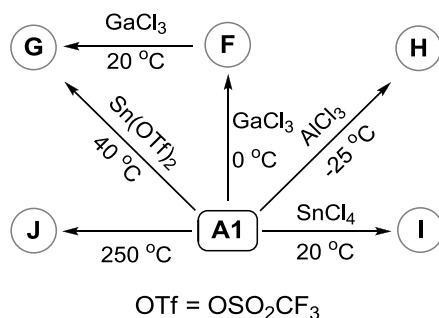
Bij de decarboxylering verdwijnen de CO₂Me groepen en ontstaat **E** (2,5-bis(4-methoxyfenyl)tetrahydrofuraan, in overeenstemming met C₁₈H₂₀O₃). 4p

De arylgroepen zitten in de *cis*-configuratie, anders kan het uiteindelijke product **E** geen symmetrievlak bezitten. 4p

totaal voor de structuurformule van **D** 14p

totaal voor de structuurformule van **E** 8p

Als geen andere verbinding(en) aanwezig is (zijn) kan verbinding **A** toch verschillende omzettingen ondergaan mits een katalysator aanwezig is. Sommige typische omzettingen van **A1** zijn in het onderstaande schema weergegeven.



De volgende set van fysisch-chemische data is verkregen (zie tabel 1). Deze zijn nodig voor het bepalen van de structuren van verbindingen **F-J**. De volgende resultaten zijn verkregen:

- F** en **G** hebben dezelfde molecuulformule als verbinding **A1**;
- G** is de meest stabiele stereo-isomeer;
- H** en **I** zijn structuurisomeren;
- H** is gevormd als een enkelvoudige diastereo-isomeer met een C₂ symmetrie-as. Dat wil zeggen dat het molecuul na een rotatie van 180° rond de C₂ symmetrie-as identiek is;
- I** is gevormd als een mengsel van twee diastereo-isomeren;
- J** is een derivaat van naftaleen (in een molecuul naftaleen zitten twee benzeenringen aan elkaar, C₁₀H₈).

In de reactie die tot de vorming van **I** leidt, reageert het ene molecuul van **A1** overeenkomstig de hierboven beschreven manier, dus analoog aan die van **B**. Het andere molecuul van **A1** vertoont een ander gedrag. Dit gedrag wordt ook gedemonstreerd door het cyclopropaan **A2** (dimethyl 2-(3,4,5-trimethoxyfenyl)cyclopropaan-1,1-dicarboxylaat = verbinding **A** met X = 3,4,5-(MeO)₃) in een reactie met SnCl₄ waarbij een mengsel van twee diastereo-isomeren **K** ontstaat. De meest voorkomende isomeer heeft een symmetriecentrum. Verbinding **A2** vertoont een vergelijkbare reactiviteit in een reactie met **G** en Sn(OTf)₂ als katalysator, waarbij **L** ontstaat.

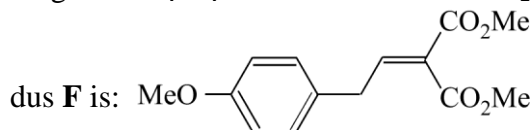


Tabel 1. Informatie over de verbindingen

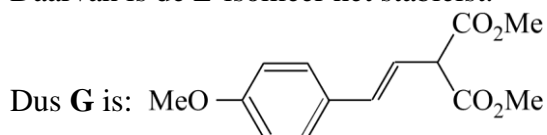
	Ratio van het aantal H bevattende groepen					Empirische formule
	Niet aromatisch				Aromatisch	
	CH	CH ₂	CH ₃	OH	CH	
A1	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
F	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
G	1+1+1	0	2+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
H	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	2+2+1+1+1	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
J	0	0	1+1	1	1+1+1+1+1	(C ₁₃ H ₁₂ O ₄) _n
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	(C ₁₆ H ₂₀ O ₇) _n
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	2+2+1	(C ₅ H ₆ O ₂) _n

3. Schrijf de structuurformules van **F**, **G**, **H**, **I**, **J** en **L** op en die van de meest voorkomende isomeer van **K**.

F en **G** zijn isomeren van **A1**. De aantallen CH₃ groepen en aromatische CH groepen in **F** en **G** zijn gelijk aan die in **A1**. Dus is bij de isomerisatie van **A1** tot **F** en **G** wordt de cyclopropaangroep omgezet tot propeen. In **F** komt een CH₂ groep en een CH groep voor,

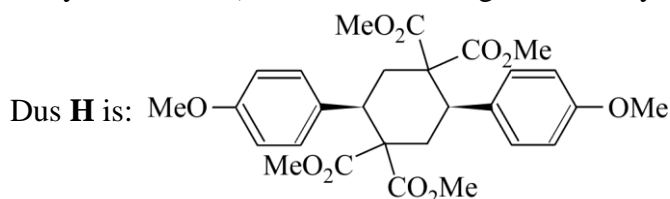


In **G** komen drie CH groepen voor. Dan zijn er twee mogelijkheden: de *E*-isomeer en de *Z*-isomeer. Daarvan is de *E*-isomeer het stabielst.

