**Voorbereidende Opgaven**

34ste Internationale Chemie Olympiade

Eindredactie: Binne Zwanenburg en René Ruinaard

ISBN: 90 806903 1 7

Copyright © 2001 34ste Internationale Chemie Olympiade

De houder van het copyright geeft toestemming aan de leraren om materiaal uit deze uitgave te vermenigvuldigen teneinde hun studenten in de gelegenheid te stellen de opgaven te maken en kennis te nemen van de praktische instructies. Deze uitgave heeft geen handelswaarde en mag derhalve niet worden vermenigvuldigd voor commerciële doeleinden.

Printed and bound in The Netherlands

By Scholma Druk, Bedum

**34ste Internationale Chemie Olympiade**

Nijenborgh 4

9747 AG Groningen, Nederland

tel +31 50 363 46 15

fax +31 50 363 45 00

e-mail icho34@chem.rug.nl

www.chem.rug.nl/icho34

**Inhoudsopgave**

**Ten geleide IV**

**Voorwoord V**

**Wetenschappelijke Commissie VI**

**Syllabus voor de Internationale Chemie Olympiade (Engelstalige versie) VII**

**Theoretische opgaven 1**

Opgave 1 Productie van ammoniak

Opgave 2 Myoglobine voor zuurstofopslag

Opgave 3 Lactosechemie

Opgave 4 Atoommobiliteit in organische verbindingen

Opgave 5 Groene chemie: De E-factor

Opgave 6 Selectieve oplosbaarheid

Opgave 7 UV-spectrometrie als een analytische techniek

Opgave 8 Reactiekinetiek

Opgave 9 Binding en bindingsenergieën

Opgave 10 De aard van fosfor

Opgave 11 Optische zuiverheid

Opgave 12 Polymelkzuur

Opgave 13 Een chemische puzzel

Opgave 14Delfts Blauw en vitamine B12

Opgave 15 Synthese van een lokaal anestheticum

Opgave 16 Structuur van peptiden

Opgave 17 Ribonuclease

Opgave 18 Enzymkinetiek

Opgave 19 Dendrimeren: Boomachtige macromoleculen

Opgave 20 Carvon

Opgave 21 Elektrochemische energieconversie

Opgave 22 Micellen

Opgave 23 Een harde keramische coating

**Praktische opgaven 22**

Veiligheidsregels (Engelstalige versie)

Hints voor het praktische examen

Opgave 24 Bereiding van 1,4-di-*tert*-butyl-2,5-dimethoxybenzeen;

een voorbeeld van een Friedel-Crafts-alkylering

Opgave 25 Titratie van maleïnezuur (*cis*-buteendizuur)

Opgave 26 Bereiding van 2,3-difenylchinoxaline; een voorbeeld van Schiffse

basevorming, waarbij een aromatische verbinding ontstaat

Opgave 27 Bereiding van 3-(4-methoxyfenyl)propaanzuur; een voorbeeld

van een katalytische “transfer”-hydrogenering

Opgave 28 Complexometrische titratie; een voorbeeld van de bepaling van

een metaalion m.b.v. complexometrie

Opgave 29 Enzymatische hydrolyse van *N*-acetyl-alanine; een voorbeeld van

een milieuvriendelijk proces

**Uitgewerkte antwoorden 31**

**Ten geleide**

De voor u liggende bundel opgaven zal worden gebruikt als voorbereiding voor de Internationale Chemie Olympiade die van 5 tot 14 juli 2002 in Groningen wordt gehouden.

De organisatie van de IChO heeft besloten alle havo-vwo scholen een Nederlandstalig exemplaar van deze opgaven te doen toekomen. De bedoeling hiervan is te laten zien, waar de Chemie Olympiade zich mee bezig houdt. Daarnaast willen we een beeld geven van onderwerpen die allemaal met de meeste school­chemie aan de orde gesteld kunnen worden, dat is veel meer dan zo op het eerste gezicht mogelijk lijkt. De opgaven zijn, met eventueel een kleine aanpassing, ook geschikt te maken voor een schoolexamen.

Als er gesproken gaat worden over een aanpassing van het curriculum van de schoolscheikunde kunnen deze opgaven ook gebruikt worden om te laten zien, dat, met name op het gebied van de organische chemie in scheikunde-2, meer mogelijk is dan nu het geval is.

De experimenten zijn een welkome aanvulling op de opgaven, die op dit moment beschikbaar zijn voor microschaalglaswerk. Met name van scheikunde-2 leerlingen mag verwacht worden, dat ze deze practicum­proeven zonder al te veel problemen kunnen uitvoeren. Ook hier geldt, dat ontwikkelingen die in de chemie plaatsvinden, snel opgepakt worden. Dat is hier het geval met de twee proeven over gekatalyseerde reacties. Niet voor niets is aan onderzoek op dat gebied in 2001 de Nobelprijs voor scheikunde toegekend.

Een belangrijke doelstelling die we met deze opgaven hebben, is te laten zien waar je je mee bezig kunt houden als je besluit om scheikunde te gaan studeren. Zowel de theoretische als de praktische opgaven geven, naar het gevoel van de organisatie, daar een goed beeld van. Het beeld dat op school van scheikunde wordt gegeven, staat nogal ver af van wat er werkelijk in de chemie gebeurt.

De opgaven spitsen zich toe op de Nederlandse situatie. Het is een manier om internationaal te laten zien waarin een land zich onderscheidt. In deze serie opgaven blijkt dat bijvoorbeeld uit de opgave over Delfts Blauw, maar ook uit de opgave over de lactosechemie.

Ik wil de wetenschappelijke commissie, die deze opgaven heeft voorbereid, feliciteren met het werk dat ze heeft afgeleverd en ik hoop dat u als docent er veel genoegen aan zult beleven.

Jan Apotheker

Voorzitter organisatie 34ste IChO

**Voorwoord**

Dit boekwerk bevat een serie voorbereidende opgaven voor de Internationale Chemie Olympiade in 2002. De meeste opgaven hebben betrekking op het niveau 3 uit de syllabus van de Internationale Chemie Olympiades (zie blz. VII t/m XIII, deze syllabus is niet in het Nederlands vertaald). De onderwerpen komen uit verschillende gebieden van de chemie. De wetenschappelijke commissie heeft opgaven geselecteerd, die de relevantie van de chemie weerspiegelen en die thans in de belangstelling staan. Natuurlijk, opgaven waarin het begrijpen van de chemie in kwalitatieve en kwantitatieve zin aan de orde worden gesteld, mogen niet ontbreken.

Studenten zullen, terwijl ze de opgaven maken, diverse thema’s de revue zien passeren, zoals de chemie van lactose, dat een bijproduct is van de Nederlandse kaasmakerij, hoe walvissen het klaar spelen voor een langere tijd onder water te blijven, hoe de kleur van Delfts Blauw aardewerk kan worden begrepen, hoe een biocompatibel polymeer kan worden gemaakt uit melkzuur, hoe moderne spectroscopie kan worden toegepast, hoe de structuur van het natuurproduct carvon kan worden bepaald, hoe aspecten van groene chemie in een meer kwantitatief vat kunnen worden gegoten, hoe detergentia kunnen aggregeren tot micellen, hoe een harde coating kan worden gemaakt en hoe brandstofcellen elektriciteit kunnen produceren.

In de practicumopgaven zal microschaalglaswerk, met toebehoren, worden gebruikt. De bereiding van enkele organische verbindingen, het gebruik van dunnelaagchromatografie, de kwantitatieve analyse met behulp van spectroscopische methoden en het gebruik van enzymen zijn illustratief voor dit onderdeel.

We raden de studenten aan de verleiding te weerstaan te gauw naar de antwoorden te kijken, die achter in dit boekwerkje zijn opgenomen. Studenten zullen optimaal van deze voorbereidende opgaven profiteren als ze proberen de antwoorden zelf te geven, ook als dit extra moeite kost.

Het is van belang er op te wijzen dat de beantwoording van de vragen helder, doch beknopt moet zijn. Tijdens de Olympiade zullen antwoordboxen worden opgenomen en de studenten moeten de antwoorden in die boxen vermelden. Voor twee vraagstukken zijn zulke antwoordboxen als voorbeeld opgenomen in dit boekwerk.

