**Opgave van de maand November 2001**

Wanneer een protonenwolk (H+)wordt beschoten met elektronen, blijkt dat er slechts weinig H atomen worden gevormd. Dit komt omdat de elektronen een grote kinetische energie bezitten die ze eerst moeten verliezen om gebonden te worden aan het proton. Als de elektronen toch gebonden raken, zullen zij veelal in één van de hoger liggende orbitalen terecht komen. De energieniveaus van de orbitalen worden gegeven door:

*E*n = −2.18 × 10−18 × *Z*2/n2(Joule)

In ons systeem hebben de elektronen een gemiddelde snelheid van 3.5∙105 m/s.
Hoe groot is de energie die het elektron tenminste moet verliezen om gebonden te worden aan het proton wanneer het terecht komt in energieniveau n = 35?

Stel dat dit energieverlies wordt bewerkstelligd door middel van het uitzenden van een foton.
Wat is dan de golflengte van het licht dat tijdens dit proces vrijkomt?

Het elektron is nu weliswaar gebonden maar is nog steeds hoog energetisch. Het bevindt zich dan ook op een grote afstand van de kern. De straal van het H-atoom is hierdoor maar liefst 64 nm.
Hoeveel energie moet het elektron vervolgens verliezen om in het laagste energieniveau te geraken?
Bereken de meest waarschijnlijke straal van het laagstgelegen niveau.

*Gedurende de 34e IChO worden microschalen gebruikt. U vindt een beschrijving van de gebruikte set en extra informatie op de volgende URL: http://www.chem.uva.nl/chemeduc/microschaal/index.html. De set kost fl. 350,- of euro 169. U kunt ze bestellen op: http://www.cma.beta.uva.nl.*

*(Opgave bewerkt naar originele opgave door Prof. K. Duppen)*

**Opgave van de maand December 2001**

Naproxen is een belangrijke pijnstiller, die onder andere gebruikt wordt bij spierblessures. In een bepaalde synthese van naproxen wordt uitgegaan van methoxynaftaleen.

A: H2O, HCl
B: SOCl2
C: NaCN

a. Geef de structuurformules van de stoffen A, B en C.
b. Leg uit of je bij de eerste stap isomeren kunt verwachten.
c. Leg uit welke stappen in deze synthese stereospecifiek zijn
d. Welk C-atoom is verantwoordelijk voor de chiraliteit van naproxen?

*(Gebaseerd op een oorspronkelijke vraag van prof. B. Feringa)*

**Opgave van de maand Januari 2002**

Het tripeptide gly-pro-gly kan gehydrolyseerd worden in zuur milieu.

a: Geef de structuurformules van glycine en proline in zuur milieu.
b: Geef de structuurformule van het tripeptide gly-pro-gly.
In het chitine pantser van insekten komen eiwitten voor in de zogenaamde Bèta-structuur. In de tekening (zie flash-site) is dit tekening geschetst, waarbij de polypeptideketens naast elkaar liggen en met waterstofbruggen verbonden zijn.
c: Leg uit dat deze vlakke-plaatstructuur niet mogelijk is als één van de aminozuurresten proline is.
d: Asparaginezuur kan een belangrijke rol spelen bij de vorming van de secundaire structuur van een eiwit. Leg uit dat in dat geval de secundaire structuur snel verdwijnt als de pH groter wordt dan 7.
e: Asparaginezuur speelt ook een belangrijke rol bij de binding van koolhydraten aan eiwitten. Er wordt dan een esterbinding gevormd tussen asparaginezuur en bijvoorbeeld de OH-groep van C-1 in glucose. Geef de reactievergelijking van de reactie tussen L-asparaginezuur en a-D-glucose in structuurformules, waarbij je de Haworth projectieformule gebruikt voor glucose.

[**Back**](http://www.chem.rug.nl/icho34/textonly/nl/index.html)

**Opgave van de maand februari 2002**

Deze vraag gaat over de vrije energie van een systeem. Zoals je weet geldt voor alle processen dat een proces spontaan verloopt als de vrije energie van een systeem afneemt. We beschouwen een ei, dat uitgebroed wordt door een kip, als een systeem.

a: Leg uit of dit een gesloten systeem is of niet.
b: Leg uit of de entropie van het systeem toeneemt of afneemt.
c: Leg uit of het uitbroeden van een ei een exotherm of een endotherm proces is.
d: Leg uit wat de functie van de kip op het ei is.