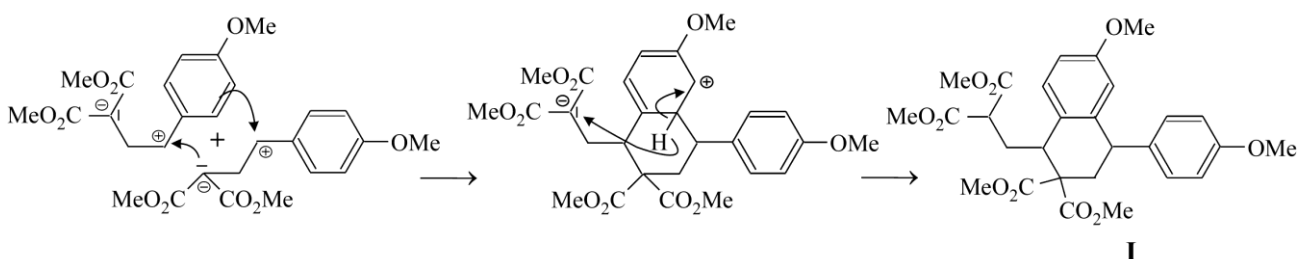


H en **I** zijn isomeren. In de opgave is vermeld dat een molecuul **I** wordt gevormd uit twee moleculen **A1**. Dus zijn **H** en **I** beide dimeren van **A1**.

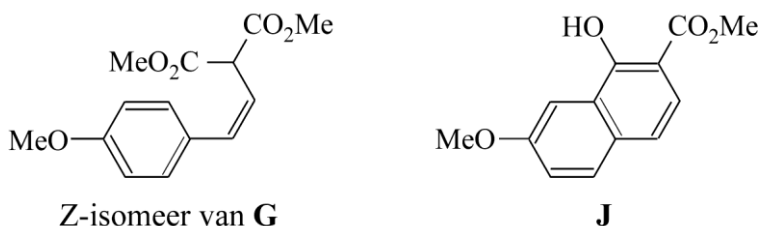
In een molecuul **H** is de verhouding tussen alle H bevattende groepen hetzelfde als in een molecuul **A1**. Dat betekent dat een molecuul **H** wordt gevormd door additie van twee moleculen **A1** in de vorm van **B1**, waarbij het positief geladen C atoom van het ene molecuul **B1** zich bindt aan het negatief geladen C atoom van het andere molecuul **B1** en vice versa. Er ontstaat dan een derivaat van cyclohexaan. Daarvan zijn er weer twee mogelijkheden: één met de benzeengroepen in de *cis*-oriëntatie en één in met de benzeengroepen in de *trans*-oriëntatie. De *cis*-verbinding heeft een C₂ symmetrie-as (de *trans*-verbinding heeft een symmetrie-centrum).



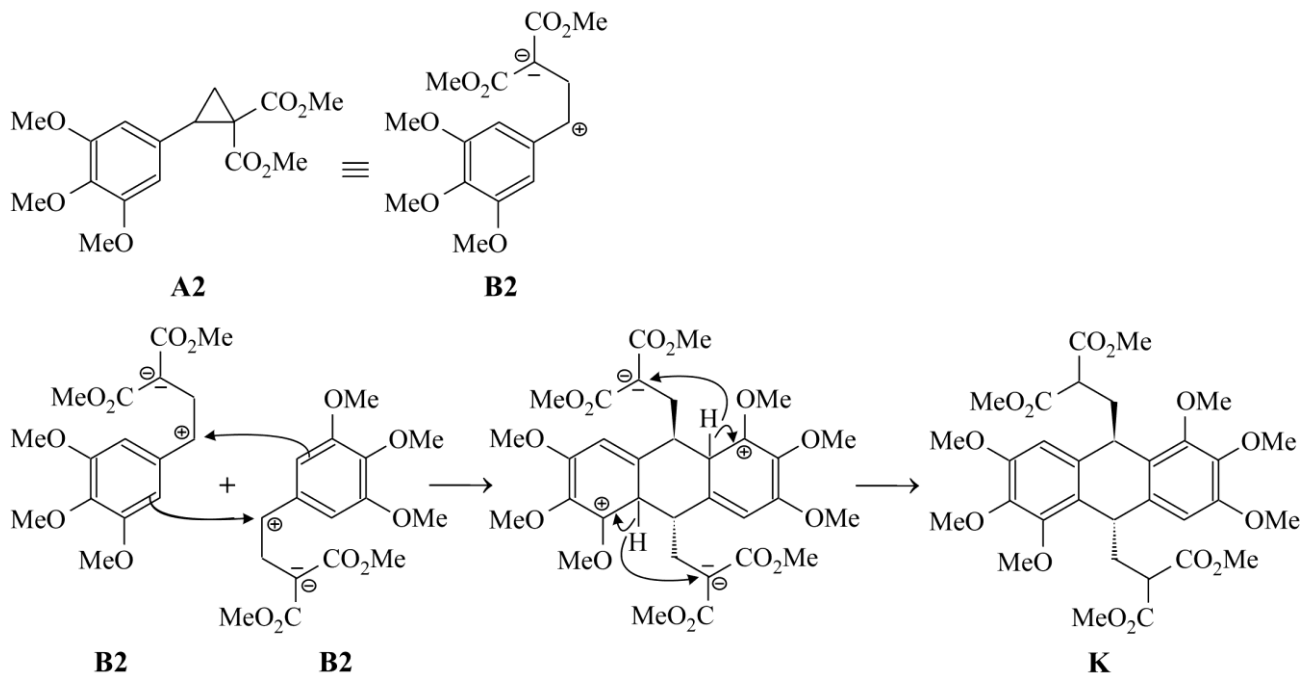
Bij de vorming van **I** bindt een positief geladen C atoom van het zwitterion **B1** aan het negatief geladen C atoom van een ander zwitterion **B1**. Een molecuul **I** heeft één aromatisch H atoom minder dan een molecuul **H**. Dat kan als een extra C–C binding via een Friedel-Crafts alkylering wordt gevormd tussen een aromatisch C atoom van het ene molecuul **B1** en een positief geladen C atoom van het andere molecuul **B1**:



Een molecuul **J** heeft vijf aromatische CH groepen, twee CH₃ groepen en één OH groep. De molecuulformule is C₁₃H₁₂O₄. **J** kan worden gevormd uit de *Z*-isomeer van **G**. Een nieuwe aromatische ring wordt dan gevormd door intramoleculaire Friedel-Crafts acylering:

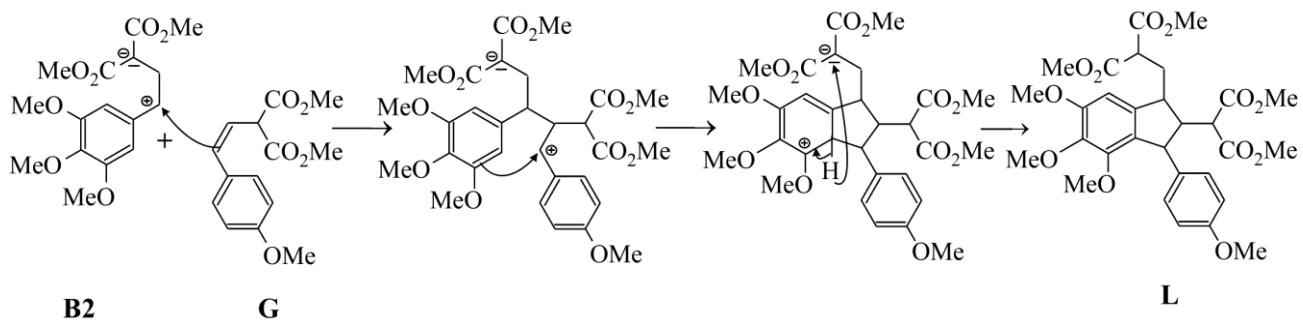


K is een symmetrisch dimeer van **A2**. Het relatieve aantal aromatische CH groepen in een molecuul **K** is minder dan in een molecuul **A2**. Dat kan wanneer twee moleculen **A2** in de vorm van het zwitterion **B2** met elkaar reageren op een vergelijkbare manier als de reactie van vraag 1. Het ortho C atoom van het ene molecuul **B2** bindt zich aan het positief geladen C atoom van het andere molecuul en omgekeerd. Er kunnen dan weer twee isomeren ontstaan, waarvan de *trans*-isomeer een symmetriecentrum bezit.



Een molecuul **L** heeft 36 H atomen; het ontstaat dus uit een molecuul **A2** (in de vorm van het zwitterion **B2**) en een molecuul **G**. Het positieve C atoom in **B2** valt aan op de dubbele binding in **G**. Daarna bindt het ortho C atoom van het **B2** molecuul aan het nieuwe positief geladen C atoom van **G**, waarbij een vijfring ontstaat.

De vorming van **L**:



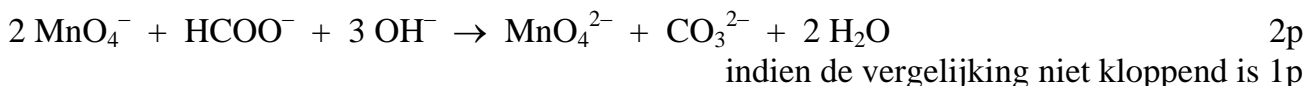
totaal 70p
 structuurformule van **F** 8p
 structuurformule van **G** 6p
 structuurformule van **H** 12p
 structuurformule van **I** 12p
 structuurformule van **J** 8p
 structuurformule van **K** 12p
 structuurformule van **L** 12p

Opgave 7. Diverse permanganometrie (8 punten)

Vraag	1	2	3				4	5		Totaal
			a	b	c	d		a	b	
Punten	2	2	4	2	2	6	7	7	2	34

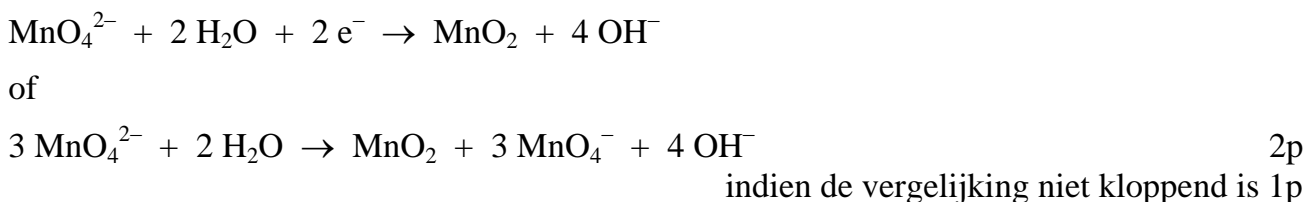
Van veel reductoren kan de hoeveelheid worden bepaald door een titratie met permanganaat in basisch milieu, waarbij de permanganaationen worden gereduceerd tot manganaationen.

- Schrijf de reactievergelijking in ionen op van de titratie van mierenzuur (methaanzuur) met permanganaat in een 0,5 M NaOH oplossing.