We hopen, dat studenten en hun leraren de opgaven die in dit boekwerkje zijn beschreven, als een stimulans zullen beschouwen bij de voorbereiding voor de Olympiade in juli 2002.

We wensen jullie veel succes en hopen jullie te mogen verwelkomen in Groningen.

**Dankwoord**

We willen de leden van de Wetenschappelijke Commissie van harte bedanken voor hun waardevolle bijdrage aan het maken van geschikte en relevante opgaven voor de Olympiade in Nederland. De inhoud van dit boekje is het resultaat van echt teamwerk. We zijn een speciaal woord van dank verschuldigd aan Peter de Groot, Dolf Witte, Ton van Weerd en Wout Davids, die hebben gefungeerd als adviseurs van de commissie. Hun kritisch commentaar en hun constructieve opmerkingen hebben wij zeer gewaardeerd. Dank ook aan Dr. Gordon J.F. Chittenden, die de Engelse uitgave op taal heeft gecorrigeerd.

Binne Zwanenburg René Ruinaard

Voorzitter Secretaris

**Wetenschappelijke Commissie**

**van de 34ste Internationale**

**Chemie Olympiade**

**Voorzitter:**

Prof.dr. B. Zwanenburg Universiteit Nijmegen

**Sectie Theorie:**

Prof.dr.ir. H. van Bekkum Technische Universiteit Delft

Prof.dr. H.P.J. Bloemers Universiteit Nijmegen

Prof.dr. F.B. van Duijneveldt Universiteit Utrecht

Prof.dr. J.B.F.N. Engberts Universiteit Groningen

Dr. G.A. van der Marel Universiteit Leiden

Prof.dr. E.W. Meijer Technische Universiteit Eindhoven

Prof.dr. A. Meijerink Universiteit Utrecht

Prof.dr. A. Oskam Universiteit van Amsterdam

Prof.dr. J. Schoonman Technische Universiteit Delft

Prof.dr. A.J. Schouten Universiteit Groningen

Mw. Prof.dr. N.H. Velthorst Vrije Universiteit, Amsterdam

Prof.ir. J.A. Wesselingh Universiteit Groningen

**Sectie Practicum:**

Prof.dr. J.F.J. Engbersen Technische Universiteit Twente

Dr. E. Joling Universiteit van Amsterdam

Dr. A.J.H. Klunder Universiteit Nijmegen

Dr. A.J. Minnaard Universiteit Groningen

Dr. J.A.J.M. Vekemans Technische Universiteit Eindhoven

Dr. W.H. de Wolf Vrije Universiteit, Amsterdam

Secretariaat: Universiteit Nijmegen

Dr. R. Ruinaard

J. Brinkhorst

Mw. M.V. Versteeg

Correspondentieadres:

Prof.dr. B. Zwanenburg

Laboratorium voor Organische Chemie, NSR Centrum voor Moleculaire Structuur, Ontwerp & Synthese

Universiteit Nijmegen

Toernooiveld 1, 6525 ED Nijmegen, Nederland

Tel: +31.24.3653159

Fax: +31.24.3653393

E-mail: ich034@sci.kun.nl / zwanenb@sci.kun.nl

**Syllabus of the International**

**Chemistry Olympiad**

**Level 1**: These topics are included in the overwhelming majority of secondary school chemistry programs and need not to be mentioned in the preparatory problems.

**Level 2**: These topics are included in a substantial number of secondary school programs and maybe used without exemplification in the preparatory problems.

**Level 3**: These topics are not included in the majority of secondary school programs and can only be used in the competition if examples are given in the preparatory problems.

**1 INORGANIC CHEMISTRY**

**1.1 Electronic configuration of atoms and ions**

1.1.1 main groups 1

1.1.2 transition metals 2

1.1.3 lanthanide and actinide metals 3

1.1.4 Pauli exclusion principle 1

1.1.5 Hund's rule 1

**1.2 Trends in the periodic table (main groups)**

1.2.1 electronegativity 1

1.2.2 electron affinity 2

1.2.3 first ionisation energy 2

1.2.4 atomic size 1

1.2.5 ionic size 2

1.2.6 highest oxidation number 1

**1.3 Trends in physical properties (main groups)**

1.3.1 melting point 1

1.3.2 boiling point 1

1.3.3 metal character 1

1.3.4 magnetic properties 2

1.3.5 thermal properties 3

1.3.6 law of Dulong and Petit 1

1.3.7 electrical conductivity 3

**1.4 Structures**

1.4.1 simple molecular structures 2

1.4.2 simple molecular structures with a

central atom exceeding the octet rule 3

1.4.3 ionic crystal structures 3

1.4.4 metal structures 3

1.4.5 stereochemistry 3

**1.5 Nomenclature**

1.5.1 oxidation number 1

1.5.2 main group compounds 1

1.5.3 transition metal compounds 1

1.5.4 simple metal complexes 2

1.5.5 multicenter metal complexes 3

**1.6 Chemical calculations**

1.6.1 balancing equations 1

1.6.2 stoichiometric calculations 1

1.6.3 mass and volume relations 1

1.6.4 empirical formula 1

1.6.5 Avogadro's number 1

1.6.6 concentration calculations 1

**1.7 Isotopes**

1.7.1 counting of nucleons 1

1.7.2 radioactive decay 1

1.7.3 nuclear reactions (alpha, beta,

gamma,neutrino) 2

**1.8 Natural cycles**

1.8.1 nitrogen 2

1.8.2 oxygen 2

1.8.3 carbon 2

**1.9 s‑Block**

Products of reactions of group I and II

metals

1.9.1.1 with water, basicity of the products 1

1.9.1.2 with halogens 1

1.9.1.3 with oxygen 2

1.9.2 heavier s-block elements are more

reactive 1

1.9.3 lithium combines with H2 and N2

forming LiH and Li3N 2

**1.10 p‑Block**

1.10.1 stoichiometry of simplest non-metal

hydrides 1

1.10.2 properties of metal hydrides 3

1.10.3 acid-base properties of CH4, NH3,

H2O, H2S, and hydrogen halides HX 1

1.10.4 NO reacts with O2 to form NO2 1

1.10.5 equilibrium between NO2 and N2O4 1

1.10.6 products of reaction of NO2 with water 1

1.10.7 HNO2 and its salts are reductants 1

1.10.8 HNO3 and its salts are oxidants 1

1.10.9 N2H4 is a liquid and reluctant 3

1.10.10 existence of acids like H2N2O2, HN3 3

1.10.11 reactions of HNO3 with different

metals and reductants 3

1.10.12 reaction of Na2S2O3 with iodine 2

1.10.13 other thioacids, polyacids, peroxoacids 3

1.10.14 B(III), Al(III), Si(IV), P(V), S(IV), S(VI),

O(-II), F(-I), Cl(-I), Cl(I), Cl(III), Cl(V),

Cl(VII) are normal oxidation states of

2nd and 3rd row elements in

compounds with halogens and in oxoanions 1

1.10.15 compounds of non-metals with other

oxidation states 3

1.10.16 the preferred oxidation states are

Sn(II), Pb(II)and Bi(III) 2

1.10.17 products of reactions of non-metal

oxides with water and stoichiometry

of resulting acids 1

1.10.18 reactions of halogens with water 2

1.10.19 reactivity and oxidizing power of

halogens decrease from F2 to I2 1

1.10.20 differences of chemistry between

row 4 and row 3 elements 3

**1.11 d‑Block**

1.11.1 common oxidation states of the

common d-block metals are Cr(III),

Cr(VI), Mn(II), Mn(IV), Mn(VII), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(I), Cu(II),

