

Voorronde 2, 1997

Opgaven

woensdag 16 april 1997



29th International Chemistry Olympiad

29e Olympiade Internationale de la Chimie

- ◇ Deze voorronde bestaat uit 14 vragen: oefenopgaven 4, 9, 15, 29, 35 en 38 uit Canada
- ◇ De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 punten
- ◇ De voorronde duurt maximaal 3 klokuren
- ◇ Benodigd hulpmiddel: rekenapparaat (BINAS niet toegestaan)
- ◇ In de kantlijn is vóór elke vraag het aantal punten vermeld dat een juist antwoord op die vraag oplevert



Opgave 1 (13 punten)

Ni is in contact met $100 \text{ cm}^3 \text{ Ni}^{2+}$ -oplossing van onbekende concentratie en Cu is in contact met $100 \text{ cm}^3 0,010 \text{ M Cu}^{2+}$ -oplossing. De twee oplossingen zijn met elkaar verbonden door een zoutbrug en de potentiaal van deze cel wordt gemeten met een precisie van $0,01 \text{ mV}$. De temperatuur van het systeem is $25,00 \text{ }^\circ\text{C}$. Een bepaalde hoeveelheid CuCl_2 wordt aan de Cu^{2+} -oplossing toegevoegd. De potentiaal van de cel neemt dan met $9,00 \text{ mV}$ toe; de volumeverandering ten gevolge van de toevoeging is verwaarloosbaar. De molaire massa van CuCl_2 is $134,45 \text{ g mol}^{-1}$.

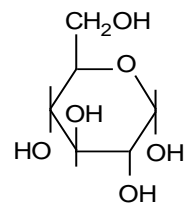
- 13 1 Bereken hoeveel mg CuCl_2 men heeft toegevoegd.



Opgave 2 (18 punten)

D-idose heeft op C-2, C-3 en C-4 de tegengestelde configuratie van *D*-glucose.

D-idose bestaat bij evenwicht zowel in een pyranose- (75%) als een furanosevorm (25%).



D-glucose

- 7 2 Teken de beide stoelconformaties van zowel het α - als van het β -anomeer van

D-idopyranose

- 2 3 Leg uit welke conformatie van deze beide anomeren volgens jou de meest stabiele is?

D-idose kan (via de Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein omzetting) isomeriseren tot een 2-ketose (*D*-sorbose).

- 3 4 Teken een furanosevorm van *D*-sorbose.

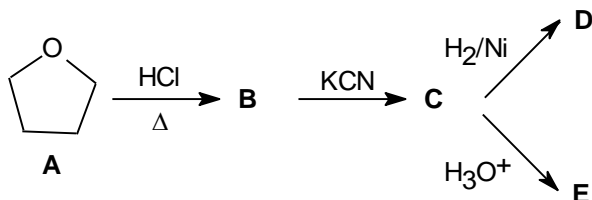
Bij verwarming ondergaat *D*-idose een reversibel verlies van water. Het bestaat dan voornamelijk in de 1,6-anhydro-*D*-idopyranosevorm.

- 6 5 Geef de reactievergelijking in structuurformules van de dehydratering van het anomeer waarvoor deze reactie gunstiger is. Leg uit waarom deze reactie niet optreedt met glucose.



Opgave 3 (20 punten)

Twee belangrijke basisstoffen (**D** en **E**) voor de synthese van een Nylon[®] worden gemaakt uit tetrahydrofuran (oxacyclopentaan, **A**).



- 20 6 Geef de reactiemechanismen voor deze synthetische route en de structuurformules van de verbindingen **B**, **C**, **D** en **E**.



Opgave 4 (19 punten)

Stikstofmonoxide NO is een eenvoudig molecuul dat al heel lang bekend is en uitgebreid bestudeerd is. Onlangs kreeg het hernieuwde belangstelling toen men ontdekte dat dit zeer reactieve, eenvoudige molecuul een sleutelrol speelt als neurotransmitter in een breed spectrum van biochemische systemen. Zoals altijd bij biochemisch actieve chemische stoffen rijst onmiddellijk een aantal belangrijke vragen: Hoe wordt het molecuul gemaakt? Wordt het opgeslagen of aangemaakt naar behoefte? Hoe wordt het opgeslagen? Hoe beïnvloedt dit molecuul biochemische processen? Hoe wordt het verwijderd als het niet langer nodig is? De anorganisch chemicus levert belangrijke bijdragen in de beantwoording van deze vragen door het ontwerpen van eenvoudige modelsystemen die de chemie in de meer ingewikkelde levende systemen nabootsen. Enkele relevante waarnemingen met betrekking tot de chemie van NO die leiden tot een beter begrip van zijn rol in biochemische processen volgen hier.