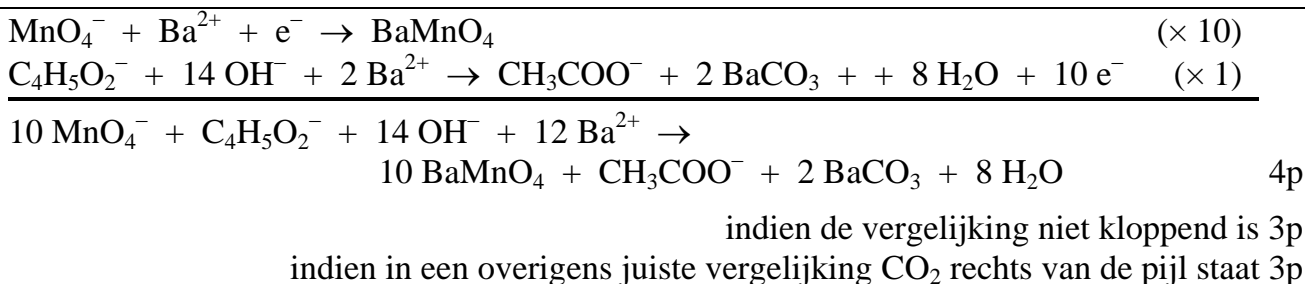
Een titratie met permanganaat in basisch milieu wordt vaak uitgevoerd in aanwezigheid van een bariumzout, wat leidt tot een neerslag van het manganaat als BaMnO_4 .

- De toevoeging van het bariumzout verhindert dat een reductie van manganaat als nevenreactie zou optreden. Schrijf de vergelijking van een mogelijke nevenreactie op.



Men brengt 10,00 mL (V_{Mn}) van een 0,0400 M (c_{Mn}) KMnO_4 oplossing in elk van de erlenmeyers **A**, **B**, en **C**. Verschillende experimenten worden uitgevoerd met de inhoud van elke erlenmeyer.

- Aan erlenmeyer **A** worden toegevoegd: een oplossing met onbekende hoeveelheid (m_{CZ}) crotonzuur (CZ, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$) een base en bariumnitraat (beide in overmaat). Het mengsel wordt gedurende 45 min verwarmd. Onder deze reactieomstandigheden staat ieder crotonzuurmolecuul 10 elektronen af.
 - Schrijf de totale reactievergelijking in ionen op.



Men voegt daarna 8,00 mL (V_{CN}) van een 0,0100 M (c_{CN}) kaliumcyanide-oplossing toe aan het mengsel waarbij de volgende reactie optreedt:



Het neerslag van BaMnO_4 wordt afgefiltreerd en de overmaat aan cyanide in het filtraat wordt getitreerd met $0,0050 \text{ M}$ (c_{Ag}) AgNO_3 oplossing tot een neerslag begint te ontstaan. Bedenk dat CN^- en CNO^- vergelijkbaar zijn met halogenide-ionen, maar dat CNO^- met Ag^+ een oplosbaar zout geeft.

- b) Schrijf de formule van het complex op dat in deze titratie wordt gevormd als Ag^+ aan de cyanide-oplossing wordt toegevoegd totdat het neerslag wordt gevormd.

De reactievergelijking is: $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
 Dus de formule van het complex is: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

2p

- c) Schrijf de formule van het gevormde neerslag op.

De reactie vergelijking is: $\text{Ag}^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightarrow \text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ of $\text{Ag}^+ + \text{CN}^- \rightarrow \text{AgCN}$
 Dus de formule van het neerslag is: $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ of AgCN

2p

- d) Bereken de massa van het crotonzuur (in mg) als $5,40 \text{ mL}$ (V_{Ag}) van de zilverzoutoplossing wordt verbruikt om het eindpunt van de titratie te bereiken.

Berekening:

Bij de titratie reageerde $5,40 \times c_{\text{Ag}}$ mmol Ag^+ met $2 \times 5,40 \times c_{\text{Ag}}$ mmol CN^- . 1p

Dus heeft $V_{\text{CN}} \times c_{\text{CN}} - 2 \times 5,40 \times c_{\text{Ag}}$ mmol CN^- met MnO_4^- gereageerd. 1p

Dus was over na de reactie met CZ $2 \times (V_{\text{CN}} \times c_{\text{CN}} - 2 \times 5,40 \times c_{\text{Ag}})$ mmol MnO_4^- . 1p

Dus heeft $\{V_{\text{Mn}} \times c_{\text{Mn}} - 2 \times (V_{\text{CN}} \times c_{\text{CN}} - 2 \times 5,40 \times c_{\text{Ag}})\}$ mmol MnO_4^- met CZ gereageerd. 1p

Dus er was $\frac{1}{10} \times \{V_{\text{Mn}} \times c_{\text{Mn}} - 2 \times (V_{\text{CN}} \times c_{\text{CN}} - 2 \times 5,40 \times c_{\text{Ag}})\}$ mmol CZ. 1p

Dat is $\frac{1}{10} \times \{V_{\text{Mn}} \times c_{\text{Mn}} - 2 \times (V_{\text{CN}} \times c_{\text{CN}} - 2 \times 5,40 \times c_{\text{Ag}})\} \times 86,09 =$

$\frac{1}{10} \times \{10,00 \times 0,0400 - 2 \times (8,00 \times 0,0100 - 2 \times 5,40 \times 0,00500)\} \times 86,09 = 3,00 \text{ mg CZ.}$ 1p

totaal 6p

Wanneer in vraag b een onjuiste verhouding tussen Ag^+ en CN^- is gegeven en daar hier consequent juist mee is doorgerekend, dit goed rekenen.

4. Aan erlenmeyer **B** worden toegevoegd: een crotonzuuroplossing met andere concentratie dan in **A**. Bovendien wordt een overmaat van een base toegevoegd. In dit nieuwe mengsel ontbreekt het bariumzout. In plaats van cyanide wordt dit keer een overmaat KI toegevoegd als reducerend reagens. Het reactiemengsel wordt aangezuurd en het gevormde jood getitreerd met 0,1000 M (c_S) thiosulfaatoplossing. Om het eindpunt van de titratie te bereiken wordt 4,90 mL (V_{S1}) van de deze oplossing verbruikt.