[**Back**](http://www.chem.rug.nl/icho34/textonly/nl/index.html)

**Opgave van de maand maart 2002**

In de figuur in de flashversie vind je het massaspectrum van een stof met de molecuulformule C3H7Br.

a: Geef de structuurformules van de 2 isomeren met de molecuulformule C3H7Br.
b: Geef de ionisatiereactie voor één van de isomeren in electronenformules.

In het spectrum vind je op verschillende plaatsen een piekenpaar met m/z=M, M+2, waarvan de afzonderlijke pieken ongeveer dezelfde intensiteit hebben. Voorbeelden van zo'n piekenpaar zijn m/z= 122, 124; 79, 81; 80, 82.

c: Leg het bestaan van zo'n piekenpaar uit.
d: Geef de electronenformule van het deeltje met m/z=80,82.
e: Leg met behulp van een reactievergelijking in electronenformules uit hoe de basispiek met m/z=43 ontstaat.
f: Bij m/z=44 vind je een piekje met een piekintensiteit van 3,36. Leg uit hoe je hieruit het aantal C-atomen in het fragment kunt herleiden.
g: Uit de basispiek bij m/z=43 en het kleine piekje bij m/z=15 kun je afleiden van welk isomeer van C3H7Br het spectrum is opgenomen. Welk isomeer was dit?

*(De vraag is afkomstig uit de oefeningen voor de eerste rondes van de Nederlandse, Nationale Chemie Olympiade en is gemaakt door Peter de Groot)*

[**Back**](http://www.chem.rug.nl/icho34/textonly/nl/index.html)

**Opgave van de maand april 2002**

De opgave van de maand april komt uit het theorie-examen van de Olympiade in Montreal. Ik heb deze opgave gekozen vanwege de betrokkenheid van professor Crutzen, lid van ons comité van aanbeveling. Professor Molina van het Massachusetts Institute of Technology, professor Sherwood Rowland van de universiteit van Californië en professor Crutzen van het Max Planck Instituut kregen in 1995 de Nobelprijs voor hun werk aan chemie in de atmosfeer. Een reactie die ze in detail hebben bestudeerd is de zure regenreactie, die zwavelzuur, H2SO4 produceert in de atmosfeer. Zij stellen zich twee stoichiometrische processen voor. Voorstel A: H2O(g) + SO3(g) -> H2SO4(g) Voorstel B: 2H2O(g) + SO3(g) -> H2SO4(g) + H2O(g)

a: Welke reactie-orde verwachtte je voor de twee voorgestelde reactieschema's, als je uitgaat van de gewone botsingstheorie?

Men gaat ervanuit dat voorstel B in twee stappen verloopt (zie afbeelding flashversie).

b: Leidt uitgaande van het steady state principe de reactiesnelheidsvergelijking af, die geldt voor het twee staps mechanisme van B. Welke orde heeft het mechanisme nu?

Uit quantummechanische berekeningen kan men de activeringsenergie voor beide reacties afleiden. Ea=+80kJ mol-1 en Eb=-20kJ mol-1

c: Leg met de Arthenius vergelijking voor de waarde van reactiesnelheidsconstante k uit hoe de reactiesnelheid afhangt van de temperatuur voor zowel scham A als B.

d: De vorming van H2SO4 in de bovenste lagen van de atmosfeer (T=175K) is sneller dan de vorming van zwavelzuur aan het oppervlak (T=300K). Welk mechanisme zal in de hogere lagen het meest voorkomen? Houd rekening met je antwoord op c.