- Het superoxide-ion O_2^- reageert snel met NO in water onder fysiologische omstandigheden. Hierbij wordt het peroxonitrietion (dus geen nitraation) gevormd $[ONO_2]^-$.
- Peroxonitriet reageert snel met CO_2 of HCO_3^- in water. Dit levert naar men aanneemt $[ONO_2CO_2]^-$.
- Enzymen die men nitrietreductases noemt en die in het reactieve centrum Cu^+ bevatten, beïnvloeden de reductie van NO_2^- tot NO.
- Een monster NO(g) vertoont bij $50\text{ }^\circ\text{C}$ na snel samendrukken tot 100 atmosfeer een snelle drukafname bij constant volume ten gevolge van een chemische reactie. Op het moment dat het evenwicht zich weer opnieuw heeft ingesteld is de druk gedaald tot minder dan 66 atm.

- 6 7 \diamond Bereken het aantal valentie-elektronen in de deeltjes vermeld in a) en b).
- 6 8 \diamond Geef de structuurformules van $[ONO_2]^-$ en $[ONO_2CO_2]^-$ met de juiste geometrie rond de N- en C-atomen en geef aan tot welk reactietypes de reacties die in a) en b) beschreven zijn behoren.
- 2 9 \diamond Geef de reactievergelijking voor de reductie van NO_2^- met Cu^+ in een verdunde zuuroplossing.
- 5 10 \diamond Een van de producten in d) is N_2O . Wat is dan het andere product? Geef ook de bijbehorende reactievergelijking. Hoe is de vorming van deze twee producten met de experimentele waarnemingen in overeenstemming te brengen? Tot welk reactietype behoort deze reactie?



Opgave 5 (14 punten)

De reactie $X + Y + Z \rightarrow P + Q$ werd bestudeerd door meting van beginsnelheden. De volgende resultaten werden verkregen.

$[X]_0 \text{ mol l}^{-1}$	$[Y]_0 \text{ mol l}^{-1}$	$[Z]_0 \text{ mol l}^{-1}$	beginsnelheid $\frac{d[P]}{dt} \frac{\text{mol}}{\text{l h}^{-1}}$
0,01	0,01	0,01	0,002
0,02	0,02	0,01	0,008
0,02	0,02	0,04	0,016
0,02	0,01	0,04	0,016

- 6 11 \diamond Geef de orde van de reactie met betrekking tot X, Y en Z.

- 8 12 ◊ Bepaal de reactieconstante en de tijd die nodig is om de helft van X te verbruiken in een reactiemengsel met beginconcentraties:

$$[X] = 0,01 \text{ mol l}^{-1} \quad [Y] = 1,00 \text{ mol l}^{-1} \quad [Z] = 2,00 \text{ mol l}^{-1}$$



Opgave 6 (16 punten)

De concentratie opgelost O_2 is essentieel voor overleving van waterorganismen. De meeste vissoorten hebben bijvoorbeeld 5-6 ppm opgelost zuurstof nodig. Thermische vervuiling en de aanwezigheid van oxideerbare stoffen in water zijn deels verantwoordelijk voor een zuurstoftekort. Gewoonlijk wordt de zuurstofconcentratie gemeten met een 'zuurstofmeter'. Stel dat zo'n instrument niet beschikbaar is en dat je genoodzaakt bent om in een belangrijke zalmrivier de hoeveelheid opgelost O_2 te bepalen met behulp van de aangepaste Winklermethode. De benodigde chemicaliën staan in een laboratorium tot je beschikking. Met deze methode wordt Mn^{2+} door opgelost O_2 stoichiometrisch geoxideerd tot $MnO_2(s)$ en het gevormde MnO_2 wordt dan jodometrisch getitreerd.