Bereken de massa van het crotonzuur (in mg).

Berekening:	
Reacties:	
Permanganaat met CZ:	
$10 \text{MnO}_4^- + \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^- + 14 \text{OH}^- \rightarrow 10 \text{MnO}_4^{2-} + \text{CH}_3\text{COO}^- + 2 \text{CO}_3^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$	
Reacties met jodide:	
$2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{I}^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{I}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$	1p
en	
$\text{MnO}_4^{2-} + 4 \text{I}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	1p
Titratie:	
$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$	
Stel er was n_{CZ} mmol crotonzuur aanwezig.	
Na reactie met CZ was dan nog $V_{Mn} \times c_{Mn} - 10n_{CZ}$ mmol MnO_4^- aanwezig en $10n_{CZ}$ mmol MnO_4^{2-} gevormd.	1p
$V_{Mn} \times c_{Mn} - 10 n_{CZ}$ mmol MnO_4^- levert $2,5 \times (V_{Mn} \times c_{Mn} - 10 n_{CZ})$ mmol I_2 en $10n_{CZ}$ mmol MnO_4^{2-} levert $2 \times 10n_{CZ}$ mmol I_2 .	
Dus totaal ontstaat $\{2,5 \times (V_{Mn} \times c_{Mn} - 10 n_{CZ}) + 2 \times 10n_{CZ}\}$ mmol I_2 .	1p
Bij de titratie reageerde $V_{S1} \times c_s$ mmol thiosulfaat met $\frac{1}{2} \times V_{S1} \times c_s$ mmol I_2 .	1p
Dus $\{2,5 \times (V_{Mn} \times c_{Mn} - 10 n_{CZ}) + 2 \times 10n_{CZ}\} = \frac{1}{2} \times V_{S1} \times c_s$ of	
$\{2,5 \times (10,00 \times 0,0400 - 10 n_{CZ}) + 2 \times 10n_{CZ}\} = \frac{1}{2} \times 4,90 \times 0,100$	1p
Dit levert $n_{CZ} = 0,151$ mmol.	
De massa van het crotonzuur was dus $0,151 \times 86,09 = 13,00$ mg.	1p
	totaal 7p

5. Aan erlenmeyer C wordt een tin(II)oplossing toegevoegd en het mengsel wordt zwak basisch gemaakt. Tin(II) wordt kwantitatief geoxideerd tot Sn(OH)_6^{2-} , waarbij een neerslag ontstaat als gevolg van de reductie van het permanganaat. Dit neerslag is een binaire stof met formule Mn_xO_y . Het neerslag wordt afgefiltreerd, gewassen en gedroogd bij 250 °C. De massa van het watervrij neerslag (m_{prec}) bedraagt 28,6 mg. Het neerslag wordt opgelost in H_2SO_4 in aanwezigheid van overmaat kaliumjodide. Het gevormde jood wordt getitreerd met 0,1000 M thiosulfaatoplossing. Om het eindpunt van de titratie te bereiken is 2,50 mL (V_{S_2}) van deze oplossing nodig.

a) Leid de waarde van x en de waarde van y af. Schrijf ook de vergelijking van de neerslagreactie op.

Afleiding:	
Voor de titratie was nodig $V_{\text{S}_2} \times 0,1000 = 2,50 \times 0,1000 = 0,250$ mmol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ nodig. Deze hoeveelheid $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ heeft 0,250 mmol elektronen afgestaan. Dan is door de 28,6 mg neerslag ook 0,250 mmol elektronen opgenomen.	1p
Een mol elektronen wordt dus opgenomen door $28,6 / 0,250 = 114,4$ g neerslag. Dit heet de equivalentmassa van Mn_xO_y .	1p
De formule van het neerslag kan niet MnO_2 zijn. De vergelijking van de halfreactie van MnO_2 is $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$. De equivalentmassa van MnO_2 is dus $86,94 / 2 = 43,47$ g mol ⁻¹ .	1p
De formule van het neerslag kan ook niet Mn_2O_3 zijn. De vergelijking van de halfreactie van Mn_2O_3 is $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$. De equivalentmassa van Mn_2O_3 is dus $157,9 / 2 = 78,94$ g mol ⁻¹ .	1p
Het neerslag kan wel een combinatie van tweewaardig en driewaardig mangaanoxide zijn: $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, dus Mn_3O_4 . De vergelijking van de halfreactie van Mn_3O_4 is $\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$. De equivalentmassa van Mn_3O_4 is dus $228,8 / 2 = 114,4$ g mol ⁻¹ .	2p
Vergelijking van de neerslagreactie:	
$3 \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_2\text{O} + 13 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + 16 \text{OH}^-$ (× 2)	
$\text{Sn(OH)}_4^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Sn(OH)}_6^{2-} + 2 \text{e}^-$ (× 13)	
<hr/> $6 \text{MnO}_4^- + 13 \text{Sn(OH)}_4^{2-} + 16 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Mn}_3\text{O}_4 + 13 \text{Sn(OH)}_6^{2-} + 6 \text{OH}^-$	1p
totaal 5a 7p	

b) Bereken de massa van het tin in het monster (in mg).