Ag(I), Zn(II), Hg(I), and Hg(II) 1

1.11.2 colors of the listed common ions in

aqueous solutions 2

1.11.3 other oxidation states and chemistry

of other d-block elements 3

1.11.4 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn dissolve in

dilute HCl; Cu, Ag, Hg do not dissolve 1

1.11.5 products of dissolution are (2+) cations 2

1.11.6 passivation of Cr, Fe (and also Al) 2

1.11.7 Cr(OH)3 and Zn(OH)2 are amphoteric,

other common hydroxides are not 1

1.11.8 MnO4‑, CrO42‑, Cr2O72‑ are strong

oxidants 1

1.11.9 products of reduction of MnO4‑

depending on pH 2

1.11.10 polyanions other than Cr2O72‑  3

**1.12 Other inorganic problems**

1.12.1 industrial production of H2SO4, NH3,

Na2CO3, Na, Cl2, NaOH, 1

1.12.2 chemistry of lanthanides and actinides 3

1.12.3 chemistry of noble gases 3

**2. PHYSICAL CHEMISTRY**

**2.1 Chemical equilibria**

2.1.1 dynamical model of chemical

equilibria 1

2.1.2 chemical equilibria expressed in terms

of relative concentrations 1

2.1.3 chemical equilibria expressed in terms

of partial pressures 2

2.1.4 the relationship between equilibrium

constants for ideal gases expressed in

different ways (concentration,

pressure, mole fraction) 3

2.1.5 relation of equilibrium constant and

standard Gibbs energy 3

**2.2 Ionic equilibria**

2.2.1 Arrhenius theory of acids and bases 1

2.2.2 Broensted-Lowry theory, conjugated

acids and bases 1

2.2.3 definition of pH 1

2.2.4 ionic product of water 1

2.2.5 relation between *K*a and *K*b for

conjugated acids and bases 1

2.2.6 hydrolysis of salts 1

2.2.7 solubility product - definition 1

2.2.8 calculation of solubility (in water) from

solubility product 1

2.2.9 calculation of pH for weak acids from

*K*a  1

2.2.10 calculation of pH for 10-7 mol dm-3

HCl solution 2

2.2.11 calculation of pH for multiprotic acids 2

2.2.12 calculation of pH for weak acid

mixtures 3

2.2.13 definition of activity coefficient 2

2.2.14 definition of ionic strength 3

2.2.15 Debye-Hckel formula 3

**2.3 Electrode equilibria**

2.3.1 electromotive force (definition) 1

2.3.2 first kind electrodes 1

2.3.3 standard electrode potential 1

2.3.4 Nernst equation 2

2.3.5 second kind electrodes 2

2.3.6 relation between Δ*G* and electromotive

force 3

**2.4 Kinetics of homogeneous reactions**

2.4.1 factors influencing reaction rate 1

2.4.2 rate equation 1

2.4.3 rate constant 1

2.4.4 order of reactions 2

2.4.5 1st order reactions: time dependence

of concentration 2

2.4.6 1st order reactions: half life 2

2.4.7 1st order reactions: relation between

half-life and rate constant 2

2.4.8 rate-determining step 2

2.4.9 molecularity 2

2.4.10 Arrhenius equation, activation energy

(definition) 2

2.4.11 calculation of rate constant for 1st

order reaction 2

2.4.12 calculation of rate constant for second

and third order reactions 3

2.4.13 calculation of activation energy from

experimental data 3

2.4.14 basic concepts of collision theory 3

2.4.15 basic concepts of transition state

theory 3

2.4.16 opposing, parallel and consecutive

reactions 3

**2.5 Thermodynamics (First law)**

2.5.1 system and its surroundings 2

2.5.2 energy, heat and work 2

2.5.3 relation between enthalpy and energy 2

2.5.4 heat capacity - definition 2

2.5.5 difference between *C*p and *C*v  (ideal

gas only) 2

2.5.6 Hess law 2

2.5.7 Born‑Haber cycle for ionic compounds 3

2.5.8 lattice energies - approximate

calculations (e.g. Kapustinski equation) 3

2.5.9 use of standard formation enthalpies 2

2.5.10 heats of solution and solvation 2

2.5.11 bond energies - definition and uses 2

**2.6 Thermodynamics (Second law)**

2.6.1 entropy, definition (q/T) 2

2.6.2 entropy and disorder 2

2.6.3 relation *S* = *k* ln *W* 3

2.6.4 relation Δ*G* = Δ*H* - *T*Δ*S* 2

2.6.5 Δ*G* and directionality of changes 2

**2.7 Phase systems**

2.7.1 ideal gas law 1

2.7.2 van der Waals gas law 3

2.7.3 definition of partial pressure 1

2.7.4 temperature dependence of the

vapor pressure of liquid 2

2.7.5 Clausius‑Clapeyron equation 3

2.7.6 reading phase diagrams: triple point 3

2.7.7 phase diagrams: critical temperature 3

2.7.8 liquid-vapor system (diagram) 3

2.7.9 liquid-vapor: ideal and non-ideal

systems 3

2.7.10 liquid-vapor: use in fractional

distillation 3

2.7.11 Henry's law 2

2.7.12 Raoult's law 2

2.7.13 deviations from Raoult's law 3

2.7.14 boiling point elevation law 2

2.7.15 freezing point depression,

determination of molar mass 2

2.7.16 osmotic pressure 2

2.7.17 partition coefficient 3

2.7.18 solvent extraction 3

2.7.19 basic principles of chromatography 2

**3. ORGANIC CHEMISTRY**

**3.1 Alkanes**

3.1.1 isomers of butane 1

3.1.2 naming (IUPAC) 1

3.1.3 trends in physical properties 1

3.1.4 Substitution (e.g. with Cl2)

3.1.4.1 products 1

3.1.4.2 free radicals 2

3.1.4.3 initiation/termination of the chain

reaction 2

**3.2 Cycloalkanes**

3.2.1 names 1

3.2.2 strain in small rings 2

3.2.3 chair/boat conformation 2

**3.3 Alkenes**

3.3.1 planarity 1

3.3.2 *E/Z* (*cis‑trans*) isomerism 1

3.3.3 Addition of Br2 and HBr

3.3.3.1 products 1

3.3.3.2 Markovnikov's rule 2

3.3.3.3 carbonium ions in addition reactions 3

3.3.3.4 relative stability of carbonium ions 3

3.3.3.5 1,4-addition to alkadienes 3

**3.4 Alkynes**

3.4.1 linear geometry 1

3.4.2 acidity 2

3.4.3 differences in chemical properties

between alkenes and alkynes 3

**3.5 Arenes and heterocycles**

3.5.1 formula of benzene 1

3.5.2 delocalization of electrons 1

3.5.3 stabilization by resonance 1

3.5.4 Hückel (4n + 2) rule 3

3.5.5 aromaticity of heterocycles 3

3.5.6 nomenclature of heterocycles

(IUPAC) 3

3.5.7 polycyclic aromatic compounds 3

3.5.8 effect of first substituent on reactivity 2

3.5.9 effect of first substituent on direction

of substitution 2

3.5.10 explanation of substituent effects 3

**3.6 Halogen compounds**

3.6.1 hydrolytic reactions 2

3.6.2 exchange of halogens 3

3.6.3 reactivity (primary vs secondary vs

tertiary) 2

3.6.4 ionic mechanism of substitution 2

3.6.5 side products (elimination) 2

3.6.6 reactivity (aliphatic vs aromatic) 2

3.6.7 Wurtz (RX + Na) reaction 3

3.6.8 halogen derivatives and pollution 3

**3.7 Alcohols and phenols**

3.7.1 hydrogen bonding - alcohols vs ethers 1

3.7.2 acidity of alcohols vs phenols 2

3.7.3 dehydration to alkenes 1

3.7.4 dehydration to ethers 2

3.7.5 esters with inorganic acids 2

3.7.6 iodoform reaction 2

3.7.7 reactions of primary/secondary/

tertiary: Lucas reagent 2

3.7.8 formula of glycerol 1

**3.8 Carbonyl compounds**

3.8.1 nomenclature 1

3.8.2 keto/enol tautomerism 2

3.8.3 Preparation of carbonyl compounds

3.8.3.1 oxidation of alcohols 1

3.8.3.2 from carbon monoxide 3

3.8.4 Reaction of carbonyl compounds

3.8.4.1 oxidation of aldehydes 1

3.8.4.2 reduction with Zn metal 2

3.8.4.3 addition of HCN 2

3.8.4.4 addition of NaHSO3  2

3.8.4.5 addition of NH2OH 2

3.8.4.6 aldol condensation 3

3.8.4.7 preparation of acetates 2

3.8.4.8 Cannizzaro (PhCHO

disproportionation) 3

3.8.4.9 Grignard reaction 2

3.8.4.10 Fehling (Cu2O) and Tollens

(Ag mirror) reagents 2