Volgens deze methode voegt men 1 ml $MnSO_4$ -oplossing toe aan een watermonster (250 ml) in een erlenmeyer. Hierna voegt men 2 ml van een natriumhydroxide/jodide/natriumazide-oplossing toe. Men sluit de erlenmeyer goed af met een stop en de oplossingen worden grondig gemengd door de erlenmeyer herhaaldelijk om te keren. Men laat de suspensie staan tot het neerslag zich afgezet heeft. Dan voegt men 1 ml geconcentreerd zwavelzuur toe en de verkregen oplossing wordt getitreerd met $9,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ natriumthiosulfaatoplossing totdat een lichtgele kleur is bereikt. Men voegt 10-15 druppels stijfseeloplossing toe en titreert verder totdat de blauw-zwarte kleur net verdwenen is. Hiervoor is 27,53 ml van deze oplossing nodig.

- 9 13 ◊ Geef de vergelijkingen van de reacties die betrokken zijn bij deze bepaling.
- 7 14 ◊ Bereken de hoeveelheid opgelost zuurstof in massa-ppm (mg/kg).

Antwoordmodel

woensdag 16 april 1997



29th International Chemistry Olympiad

29e Olympiade Internationale de la Chimie

- ◇ De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 punten.
- ◇ Bij de correctie van het werk moet bijgaand antwoordmodel worden gebruikt. Daarnaast gelden de algemene regels, zoals die bij correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt.



Opgave 1 (13 punten)

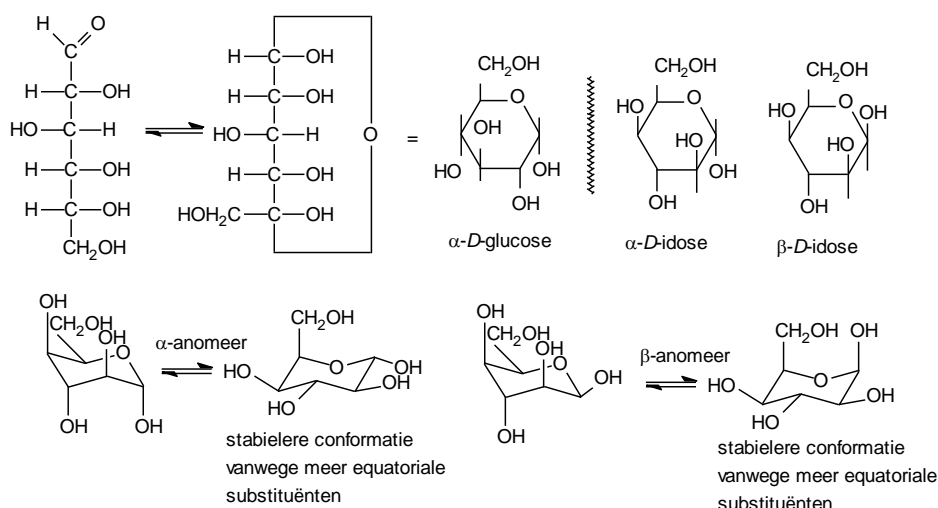
1 ◇ maximumscore 13 punten

- $\Delta V_{\text{bron}} = 9,00 \cdot 10^{-3} = V_{\text{bron,na}} - V_{\text{bron,voor}} =$ 1
- $\frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{na}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{voor}}}$ want $[\text{Ni}^{2+}]$ is niet veranderd 1
- constatering dat $[\text{Ni}^{2+}]$ niet belangrijk is 1
- juiste uitdrukking $V_{\text{bron}} = \Delta V^{\circ} - \frac{0,0591}{n} \log Q$, waarin Q = concentratiebreuk 2
- uitdrukking voor V_{bron} gebruiken voor ΔV_{bron} 1
- $9,00 \cdot 10^{-3} = \frac{0,0591}{2} \log ([\text{Cu}^{2+}]_{\text{na}} - \log 1,0 \cdot 10^{-2})$; invullen van de waarden 1
- $\log [\text{Cu}^{2+}]_{\text{na}} = \frac{2}{0,0591} (9,00 \cdot 10^{-3} - 0,0591) = -1,695$ 2
- $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{na}} = 0,0202 \text{ mol L}^{-1}$; $\Delta[\text{Cu}^{2+}] = 0,0202 - 0,010 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ 2
- Dus er is toegevoegd: $100 \text{ cm}^3 \cdot 0,010 \text{ mol l}^{-1} \cdot 134,45 \text{ g mol}^{-1} = 135 \text{ mg}$ 2



Opgave 2 (18 punten)

2 ◇ maximumscore 7 punten



(In het bovenste deel van deze figuur wordt aangegeven hoe je van een (bekend veronderstelde) Fischer-projectie van *D*-glucose, via een Tollens-projectie op de Haworth-projectie kunt uitkomen.)