Berekening:	
De molverhouding Sn : Mn_3O_4 is 13 : 2	
Er was $\frac{28,6}{228,8}$ mmol Mn_3O_4 ontstaan, dus reageerde $\frac{28,6}{228,8} \times \frac{13}{2}$ mmol Sn (in de vorm van Sn(OH)_4^{2-}).	
Dus zat er $\frac{28,6}{228,8} \times \frac{13}{2} \times 118,7 = 96,4$ mg Sn in het monster.	1p

Opgave 8. Het unieke leven van archaea (8 punten)

Vraag	1	2	3	4	5	6	7	8	9		Totaal
			a	b							
Punten	2	7	3	8	4	4	5	4	3	5	45

Archaea (of archaeobacteriën) zijn ééncellige micro-organismen die op moleculair niveau wezenlijk verschillen van bacteriën en eukaryoten.

Voor sommige archaea is de enzymatische reactie van methylamine met water de belangrijkste energiebron. Bij een experiment werd een archaea stam gekweekt bij pH = 7 onder anaërobe (zuurstofvrije) omstandigheden op een voedingsbodem met $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$ als enige energiebron. Na een bepaalde incubatietijd werd een monster getrokken van het gas dat boven de archaea cultuur aanwezig was. Dit monster werd verder geanalyseerd. Het gas bleek een mengsel te zijn van twee stoffen **A** en **B** in de molverhouding 1,00 : 3,00. De relatieve dichtheid van het gasmengsel ten opzichte van H_2 is 12,0.

1. Bereken het volumepercentage van **A** en het volumepercentage van **B** in het mengsel.

Berekening:	
Voor gassen geldt dat de volumeverhouding gelijk is aan de molverhouding.	1p
Dan is het volumepercentage A 25% en dat van B 75%,	1p
	totaal 2p

2. Leid de formules van **A** en **B** af. Ga ervan uit dat de moleculen van het opgevangen gas geen N atomen bevatten.

Afleiding:	
De gemiddelde molaire massa van het gas is $12,0 \times 2,0 = 24,0 \text{ g mol}^{-1}$.	1p
Er zijn geen twee verschillende gassen met molaire massa $24,0 \text{ g mol}^{-1}$. Dus moet het ene gas een lagere molaire massa dan $24,0 \text{ g mol}^{-1}$ hebben en het andere een hogere.	1p
Er kunnen bij de reactie theoretisch twee gassen ontstaan met een lagere molaire massa dan $24,0 \text{ g mol}^{-1}$: H_2 en $^{13}\text{CH}_4$.	
Als H_2 gas A zou zijn, is de molaire massa M_B van het andere gas te berekenen uit:	
$\frac{2,016 + 3M_B}{4} = 24,0$. Hieruit volgt $M_B = 31,3$. Er is geen gas met ^{13}C , H, en/of O in de moleculen met die molaire massa.	
Als $^{13}\text{CH}_4$ gas B zou zijn, is de molaire massa M_A van het andere gas te berekenen uit:	
$\frac{M_A + 3 \times 17,03}{4} = 24,0$. Hieruit volgt $M_A = 45,0$. dat is de molaire massa van $^{13}\text{CO}_2$.	
Dus A is $^{13}\text{CO}_2$ en B is $^{13}\text{CH}_4$.	5p
	totaal 7p

3. Schrijf de vergelijking op van de enzymatische reactie van methylamine met water, die in het bovenbeschreven experiment optrad. Neem daarin van elke soort deeltjes de vorm op waarin die het meest voorkomt.

$4 \text{ } ^{13}\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ } ^{13}\text{CH}_4 + \text{ } ^{13}\text{CO}_2 + 4 \text{ NH}_4^+$	3p
de juiste reactieproducten, al dan niet geprotoneerd	1p
methylamine en/of ammoniak geprotoneerd	1p
juiste coëfficiënten	1p

In veel archaea komen enzymen voor die het residu (eenheid) van het α -aminozuur **X** bevatten. Het is bekend dat **X**:

- uit moleculen bestaat met atomen van 4 verschillende elementen;
- 18,8 massaprocent zuurstof bevat;
- eigen specifiek tRNA heeft en bij translatie wordt ingebouwd in eiwitten (proteïnen).

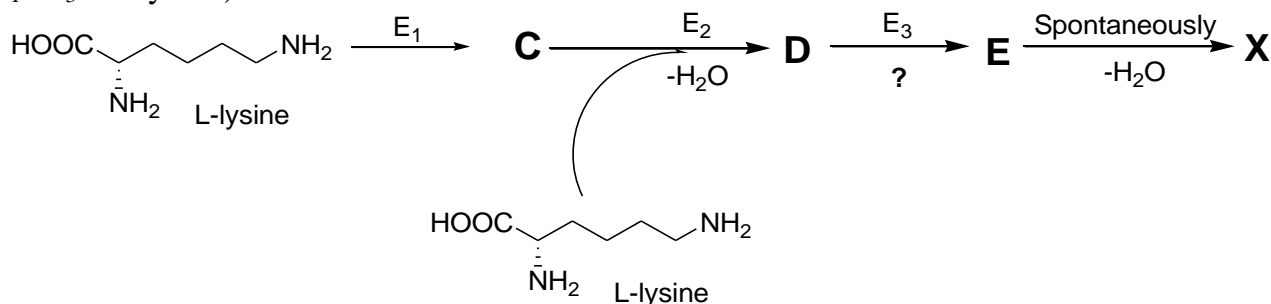
Het aminozuur *L*-lysine (zie de structuur in het schema op de volgende pagina) is geïdentificeerd als de **X** precursor in archaea. Alle C en N atomen die voorkomen in **X** zijn afkomstig van twee lysinemoleculen. Men heeft een aantal verschillend gelabelde *L*-lysines (*L*-lysines, waarvan de moleculen verschillende isotopen bevatten) gebruikt om de biosynthese van **X** op te helderen. De resultaten zijn weergegeven in de onderstaande tabel.