**3.9 Carboxylic acids**

3.9.1 inductive effect and strength 2

3.9.2 equivalence of oxygen atoms in

anions 2

3.9.3 Preparation and reactions of

carboxylic acids

3.9.3.1 preparation from esters 2

3.9.3.2 preparation from nitriles 2

3.9.3.3 products of reaction with alcohols

(esters) 3

3.9.3.4 mechanism of esterification 2

3.9.3.5 isotopes in mechanism elucidation 3

3.9.3.6 nomenclature of acid halides 2

3.9.3.7 preparation of acid chlorides 2

3.9.3.8 preparation of amides from acid

chlorides 2

3.9.3.9 preparation of nitriles from acid

chlorides 3

3.9.3.10 properties and preparation of

anhydrides 2

3.9.3.11 oxalic acid, name and formula 1

3.9.3.12 multifunctional acids (e.g. hydroxy

acids, keto acids) 2

3.9.3.13 polycarboxylic acids 2

3.9.3.14 optical activity (e.g. lactic acid) 2

3.9.3.15 *R/S* nomenclature 3

3.9.3.16 plant and animal fats, differences 2

**3.10 Nitrogen compounds**

3.10.1 basicity of amines 1

3.10.2 comparing aliphatic vs. aromatic 2

3.10.3 names: primary, secondary, tertiary,

quaternary amines 2

3.10.4 identification of primary/sec./tert./

quaternary amines in the laboratory 3

3.10.5 Preparation of amines

3.10.5.1 from halogen compounds 2

3.10.5.2 from nitro compounds (e.g. PhNH2

from PhNO2) 3

3.10.5.3 from amides (Hoffmann) 3

3.10.6 mechanism of Hoffmann rearrange-

ment in acidic/basic medium 3

3.10.7 basicity amines vs. amides 2

3.10.8 diazotation products of aliphatic

amines 3

3.10.9 diazotation products of aromatic

amines 3

3.10.10 dyes: color vs. structure (chromophore

groups) 3

3.10.11 nitro compounds : aci/nitro

tautomerism 3

3.10.12 Beckmann (oxime - amide) rearrange-

ments 3

**3.11 Some large molecules**

3.11.1 hydrophilic/hydrophobic groups 2

3.11.2 micelle structure 3

3.11.3 preparation of soaps 1

products of polymerization of:

3.11.4 - styrene 2

3.11.5 - ethene 1

3.11.6 - polyamides 3

3.11.7 - phenol + aldehydes 3

3.11.8 - polyurethanes 3

3.11.9 polymer cross linking 3

3.11.10 chain mechanism of polymer formation 2

3.11.11 rubber composition 3

**4. BIOCHEMISTRY**

**4.1 Amino acids and peptides**

4.1.1 ionic structure of amino acids 1

4.1.2 isoelectric point 2

4.1.3 20 amino acids (classification in

groups) 2

4.1.4 20 amino acids (names and

structures) 3

4.1.5 ninhydrin reaction (including equation) 3

4.1.6 separation by chromatography 3

4.1.7 separation by electrophoresis 3

4.1.8 peptide linkage 1

**4.2 Proteins**

4.2.1 primary structure of proteins 1

4.2.2 ‑S‑S‑ bridges 3

4.2.3 sequence analysis 3

4.2.4 secondary structures 3

4.2.5 details of alpha‑helix structure 3

4.2.6 tertiary structure 3

4.2.7 denaturation reaction by change of

pH, temperature, metals, ethanol 2

4.2.8 quaternary structure 3

4.2.9 separation of proteins (molecule size

and solubility) 3

4.2.10 metabolism of proteins (general) 3

4.2.11 proteolysis 3

4.2.12 transamination 3

4.2.13 four pathways of catabolism of

amino acids 3

4.2.14 decarboxylation of amino acids 3

4.2.15 urea cycle (only results) 3

**4.3 Fatty acids and fats**

4.3.1 IUPAC names from C4 to C18  2

4.3.2 trivial names of most important (ca. 5)

fatty acids 2

4.3.3 general metabolism of fats 2

4.3.4 beta‑oxidation of fatty acids (formulae

and ATP balance) 3

4.3.5 fatty acids and fats anabolism 3

4.3.6 phosphoglycerides 3

4.3.7 membranes 3

4.3.8 active transport 3

**4.4 Enzymes**

4.4.1 general properties, active centres 2

4.4.2 nomenclature, kinetics, coenzymes,

function of ATP, etc. 3

**4.5 Saccharides**

4.5 Glucose and fructose:

4.5.1 - chain formulas 2

4.5.2 - Fischer projections 2

4.5.3 - Haworth formulas 3

4.5.4 osazones 3

4.5.5 maltose as reducing sugar 2

4.5.6 difference between starch and

cellulose 2

4.5.7 difference between alpha- and

beta-D glucose 2

4.5.8 metabolism from starch to acetyl‑CoA 3

4.5.9 pathway to lactic acid or to ethanol;

catabolism of glucose 3

4.5.10 ATP balance for the above pathways 3

4.5.11 photosynthesis (products only) 2

4.5.12 light and dark reaction 3

4.5.13 detailed Calvin cycle 3

**4.6 Krebs cycle and respiration chain**

4.6.1 formation of CO2 in the cycle (no

details) 3

4.6.2 intermediate compounds in the cycle 3

4.6.3 formation of water and ATP (no

details) 3

4.6.4 FMN and cytochromes 3

4.6.5 calculation of ATP amount for 1 mole

of glucose 3

**4.7 Nucleic acids and protein synthesis**

4.7.1 pyrimidines, purines 2

4.7.2 nucleosides and nucleotides 3

4.7.3 formulae of all pyrimidine and purine

bases 3

4.7.4 difference between ribose and

2-deoxyribose 3

4.7.5 base combination CG and AT 3

4.7.6 base combination CG and AT

(hydrogen bonding structure) 3

4.7.7 difference between DNA and RNA 3

4.7.8 difference between mRNA and tRNA 3

4.7.9 hydrolysis of nucleic acids 3

4.7.10 semiconservative replication of DNA 3

4.7.11 DNA-ligase 3

4.7.12 RNA synthesis (transcription) without

details 3

4.7.13 reverse transcriptase 3

4.7.14 use of genetic code 3

4.7.15 start and stop codons 3

4.7.16 translation steps 3

**4.8 Other biochemical problems**

4.8.1 hormones, regulation 3

4.8.2 hormones, feedback 3

4.8.3 insulin, glucagon, adrenaline 3

4.8.4 mineral metabolism (no details) 3

4.8.5 ions in blood 3

4.8.6 buffers in blood 3

4.8.7 haemoglobin; function and skeleton 3

4.8.8 haemoglobin; diagram of oxygen

absorption 3

4.8.9 steps in clotting the blood 3

4.8.10 antigens and antibodies 3

4.8.11 blood groups 3

4.8.12 acetyl choline, structure and functions 3

**OTHER PROBLEMS**

**5. Analytical chemistry**

5.1 choice of indicators for acidimetry 1

5.2 titration curve; pH (strong and weak

acid) 2

5.3 EMF (redox titration) 2

5.4 calculation of pH of simple buffer

solution 2

5.5 identification of Ag+, Ba2+, Cl‑, SO42‑ 1

5.6 identification of Al3+, NO2‑, NO3‑, Bi3+ 2

5.7 identification of VO3‑, ClO3‑, Ti4+ 3

5.8 use of flame tests for identification of

K, Ca and Sr 1

5.9 Lambert -Beer law 2

**6. Complexes**

6.1 writing down complexation reactions 1

6.2 definition of coordination number 1

6.3 prediction of coordination number of

complex ions and molecules 3

6.4 complex formation constants

(definition) 2

6.5 *E*g and *T*2g terms: high and low spin

octahedral complexes 3

6.6 calculation of solubility of AgCl in NH3

(from *K*s and constants β) 3

6.7 *cis* and *trans* forms 3

**7. Theoretical chemistry**

7.1 energy levels of hydrogen atom

(formula) 2

7.2 square of the wave function and

probability 3

7.3 understanding the simplest

Schrödinger equation 3

7.4 n, l, m quantum numbers 2

7.5 shape of p-orbitals 2

7.6 d-orbital stereoconfiguration 3

7.7 molecular orbital diagram: H2 molecule 2

7.8 molecular orbital diagram: N2 and O2

molecules 3

7.9 bond orders in O2, O2+, O2- 3

7.10 unpaired electrons and

paramagnetism 2

7.11 Hückel theory for aromatic compounds 3

7.12 Lewis acids and bases 2

7.13 hard and soft Lewis acids 3

**8. Instrumental methods of determining**

structure

**8.1 UV‑VIS spectroscopy**

8.1.1 identification of aromatic compound 3

8.1.2 identification of chromophores 3

**8.2 Mass spectra**

8.2 recognition of:

8.2.1 - molecular ions 3

8.2.2 - fragments with the help of a table 3

8.2.3 typical isotope distribution 3

**8.3 Infrared spectra**

8.3.1 interpretation using a table of group

frequencies 3

8.3.2 recognition of hydrogen bonds 3

8.3.3 Raman spectroscopy 3

**8.4 NMR**

8.4.1 interpretation of a simple spectrum

(like ethanol) 3

8.4.2 spin‑spin coupling 3

8.4.3 coupling constants 3

8.4.4 identification of *o*‑ and  *p*‑ substituted

benzene 3

8.4.5 13C‑ NMR 3

**8.5 X-rays**

8.5.1 Bragg’s law 3

8.5.2 electron density diagram 3

8.5.3 coordination number 3

8.5.4 unit cell 3

structures:

8.5.5 - of NaCl 3

8.5.6 - of CsCl 3

8.5.7 - close-packed (2 types) 3

8.5.8 determining of the Avogadro constant

from X-ray data 3

**8.6 Polarimetry**

8.6.1 calculation of specific rotation angle 3

Syllabus for the experimental part of the IChO competition

**Level 1** is assigned to the basic experimental activities which are supposed to be mastered very well by competitors.

**Level 2** is assigned to the activities which are parts of school experimental exercises in developed countries and the authors of IChO tasks may incorporate them into the tasks without being bound to mention it in advance.

**Level 3** isassignedtosuch activities which are not in the chemistry syllabus in the majority of participating countries and the authors are obliged to mention them in the set of preparatory tasks.

**1. Synthesis of inorganic and organic**

**compounds**

1.1 heating with burners and hotplates 1

1.2 heating of liquids 1

1.3 handling of inflammable substances

and materials 1

1.4 measuring of masses (analytical

balance) 1

1.5 measuring of volumes of liquids (measuring cylinder, pipette, burette) 1

1.6 preparation of solutions from a solid

compound and solvent 1

1.7 mixing and dilution of solutions 1

1.8 mixing and stirring of liquids 1

1.9 using mixer and magnetic stirrer 2

1.10 using a dropping funnel 1

1.11 syntheses in flat bottom vessels -

general principles 1

1.12 syntheses in round bottom vessels -

general principles 1

1.13 syntheses in a closed apparatus -

general principles 1

1.14 using micro scale equipment for

synthesis 3

1.15 apparatus for heating of a reaction

mixture under reflux 2

1.16 apparatus for distillation of liquids at

normal pressure 2

1.17 apparatus for distillation of liquids at

reduced pressure 3

1.18 apparatus for steam distillation 3

1.19 filtration through flat paper filter 1

1.20 filtration through a folded paper filter 1

1.21 handling a water vacuum pump 1

1.22 filtration through a Bchner funnel 1

1.23 suction through a glass filter 1

1.24 washing of precipitates by decantation 1

1.25 washing of precipitates on a filter 2

1.26 drying of precipitates on a filter with

appropriate solvents 2

1.27 recrystallization of substances from

aqueous solution 1

1.28 recrystallization of substances from a

known organic solvent 2

1.29 practical choice of an appropriate

solvent for recrystallization of a

substance 3

1.30 drying of substances in a drying box 2

1.31 drying of substances in a desiccator 2

1.32 connecting and using a gas washing bottle 2

1.33 extraction with an immiscible solvent 1

**2. Identification of inorganic and organic**

**compounds - general principles**

2.1 test-tube reactions 1

2.2 technique of reactions performed in a

dot dish and on a filter paper 1

2.3 group reactions of some cations and anions specified by the organizer 2

2.4 selective reactions of some cations

and anions specified by the organizer 2

2.5 specific reactions of some cations

and anions specified by the organizer 3

2.6 identification of elements by flame

coloration (using a platinum wire/

MgO rod, Co-glass) 2

2.7 using a hand spectroscope/Bunsen

spectroscope 3

2.8 melting point determination with

Kofler or similar type of apparatus 3

2.9 qualitative evidence of basic functional

groups of organic substances specified

by the organizer 2

2.10 exploitation of some specific reactions

for identification of organic compounds

(specified by the organizer) 3

**3. Determination of some inorganic and**

**organic compounds - general principles**

3.1 quantitative determinations using

precipitation reactions 2

3.2 igniting of a precipitate in a crucible 1

3.3 quantitative volumetric determinations 1

3.4 rules of titrations 1

3.5 use of a pipetting ball 1

3.6 preparation of a standard solution 2

3.7 alkalimetric and acidimetric

determinations 2

3.8 color transitions of indicators at alkali-metric and acidimetric determinations 2

3.9 direct and indirect determinations

(back titration) 3

3.10 manganometric determinations 3

3.11 iodometric determinations 3

3.12 other types of determinations on

basis of redox reactions 3

3.13 complexometric determinations 3

3.14 color transitions of solutions at

complexometric determinations 3

3.15 volumetric determinations on basis

of precipitation reactions 3

3.16 thermometric titration 3

**4. Special measurements and procedures**

4.1 measuring with a pH-meter 2

4.2 chromatography on thin layers 3

4.3 column chromatography 3

4.4 separation on ion exchanger 3

4.5 measuring of UV-VIS absorbances

with a spectral photometer 3

4.6 performing of conductivity

measurements 3

**5. Evaluation of results**

5.1 Estimation of experimental errors

(significant figures, plots scales) 1

**6. If the organizer wants to apply a technique which is not mentioned in the above syllabus, this technique is set to level 3 automatically.**

**Theoretische opgaven**

***Belangrijke algemene opmerking:***

*Bij de opdracht “bereken” wordt verwacht, dat de vergelijking(en), formule(s), getal(len), etc., en de gevolgde methode die naar het antwoord leidt, wordt gegeven!*

**Opgave 1 Productie van ammoniak**

Ammoniak is een belangrijke grondstof, die wordt gebruikt in de productie van de kunstmest ureum en vele andere chemische producten. De bereiding van ammoniak vindt plaats volgens de evenwichts-reactie:

N2 + 3 H2 →← 2 NH3

In een ammoniakfabriek wordt de benodigde waterstof verkregen uit methaan en water volgens de reactie:

CH4 + H2O → CO + 3 H2

Stikstof wordt verkregen uit lucht door onttrekking van de aanwezige zuurstof met CO volgens de reactie:

O2 + 2 CO → 2 CO2

De hoeveelheid stikstof in lucht bedraagt 80%. Alle reacties worden uitgevoerd in een katalytische reactor volgens het onderstaande schema. De verschillende stofstromen (“flows”) staan vermeld in genummerde pijlen.



Aangenomen mag worden, dat alle reactanten compleet worden omgezet. De flow van ammoniak op plaats  is:

*n* [NH3, ] = 1000 mol s-1.

**1-1** Bereken de volgende stofstromen in de fabriek in mol s-1

*n*[H2,], voor waterstof op plaats 

*n*[N2,], voor stikstof op plaats 

*n*[CH4,], voor methaan op plaats 

*n*[H2O,], voor water op plaats 

*n*[CO,], voor koolmonoxide op plaats 

*n*[O2,], voor zuurstof op plaats 

*n*[CO,], voor koolmonoxide 

In werkelijkheid is de vorming van ammoniak een evenwichtsreactie, waarin slechts een gedeelte van de reactanten wordt omgezet. De ammoniakeenheid is daarom voorzien van een scheider, zoals hieronder is weergegeven.



Neem aan dat de terugstroom van N2 + H2, die de scheider verlaat, twee maal zo groot is als de flow van ammoniak op plaats ➇.