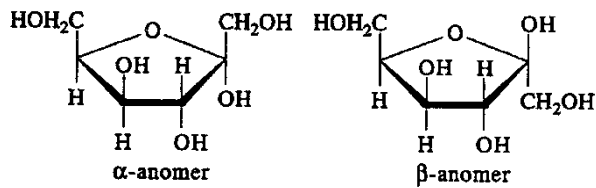
- juiste plaatsing OH op C-2, C-3 en C-4 3
- juist aangegeven α - (1,6-substituënten trans) en β -anomeer 2
- juiste omzetting naar tweede stoelconformatie 2

3 maximumscore 2 punten

- juiste conformatie van juist anomeer (α -anomeer in rechtse stoelvorm) 1
- juiste motivatie 1

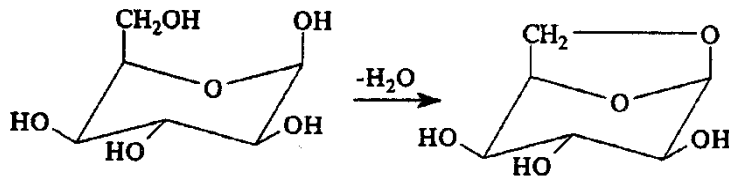
4 maximumscore 3 punten

Hieronder staan de twee furanosevormen van *D*-sorbose. Er hoeft er maar één getekend te worden.



5 maximumscore 6 punten

Het getekende conformatie-isomeer van het β -anomeer kan intramoleculaire ringsluiting ondergaan waarbij een anhydroderivaat gevormd wordt. Glucose kan zo'n reactie niet ondergaan, want daarvoor is het nodig dat de C-6 substituënt axiaal is en deze conformatie is te instabiel voor het glucosemolecuul.



- keuze van het β -anomeer 1
- juiste conformatie (stoelvorm met 1,6-substituënten axiaal) 1
- onttrekking H_2O 1
- juiste 1,6-anhydro-binding 1
- noodzaak voor axiale C-6 substituënt op glucose 1
- constatering dat deze conformatie bij glucose te instabiel is. 1

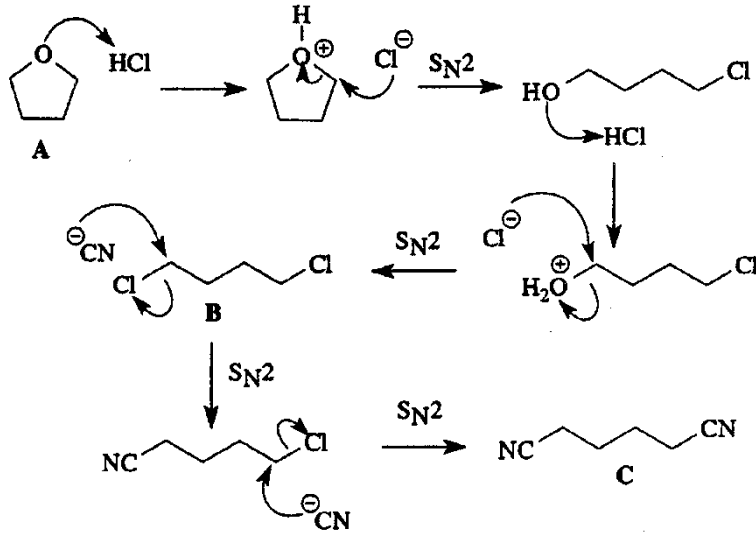


Opgave 3 (20 punten)