isotopensamenstelling van <i>L</i> -lysine	Molaire massa (afgerond op een geheel getal) van een X residu (RCH(NH ₂)CO), gebonden aan tRNA (g mol ⁻¹)
normaal	238
alle koolstofatomen ¹³ C, alle stikstofatomen ¹⁵ N	253
ϵ -amino groep met ¹⁵ N	239

4. Bereken de molecuulformule van **X**.

Berekening:	
De molaire massa van X is $238 + 17 = 255 \text{ g mol}^{-1}$ (residu plus OH groep).	1p
Aantal O atomen in een molecuul X is: $\frac{0,188 \times 255}{16,00} = 3$.	1p
Twee lysinemoleculen bevatten 12 C atomen en 4 C atomen, dus totaal 16 C en N.	1p
Uit de regels 1 en 2 van de tabel volgt dat 15 van de 16 C en N atomen in een molecuul X terechtkomen.	1p
Uit de regels 1 en 3 van de tabel volgt dat één van de twee ϵ -N atomen verloren raakt tijdens de biosynthese van X .	1p
Dus een molecuul X bevat 12 C atomen en 3 N atomen.	1p
De massa van de H atomen in een molecuul X is dus $255 - 12 \times 12 - 3 \times 14 - 3 \times 16 = 21 \text{ u}$.	
Dat zijn 21 H atomen.	1p
Dus de formule van X is C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O ₃ .	1p
	totaal 8p

De biosynthese van **X** in archaea verloopt volgens het onderstaande schema (E₁ - E₃ - enzymen):



In de eerste stap wordt lysine omgezet tot zijn structuurisomeer (α -aminozuur, **C**) Een

molecuul **D** bevat een peptidebinding en een molecuul **E** een aldehydegroep ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$).

Alle (reactie)coëfficiënten in het bovenstaande schema zijn gelijk aan 1.

5. Leid de molecuulformules van **C**, **D** en **E** af.

Vink hieronder het reactietype (**slechts één**) aan dat bij de E₃ gekatalyseerde reactie hoort.

Afleiding:

De molecuulformules van lysine is C₆H₁₄N₂O₂. Als **C** een isomeer is van lysine heeft **C** ook molecuulformule C₆H₁₄N₂O₂.

Twee moleculen **C** hebben dus 12 C atomen, 28 H atomen, 4 N atomen en 4 O atomen. Bij de vorming van een molecuul **D** uit twee moleculen **C** wordt één molecuul H₂O afgestaan.

De molecuulformule van **D** is dus C₁₂H₂₆N₄O₃.

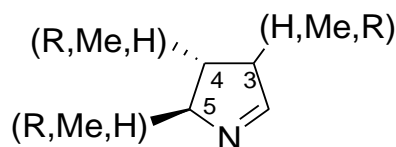
Een molecuul **E** moet twee H atomen en één O atoom meer hebben dan een molecuul **X**. De molecuulformule van **X** is C₁₂H₂₁N₃O₃ (zie vorige vraag), dus de molecuulformule van **E** is C₁₂H₂₃N₃O₄.

Bij de omzetting van **D** naar **E** (C₁₂H₂₆N₄O₃ → C₁₂H₂₃N₃O₄) wordt (kennelijk) een NH₃ molecuul afgestaan en komt er een O atoom bij. Dat wijst op **oxidatieve deaminering**.

- Oxidatieve deaminering;
- Decarboxylering;
- Intermoleculaire deaminering;
- Hydroxylering;
- Hydrolyse van de peptidebinding.

totaal 4p
 juiste formules van **C**, **D** en **E**, per juiste formule 1p
 oxidatieve deaminering juist 1p

Een molecuul van stof **X** bevat het hieronder weergegeven fragment:



R is een zware substituent ($M > 100 \text{ g mol}^{-1}$). C atoom 3 is niet-asymmetrisch, de C atomen 4 en 5 zijn wel asymmetrisch. Alle C atomen in de ring zijn tenminste aan één H atoom gebonden. Iedere substituent (H, Me en R) komt slechts één keer voor.

6. Bepaal de positie van de substituenten H, Me, and R.

Toelichting:
 Het H atoom moet aan C atoom 3 zijn gebonden, anders zou C atoom 3 asymmetrisch zijn. 1p
 De heterocyclische ringstructuur wordt gevormd door reactie van de α -aminogroep afkomstig van **C** met de carbonylgroep die is ontstaan bij de oxidatieve deaminering (waarbij de andere aminogroep is verdwenen - van de twee oorspronkelijke ϵ -stikstofatomen bleef er één over). 1p
 Dan moet de methylgroep aan C atoom 4 zitten en de groep R aan C atoom 5: 2p

totaal 4p

7. Teken de structuurformule van **C** en die van **X** met de juiste stereochemie. De stereochemische structuren bij de omzettingen van **C** naar **X** worden niet aangetast, maar blijven intact. Geef elk stereochemische centrum aan met *R* of *S*.