**1-2** Bereken de flow van N2 op plaats  en de flow van H2 op plaats.

De Gibbs-energieën van de drie gassen bij een temperatuur *T* = 800 K zijn:

*G* (N2) = -8,3 x 103 J mol-1

*G* (H2) = -8,3 x 103 Jmol-1

*G* (NH3) = 24,4 x 103 Jmol-1

**1-3** Bereken de verandering in Gibbs-energie (Δ *G*r) voor de omzetting van één mol N2.

**1-4** Bereken de evenwichtsconstante *K*r voor de vorming van ammoniak. Gebruik hierbij Δ *G*r (zie opgave **1-3**). De gasconstante is: *R* = 8,314 J mol-1 K-1

Evenwichtsconstanten kunnen tevens worden uitgedrukt in partiële drukken van de reactanten. Dus:



De partiële druk van ammoniak op plaats  is een fractie *x* van de totale druk:

*= x p*tot  , waarin *x* ook kan worden uitgedrukt in de flowverhouding 

**1-5** Geef de vergelijkingen van de partiële drukken  and  op plaats .

**1-6** Substitueer de partiële drukken in *Kr* en vereenvoudig de verkregen formule.

**1-7** Bereken *x* als gegeven is, dat *p*0 = 0,1 Mpa en *p*tot = 30 Mpa. (Hint: *Kr* is reeds berekend in **1-4**)

**Opgave 2 Myoglobine voor zuurstofopslag**

Myoglobine (Mb) is een eiwit, dat een heem (ijzer) groep bevat. Myoglobine is een enzym, dat zorgt voor de opslag van zuurstof. Eén myoglobinemolecuul is in staat zich reversibel te binden aan één zuurstof-molecuul volgens de vergelijking:

Mb + O2 →← MbO2

Deze manier van zuurstofopslag is belangrijk voor duikende dieren, zoals walvissen.

De fractie Mb die aan zuurstof is gebonden, varieert met de zuurstofconcentratie volgens de vergelijking:

 , hierin is *K*c een constante

De oplosbaarheid van zuurstof in water is laag. De hoeveelheid zuurstof, die oplost, is evenredig met de zuurstofdruk:



De fractie gebonden Mb is dan gerelateerd aan de zuurstofdruk volgens de vergelijking:

 , hierin is *K*p een constante

De onderstaande grafiek geeft de relatie tussen de fractie gebonden Mb en de zuurstofdruk. (Nota bene: de assen van de grafiek zijn logaritmisch!)



**2-1** Bepaal de waarde en de eenheid van de constante *K*p in de bovenstaande formule (gebruik de grafiek).

De afmetingen van het Mb molecuul zijn 4,5 × 3,5 × 2,5 nm. Dit betekent dat Mb past in een doos van deze afmetingen. Omdat het Mb molecule ruwweg elliptisch van vorm is, bezit het een volume van ongeveer de helft van deze doos. De dichtheid van eiwitten is ongeveer 1400 kg m-3. Het getal van Avogadro is *NA* = 6,02 × 1023 mol-1.

**2-2** Bereken de molecuulmassa van Mb.

Walvissen ademen lucht om aan hun zuurstof te komen. Ze verbruiken zuurstof uit hun zuurstofopslag om lang onder water te kunnen blijven. Neem aan dat 20% van het spierweefsel van walvissen uit myoglobine bestaat.

**2-3** Bereken hoeveel mol zuurstof een walvis per kilogram spierweefsel kan opslaan.

Bij de verbranding van vet voor de productie van energie (warmte en beweging) wordt zuurstof verbruikt. Dit verbrandingsproces wordt in een vereenvoudigde vorm gegeven door de formule:



De energie die in dit proces vrijkomt, is ongeveer 400 kJ per mol zuurstof. Een groot dier, zoals een walvis, moet ongeveer 0,5 W per kg spierweefsel opnemen om warm te blijven en voort te kunnen bewegen.



**2-4** Bereken hoe lang een walvis onder water kan blijven.

**2-5** Geef de vergelijking voor de verbranding van het rechts weergegeven echte vetmolecuul:

**Opgave 3 Lactosechemie**

Lactose (melksuiker) wordt op redelijk grote schaal in Nederland gemaakt uit wei (een bijproduct van de kaasbereiding). Lactose wordt onder meer toegepast in babyvoedsel en in farmaceutische tabletten. Lactose is een disaccharide bestaande uit D-galactose en D-glucose. De structuur van lactose is hieronder weergegeven. De linkerhelft is het monosaccharide D-galactose.



**3-1** Teken de Fischer-projecties van D-galactose en D-glucose.



Antwoordbox Antwoordbox

De zuurgekatalyseerde hydrolyse van lactose leidt tot de vorming van D-galactose en D-glucose.

**3-2** Geef in de onderstaande formule van lactose met een pijl aan:

(a) Aan welk zuurstofatoom een proton zal worden aangehecht om de hydrolyse te katalyseren.

(b) Welke koolstof-zuurstof binding zal worden verbroken in de hydrolysereactie.

(c) Welk koolstofatoom betrokken is bij de reactie met Fehling’s reagens (dit reagens wordt gebruikt om reducerende suikers aan te tonen).



Antwoordbox (a) Antwoordbox (b) Antwoordbox (c)

De hydrolyse van lactose kan worden gekoppeld aan een metaalgekatalyseerde hydrogenering. Dit 2-staps proces leidt tot de polyalcoholen sorbitol en galactitol. Deze polyalcoholen zijn ook bekend onder de namen glucitol resp. dulcitol.

**3-3** Teken de Fischer-projecties van sorbitol en galactitol.

Geef aan of deze verbindingen optisch actief of optisch inactief zijn.



Antwoordbox Antwoordbox

Lactose kan worden geïsomeriseerd tot lactulose. Lactulose wordt gebruikt als een medicament voor bepaalde darmaandoeningen. De hydrogenering van lactose leidt tot lactitol, een C12-polyalcohol. Lactitol wordt gebruikt als een laagcalorische zoetstof. Beide processen worden op industriële schaal in Nederland uitgevoerd.

**3-4** (a) Teken de Haworth-structuur van lactulose.

(Hint: In lactulose is het glucosegedeelte van lactose geïsomeriseerd tot de keto-suiker fructose).

(b) Teken de Haworth-structuur van lactitol.



Antwoordbox (a) Antwoordbox (b)

**Opgave 4 Atoommobiliteit in organische verbindingen**

De labelling van organische verbindingen met isotopen, zoals bijvoorbeeld 2H en 17O, kan waardevolle informatie verschaffen over reactiemechanismen. Moderne NMR-technieken zijn in staat om de water­stofisotoop 2H en de zuurstofisotoop 17O te “zien”. We nemen hier de invoering van isotooplabels in 4-hydroxy-2-butanon als voorbeeld.



**a**, **b**, **c, d** zijn waterstofatomen, **x**, **y** zijn zuurstofatomen en **m** is een koolstofatoom.

**4-1** Het substraat wordt behandeld met 2H2O bij pH = 10. Rangschik de waterstofatomen in volgorde van uitwisseling (invoering) met deuteriumatomen (2H) van eerste naar laatste.

Eerste     laatste.

**4-2** Op analoge wijze wordt het substraat nu behandeld met H217O bij pH = 10. Rangschik de zuurstofatomen in volgorde van uitwisseling met 17O isotopen.

Eerste   laatste.

**4-3** Is de uitwisselingsmethodiek geschikt voor de invoering van een 13C isotoop op plaats **m**?

Ja of nee?

**Opgave 5 Groene chemie: De *E*-factor**

Het welzijn in onze hedendaagse samenleving is ondenkbaar zonder de veelheid aan producten vanuit de industriële organische synthese. Deze producten variëren van medicijnen tegen ziekte en pijn tot aan synthetische kleur- en geurstoffen vanwege hun esthetisch effect op onze zintuigen. De keerzijde van de medaille is, dat veel van deze industriële processen aanzienlijke hoeveelheden afvalstoffen opleveren. De oplossing hiervoor is niet minder chemie, maar alternatieve, schonere technologieën die minder afval produceren. Om de milieu(on)vriendelijkheid van een industrieel proces te beoordelen zijn de termen “atoomgebruik” en de “*E*-factor” geïntroduceerd. Het “atoomgebruik” is gedefinieerd als de molmassa van het gewenste product gedeeld door de som van de molmassa’s van alle, volgens de reactievergelijk-ingen, geproduceerde verbindingen in het proces. De “*E*-factor” is gedefinieerd als de hoeveelheid bijproducten (in kilogrammen) per kilogram product.

Methylmethacrylaat is een belangrijk monomeer voor de productie van transparante materialen, zoals Plexiglas. Het klassieke en moderne proces voor de productie van methylmethacrylaat zijn weergegeven in figuur 1.