[**Back**](http://www.chem.rug.nl/icho34/textonly/nl/index.html)

**Opgave van de maand mei 2002**

Barbituurzuur is een één basisch zwak zuur, in deze vraag verder aangeduid als HZ. De waarde van de Kz kan worden bepaald met UV-spectroscopie. Zowel HZ als Z- absorberen in het UV-gebied. Barbituurzuur wordt opgelost in drie bufferoplossingen, met een pH=7,20; pH=3,60 en pH=2,00. Je mag ervanuit gaan dat bij pH=7,20 het HZ volledig is gedissocieerd en dat er bij een pH van 2,00 geen HZ is gedissocieerd. Van deze oplossingen is de extinctie gemeten bij golflengten tussen de 200 nm en 280 nm. Uit het resultaat van deze metingen is de molaire extinctie co-efficiënt afgeleid. Deze zijn weergegeven in het diagram. Het snijount A van de grafiek pH=7,20 en pH=2,00 ligt bij 221 nm. De grafiek voor pH=3,60 is niet compleet.

a: Leg uit of de grafiek voor pH=3,60 ook door A gaat (zie afbeelding flashversie)

b: Gebruik drie extincitiewaarden om te laten zien dat de verhouding [Z]/[HZ]=0,47 bij pH=3,60

c: Bereken de Kz van barbituurzuur

[**Back**](http://www.chem.rug.nl/icho34/textonly/nl/index.html)

**Opgave van de maand juni 2002**

Interstellaire ruimte is gevuld met een ontzettend ijl (n=1-10 cm^-3) gas dat hoofdzakelijk bestaat uit waterstof met sporen van andere elementen. In sommige delen van de ruimte is de dichtheid iets hoger - 1000 atomen cm -3-. Daar ontwikkelt zich een interessante chemie. Atomische waterstof is vlug en (vrijwel) volledig te herleiden tot moleculaire waterstof door de reacties op de oppervlakten van aanwezige nanodeeltjes. vanaf dat punt zorgt ionisering van moleculaire waterstof door een kleine veranderlijkheid van energieke protonen - zogenaamde kosmische stralen - voor verdere chemie. De reacties zijn:

H\_2+kosmische stralen->H\_2^++e^-(1)
H\_2^++H\_2->H\_3^++H(2)
H\_2^++e^-->H+H(3)
H\_3^++e^-->H\_2+H(4)

**Vraag 1:** Wat is voor een waargenomen hoeveelheid van H\_3^+ van 10^-7 in relatie tot H\_2 de kosmische straal ioniseringsratio per H\_2 molecuul?

**Antwoord:** Gebruik een moleculaire waterstofdichtheid van 10^3cm-3 en reactieratio coëfficienten voor de respectievelijke reacties 2, 3 en 4 van 2x10^-9cm3 s1, 7x10^-8cm3 s-1, en 3x10^-6cm3 s-1. Het gas bevat kleine sporen van deuterium. Voor wat betreft atomische waterstof is deuterium snel te herleiden van de oppervlakte van nanodeeltjes naar moleculaire waterstof (HD). Tegenwoordig is in verband met het kleine verschil in energie tussen een molecuul met waterstof en de gedeuteriseerde tegenhanger, het volgende aan de hand: gedeuteriseerde soorten zijn stabieler en leidt tot grote gedeuteriseerde gefractioneerde effecten. Met als interessante reactie:

H\_3^++HD<-->H\_2D^++H\_2 (5)
Het verschil tussen vrije energie, corresponderend met 180 K bij T=20K.

**Vraag 2:** Als alle andere reacties worden ontkend, wat is dan de hoeveelheid van H\_2D^+ in relatie tot H3^+ in thermisch evenwicht bij deze temperatuur?

**Antwoord:** Uiteraard is dit systeem niet in thermisch evenwicht, dankzij de veranderlijkheid van de ioniserende, kosmische straal.

**Vraag 3:** Wat is de H\_2D^+/H\_3^+ veelheid ratio?

**Antwoord:** Aannemend dat andere reacties die gepaard gaan met gedeuteroniseerde soorten, voortborduren op dezelfde ratio als de reacties die betrekking hebben op het volledige waterstoftegenbeeld, een kosmische straal ioniseringsratio van 10^-17s\_1 per H2 molecuul hebben en een voorwaartse ratio voor reactie 5 van 1.5x10^-9cm3 s-1.