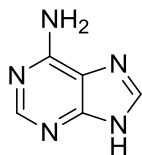
Als je terugrekent van **X** via **E** krijg je de volgende structuurformule voor **C**:

De stereochemie van **C** is afgeleid van bovenstaand cyclische fragment, met in acht neming van het gegeven dat geen isomerisatie plaatsvindt van **C** naar **X**. 2,5p
 Hoewel beide aminogroepen van een lysinemolecuul een peptidebinding kunnen vormen met een molecuul **C**, levert alleen de vorming met de ϵ -aminogroep een α -aminozuur. Dus **X** is:

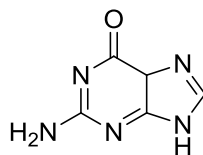
2,5p

totaal 5p
 aftrek voor elk fout of niet aangegeven stereocentrum 0,5p

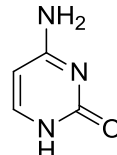
Slechts één codon is verantwoordelijk voor het inbouwen van residuen van **X** in eiwitten van archaea. De stikstofbasen die dit codon vormen, bevatten in totaal twee exocyclische (niet-cyclische) aminogroepen en drie exocyclische zuurstofatomen.



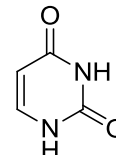
adenine



guanine



cytosine



uracil

8. Vul de onderstaande tabel in om de nucleotidesamenstelling van het codon dat codeert voor **X** te achterhalen. **Vink slechts één hokje aan in iedere regel.**

stikstofbase	aantal basen in het codon				
	1	2	3	0 of 1	1 of 2
A	√				
C				√	
G				√	
U	√				

Uitleg:

A heeft één aminogroep en geen zuurstofatoom.

C heeft één aminogroep en één zuurstofatoom.

G heeft één aminogroep en één zuurstofatoom.

U heeft geen aminogroep en twee zuurstofatomen.

Twee aminogroepen in het codon betekent dat één U erin moet voorkomen.

1p

Eén U heeft één zuurstofatoom. C of G zorgt voor het derde zuurstofatoom en nog een aminogroep.

2p

A levert de tweede aminogroep.

1p

Dus het codon bevat in ieder geval A en U en bovendien C of G.

totaal 4p

indien meer dan één vakje op een regel is aangevinkt 0p

Het onderstaande mRNA-fragment bevat codons die coderen voor het inbouwen van residuen van **X** in een archaea-enzym:

5'...AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC...3'

- 9a. Hoeveel aminozuurresiduen worden ten gevolge van de translatie van het gegeven mRNA-fragment ingebouwd in het archaea-enzym? Maak gebruik van de tabel met de genetische code.

In het codon voor **X** moet één U en één A voorkomen. De enige mogelijkheden in het gegeven fragment zijn UAG en UGA. Beide zijn STOPcodons, maar één van de twee moet verantwoordelijk zijn voor het inbouwen van **X** residuen in eiwitten door archaeabacteriën. En dat is UAG, omdat gegeven is dat **X** meer dan één keer in het enzymfragment voorkomt en UAG twee keer in het mRNA fragment (en UGA één keer). Hieronder zijn alle codons in het mRNA fragment aangegeven:

...AA|UAG|AAU|UAG|CGG|AAC|AGA|GGG|UGA|C...

Er zitten dus 8 codons in het fragment, met UGA als STOPcodon. Dus codeert het fragment voort 7 aminozuren (6 verschillende, omdat **X** twee keer voorkomt).

3p

- 9b. Schrijf de aminozuurvolgorde op ten gevolge van de translatie van het gegeven mRNA-fragment. Let op: er komt meer dan één **X** residu voor (in het antwoord). Vul de vakjes in met de juiste (drieletter) aminozuurafkortingen (van het N- naar het C-uiteinde).
 Let op: er staan teveel vakjes. Als er meer dan één mogelijkheid is, schrijf dan al die mogelijkheden op, gescheiden met een “/”. Als de translatie wordt gestopt vanaf een bepaald punt, schrijf dan “STOP” en laat alle vakjes rechts daarvan leeg.

X	Asn	X	Arg	Asn	Arg	Gly	STOP		
---	-----	---	-----	-----	-----	-----	------	--	--

5p
 totaal 9a + 9b 8p

(a) RNA Codons voor de twintig aminozuren

tweede base

	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	STOP	STOP	A
	Leu	Ser	STOP	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gln	Arg	A
	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met(start)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

derde base

aminozuur afkorting:

- Ala = alanine
- Arg = arginine
- Asn = asparagine
- Asp = asparaginezuur
- Cys = cysteïne
- Glu = glutaminezuur
- Gln = glutamine
- Gly = glycine
- His = histidine
- Ile = isoleucine
- Leu = leucine
- Lys = lysine
- Met = methionine
- Phe = fenylalanine
- Pro = proline
- Ser = serine
- Thr = threonine
- Trp = tryptofaan
- Tyr = tyrosine
- Val = valine

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period																			
1	1 H 1.008																	2 He 4.0026	
2	3 Li 6.94	4 Be 9.0122											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.948	
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.63	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798	
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc [97.91]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	* 71 Lu 174.97	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [208.98]	85 At [209.99]	86 Rn [222.02]	
7	87 Fr [223.02]	88 Ra [226.03]	** 103 Lr [262.11]	104 Rf [265.12]	105 Db [268.13]	106 Sg [271.13]	107 Bh [270]	108 Hs [277.15]	109 Mt [276.15]	110 Ds [281.16]	111 Rg [280.16]	112 Cn [285.17]	113 Uut [284.18]	114 Fl [289.19]	115 Uup [288.19]	116 Lv [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]	
*Lanthanoids			* 57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [144.91]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05			
**Actinoids			** 89 Ac [227.03]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237.05]	94 Pu [244.06]	95 Am [243.06]	96 Cm [247.07]	97 Bk [247.07]	98 Cf [251.08]	99 Es [252.08]	100 Fm [257.10]	101 Md [258.10]	102 No [259.10]			