Figuur 1: Synthese van methylmethacrylaat.

**5-1** Bereken het “atoomgebruik” en de “*E*-factor” voor beide processen.

Een ander voorbeeld is de productie van etheenoxide (figuur 2). De klassieke route produceert calcium­chloride als bijproduct. Bovendien wordt 10% etheen, via hydrolyse, omgezet in 1,2-ethaandiol. In de moderne, directe route wordt een zilverkatalysator gebruikt. In dit proces wordt 15% van de etheen, via oxidatie, omgezet in kooldioxide en water.



Figuur 2: Synthese van etheenoxide.

**5-2** Bereken het “atoomgebruik” en de “*E*-factor” voor beide processen.

**Opgave 6 Selectieve oplosbaarheid**

Oplosbaarheid is een belangrijke factor bij de bepaling van de milieuvervuiling door zouten. De oplosbaarheid van een verbinding is gedefinieerd als de hoeveelheid, die opgelost kan worden in een bepaalde hoeveelheid oplosmiddel, zodat een verzadigde oplossing ontstaat. De oplosbaarheid is sterk afhankelijk van de aard van de verbinding, het oplosmiddel en de experimentele omstandigheden, zoals temperatuur en druk; pH en complexatie kunnen ook invloed hebben op de oplosbaarheid.

Een waterige oplossing bevat 0,01 M BaCl2 en 0,01 M SrCl2. De vraag is of het mogelijk zal zijn om de metaalionen in dit mengsel compleet te scheiden door toevoeging van een verzadigde oplossing van natriumsulfaat in water. Het gehanteerde criterium is, dat tenminste 99,9% van de aanwezige Ba2+-ionen wordt geprecipiteerd als BaSO4 (s) en dat het resterende SrSO4 verontreinigd mag zijn met tenhoogste 0,1% BaSO4. De oplosbaarheidsproducten van BaSO4 en SrSO4 zijn:

*K* sp(BaSO4) = 1 x 10-10 resp. *K*sp(SrSO4) = 3 x 10-7.

**6-1** Geef de vergelijkingen die hier een rol spelen.

Bereken de resterende concentratie Ba2+ in de oplossing.

Bereken het percentage Ba2+ en Sr2+ in de van elkaar gescheiden verbindingen.

Complexvorming kan een grote invloed hebben op de oplosbaarheid. Een complex is een geladen deeltje, dat bestaat uit een centraal metaalion, dat aan één of meerdere liganden is gebonden. Bijvoor­beeld: het complex Ag(NH3)2+ bestaat uit een centraal Ag+-ion dat is gebonden aan twee NH3-moleculen.

De oplosbaarheid van AgCl in water is 1,3 x 10 -5 mol L-1

Het oplosbaarheidsproduct van AgCl is 1,7 x 10-10.

De evenwichtsconstante voor de vorming van het complex (*K*f) is 1,5 x 10+7.

**6-2** Laat met een berekening zien, dat de oplosbaarheid van AgCl in 1,0 M ammonia hoger is dan de oplosbaarheid van AgCl in puur water.

**Opgave 7 UV-spectrometrie als een analytische techniek**

Voor de bepaling van de concentratie van een bepaalde verbinding in een oplossing wordt vaak gebruik gemaakt van UV-spectrometrie. Hierbij meet men de absorptie van UV-straling of van zichtbaar licht bij een bepaalde golflengte. Volgens de wet van Lambert-Beer is deze absorptie direct evenredig met de concentratie *c* (in mol L-1) van deze verbinding bij de gebruikte golflengte:

*A* = *ε* *c* *l* = 10log l0/I

Hierin is *ε* de extinctiecoëfficiënt (in L mol-1 cm-1) en *l* is de weglengte in cm.

In deze opgave wordt de minimale en maximale concentratie, die kan worden gemeten voor de redox concentratie aan Fe(II)-fenanthroline (ferroïne), aan de orde gesteld (λ max= 512 nm en *ε =* 10500 L mol-1 cm-1).

**7-1** Bereken de laagste concentratie die nog gemeten kan worden in een cuvet van 1 cm bij een golflengte van 512 nm, wanneer een verschil van 2% van de lichtintensiteit nog net meetbaar is.

**7-2** Bereken de hoogste concentratie die nog gemeten kan worden in een cuvet van 1 cm bij een golflengte van 512 nm, als tenminste 2% van de lichtintensiteit de detector moet bereiken.

UV-spectrometrie kan worden gebruikt voor de bepaling van de samenstelling van een complex van een metaal M en een ligand L met behulp van de methode van “continue variatie”, ook wel de “methode van Job” genoemd. In deze methode wordt de som van de molaire concentraties van M en L constant gehouden, terwijl de verhouding van de concentraties van M en L varieert. Voor een bepaald complex wordt op deze wijze de onderstaande grafiek verkregen van de UV-absorptie versus molfractie *xM* van het metaal M, waarbij de molfractie *x*M = *c*M / (*c*M+*c*L) wordt gevarieerd (meting bij λ = 552 nm).



**7-3** Bepaal de samenstelling van het complex en laat de berekening zien.

**7-4** Welke verbinding absorbeert bij *x*M =0 ?

Welke verbinding absorbeert bij *x*M =1 ?

Laat zien hoe het antwoord wordt verkregen.

**7-5** Bereken de verhouding van de extinctiecoëfficiënten van M en L.

**7-6** Bereken het percentage invallend licht dat wordt doorgelaten door een oplossing met *x*M = 0 respectievelijk *x*M = 1.

**Opgave 8 Reactiekinetiek**

De bestudering van de kinetiek van reacties levert waardevolle informatie over de details van het verloop van chemische processen. In deze opgave wordt de vorming van stikstofmonoxide NO en de reactie hiervan met zuurstof O2 nader bekeken. De vorming van NO vindt plaats uit NOCl volgens de reactievergelijking:

2 NOCl (g)  2 NO (g) + Cl2 (g)

De snelheidsconstante *k* = 2,6 x 10-8 L mol-1 s-1 bij T = 300K en 4,9 x 10-4 L mol-1 s-1 bij T = 400K.

De gasconstante *R* = 8,314 J mol-1 K-1

**8-1** Bereken de activeringsenergie voor de vorming van NO uit NOCl. Gebruik hierbij de Arrhenius-vergelijking.

De reactie van NO met O2 verloopt als volgt:

2 NO (g) + O2 (g)  2 NO2 (g).

Het mechanisme van deze reactie wordt nu verondersteld te verlopen, zoals hieronder is weergegeven:

*k*1

(1) NO (g) + O2 (g)  NO3 (g) snel evenwicht

*k*-1

(2) NO3 (g) + NO (g)  2 NO2 (g) snelheidsbepalende stap

**8-2** Geef de snelheidsvergelijking voor de vorming van NO2 op basis van dit mechanisme.

De snelheidsvergelijking blijkt experimenteel *s* = *k* [NO]2 [O2] te zijn.

**8-3** Welke conclusie kan hieruit worden getrokken?

Het voorgestelde mechanisme is incorrect.

Het voorgestelde mechanisme is correct.

Het experiment geeft geen uitsluitsel.

Markeer het juiste antwoord.

**Opgave 9 Binding en bindingsenergieën**

Om een aantal processen van zouten en kristallen te kunnen begrijpen, kan men gebruik maken van een eenvoudig ionmodel waarin de ionen een specifieke straal en een discrete elektrische lading bezitten van een geheel getal maal de elementaire lading. Met dit model kan men de energieën, die bij deze proces-sen betrokken zijn, redelijk goed berekenen. Dit ionmodel wordt hier gebruikt voor de beschrijving van de dissociatie van ionische moleculen in de gasfase. Zulke dissociaties leiden gewoonlijk direct tot neutrale atomen. De dissociatie-energie kan echter worden berekend door aan te nemen, dat de ionische molecu-len in de gasfase eerst dissociëren in vrije ionen, waarna deze ionen worden geneutraliseerd tot vrije atomen. Dit hypothetische reactiepad noemt men de Born-Haber-cyclus.