6 ◊ maximumscore 20 punten

· per juiste structuurformule B, C, D en E

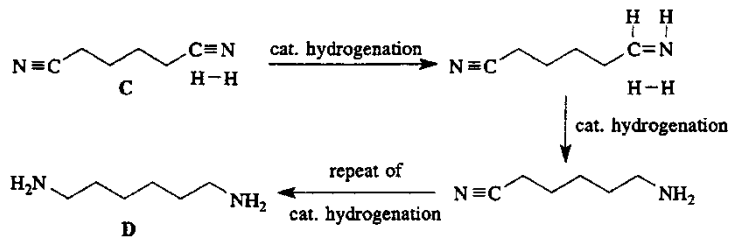
1



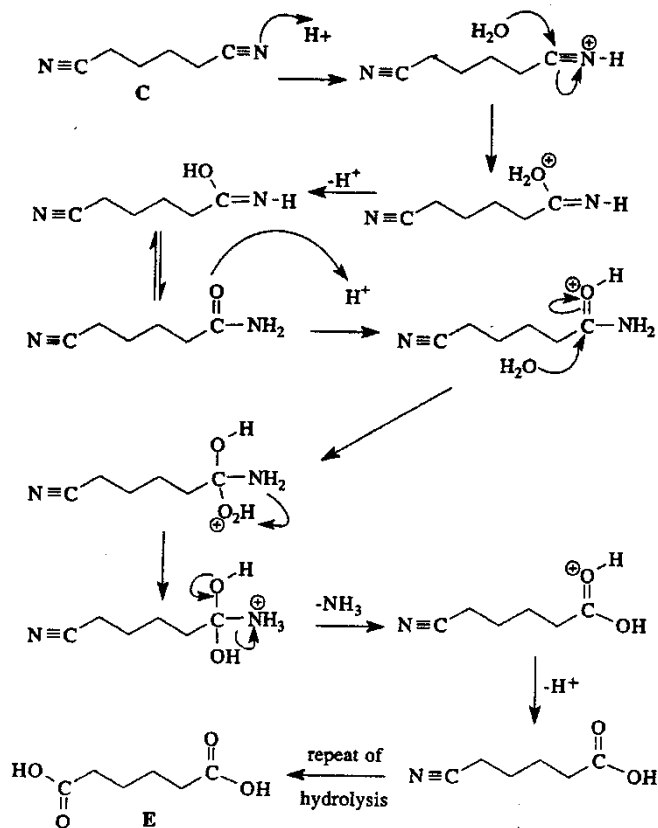
- omzetting A in oxonium 1
- nucleofiele aanval Cl^- op oxonium 1
- omzetting alcohol in oxonium + tweede nucleofiele aanval Cl^- op oxonium 1
- tweemaal $\text{S}_{\text{N}}2$ met CN^- 1

Reductie van een nitril levert aminogroepen.

- eerste hydrogenering tot imino ($2\times$) 1
- tweede hydrogenering tot amino ($2\times$) 1



Hydrolyse van een nitril levert een zuur.



- protonering nitril 1
- nucleofiele aanval van H₂O 1
- omzetting in hydroxyimine, deprotonering 1
- isomerisatie naar amide 1
- protonering amide 1
- elektrofile aanval H₂O (= vorming oxonium) 1
- omzetting naar ammonium 1
- verlies van ammoniak 1
- deprotonering, waarbij zuurgroep wordt gevormd 1
- constatering dat deze stappen bij beide CN-groepen dienen te verlopen. 1



Opgave 4 (19 punten)

7 ○ maximumscore 6 punten

Het aantal valentie-elektronen van de atomen: H(1), C(4), N(5), O(6)

$$\text{O}_2^- : 2 \cdot 6 + 1 = 13^*$$

$$\text{NO} : 5 + 6 = 11^*$$

$$[\text{ONO}_2]^- : 5 + 3 \cdot 6 + 1 = 24$$

$$\text{CO}_2 : 4 + 2 \cdot 6 = 16$$

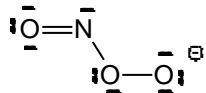
$$[\text{HCO}_3^-] : 1 + 4 + 3 \cdot 6 + 1 = 24$$

$$[\text{ONO}_2\text{CO}_2]^- : 4 + 5 + 5 \cdot 6 + 1 = 40$$

- juist aantal valentie-elektronen, per deeltje 1
- (De met * aangegeven deeltjes hebben dus een oneven aantal valentie-elektronen: radicalen)

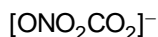
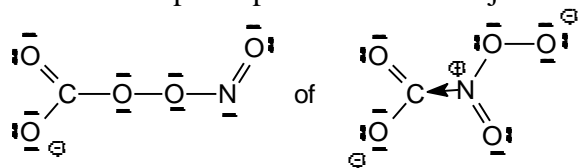
8 ◊ maximumscore 6 punten

Het ongepaarde elektron van het superoxide zal een paar vormen met het ongepaarde elektron op het N-atoom en zo een bindend paar vormen. Dit noemt men een radicaalcombinatie(additie). Omdat N in het reactieproduct een niet-bindend paar heeft, zal het molecuul gehoekt zijn.



1

CO₂ is een zwak Lewiszuur en peroxonitriet is een zwakke Lewisbase. We krijgen zo een zuur-basereactie. Het is lastig te voorspellen of peroxonitriet een binding zal aangaan met het niet-bindend paar op N of via O. Er zijn twee mogelijke structuren.

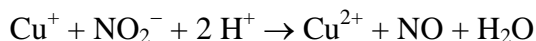


2

· radicaalcombinatie/additie en zuur-basereactie

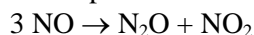
2

9 ◊ maximumscore 2 punten



10 ◊ maximumscore 5 punten

· Samenpersen van NO tot 100 atm bij 50 °C leidt tot een disproportionering/autoredoxreactie volgens:



· formule NO₂

· juiste reactievergelijking

· Omdat het aantal moleculen vermindert tot 2/3 van het begin, zal ook de druk tot 2/3 van de beginwaarde terugvallen.

· Omdat NO₂ kan dimeriseren (het is een molecuul met een oneven aantal elektronen met een ongepaarde elektron op N) zal de druk zelfs nog meer terugvallen, d.w.z. tot minder dan 2/3 van de beginwaarde.

1

1

1

1

1



Opgave 5 (14 punten)

11 ◊ maximumscore 6 punten

Neem aan dat de snelheidsvergelijking de volgende vorm heeft: $\frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{X}]^x[\text{Y}]^y[\text{Z}]^z$

dan volgt uit de gegevens in de tabel dat $x = 2$; $y = 0$ en $z = 1/2$.

· per juiste orde

Dus: $\frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{X}]^2[[\text{Z}]]^{1/2}$

2

12 ◊ maximumscore 8 punten

Substituëren in de gegevens van het eerste experiment levert:

· $0,002 \frac{\text{mol}}{\text{L h}} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k(0,01 \text{ mol l}^{-1})^2(0,01 \text{ mol l}^{-1})^{1/2}$ 1

· Dit geeft: $k = 2 \cdot 10^2 (\text{mol l}^{-1})^{2/3} \text{ h}^{-1}$ 1

· Er is zo'n grote overmaat Y en Z ten opzichte van X dat de snelheidsvergelijking vereenvoudigt tot: $s = k'[\text{X}]^2$ 1

· waarin $k' = k \cdot 2,00^{1/2}$ 1

Pseudo-tweede orde kinetiek gaat nu op:

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_o k'} = \frac{1}{0,01 \cdot 283 \frac{\text{mol}}{\text{l h}}} = 0,35 \text{ h (21 min)}$$

· juiste uitdrukking voor halfwaardetijd 2

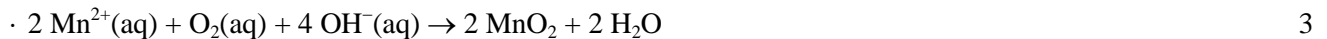
· invullen gegevens 1

· berekening 1



Opgave 6 (16 punten)

13 ◊ maximumscore 9 punten



14 ◊ maximumscore 7 punten

· $9,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \cdot 0,02753 \text{ l} = 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 2

· 1 1

· $1 \text{ mol O}_2 \div 4 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$ 1

· 1 1

· aantal mol $\text{O}_2 = 2,68 \cdot 10^{-4} / 4 = 6,71 \cdot 10^{-5}$ 1

$$\frac{6,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 31,998 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,251} = 8,59 \text{ massa-ppm}$$

· vermenigvuldigen met molaire massa 1

· delen door volume 1

· vermenigvuldigen met dichtheid en berekening massa-ppm (mg/kg) 1