De volgende waarden voor bindingsenergieën, elektronenaffiniteiten en ionisatie-energieën zijn bepaald:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Bindingsenergie NaCl | = - 464 kJ mol-1 | Elektronenaffiniteit Cl | = - 360 kJ mol-1 |
| Bindingsenergie KCl | = - 423 kJ mol-1 | Ionisatie-energie Na | = 496 kJ mol-1 |
| Bindingsenergie MgCl | = - 406 kJ mol-1 | 1e Ionisatie-energie Ca | = 592 kJ mol-1 |
| Bindingsenergie CaCl | = - 429 kJ mol-1 | 2e Ionisatie-energie Ca | = 1148 kJ mol-1 |

**9-1** Ontwerp een Born-Haber-cyclus voor de dissociatie van NaCl in neutrale atomen en bereken de dissociatie-energie van NaCl. Neem hierbij aan, dat de binding geheel (100%) ionisch van aard is.

**9-2** Ontwerp een Born-Haber-cyclus voor de dissociatie van CaCl2 in drie neutrale atomen en bereken de dissociatie-energie voor CaCl2. Neem aan, dat de bindingslengte in het triatomaire deeltje 9% korter is dan in het diatomaire deeltje.

**Opgave 10 De aard van fosfor**

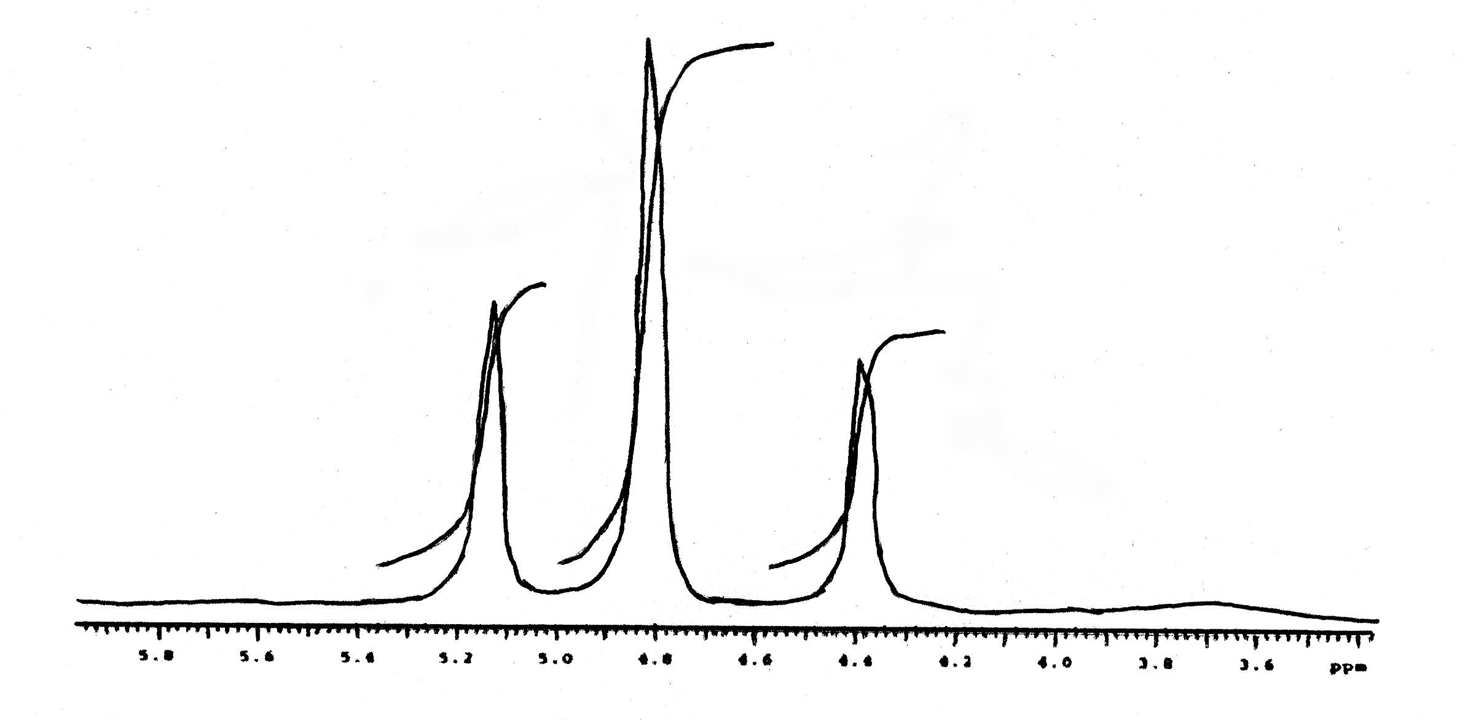
Fosfor is een belangrijk element, dat voorkomt in vele natuurlijke en synthetische producten. Enkele typische voorbeelden zijn: fosfolipiden, nucleïnezuren en liganden voor efficiënte katalysatoren. 31P-NMR levert belangrijke informatie over de structuur van fosforbevattende producten. Een karakteristieke eigenschap van 31P-NMR-spectra (waarin de interactie met de protonen is verwijderd door ontkoppeling) is, dat verbindingen die structureel nauw verwant zijn, relatief grote verschillen in chemische verschuiving te zien geven. (Opmerking: Enantiomere verbindingen tonen geen verschil in hun NMR-spectra).

Het dialkylfosfiet **A** is afgeleid van racemisch 2-butanol en een dialkylfosfiet **B** is afgeleid van enantio­meer (optisch-zuiver) (*S*)-2-butanol. Het 31P-NMR-spectrum van dialkylfosfiet **A** (1H-ontkoppeld) is weergeven in de onderstaande figuur. Het spectrum van verbinding **B** toont slechts één signaal en deze piek heeft dezelfde chemische verschuiving als één van de signalen van **A**.

Opmerking: De formule van een dialkylfosfiet is (RO)2P-OH.

**10-1** Teken de ruimtelijke structuren en de Fischer-projecties van de stereoisomeren die verantwoordelijk zijn voor het spectrum van dialkylfosfiet **A** (zie figuur).

Teken de ruimtelijke structuur en de Fischer-projectie van verbinding **B**.



Figuur: Het 31P-NMR-spectrum van **A** (1H-ontkoppeld).

Verbinding **C** is een dialkylfosfiet afgeleid van methanol.

Verbinding **D** is een dialkylfosfiet afgeleid van 2-propanol.

Verbinding **E** is een dialkylfosfiet afgeleid van racemisch 1-fenylethanol.

**10-2** Hoeveel signalen zijn er aanwezig in de 31P-NMR-spectra van verbindingen **C**, **D** en **E**? Geef tevens de relatieve intensiteiten van de pieken aan, wanneer een verbinding meer dan één signaal geeft.

**10-3** Schets het 1H-NMR-spectrum van **A** (neem aan dat er geen overlap van signalen is). Geef tevens de relatieve piekintensiteiten aan van het opsplitsingspatroon van de signalen.

William S. Knowles (Nobelprijs 2001) gebruikte een rhodiumkatalysator, die het fosforligand **F** bevatte om L(-)-DOPA, een belangrijk medicijn tegen de ziekte van Parkinson, te synthetiseren.



**10-4** Teken de ruimtelijke structuren van alle mogelijke stereoisomeren van ligand **F** en geef aan welke van deze isomeren bruikbaar zijn voor de asymmetrische synthese van L(-)-DOPA, dan wel S(+)-DOPA (gebruik ruimtelijke structuren, zoals weergegeven voor **F**).

**10-5** Het fosforatoom in verbinding **F** is piramidaal. Dit is:

* + Essentieel voor verbinding **F** om als chiraal ligand te dienen.
  + Helemaal niet essentieel.
  + Alleen waar als er geen piramidale inversie plaats vindt.
  + Alleen waar bij zeer hoge temperaturen.

Meer dan één correct antwoord is mogelijk.

Later werd ligand **G** ontwikkeld voor dezelfde synthese van L(-)-DOPA.



**10-6** Teken de ruimtelijke structuren van alle mogelijke stereoisomeren van ligand **G** en geef aan welke van deze isomeren bruikbaar zijn voor de asymmetrische synthese van L(-)-DOPA, dan wel S(+)-DOPA (gebruik ruimtelijke structuren, zoals weergegeven voor **G**).

**10-7** Het fosforatoom in verbinding **G** is piramidaal. Dit is:

* + Essentieel voor verbinding **G** om als chiraal ligand te dienen.
  + Helemaal niet essentieel.
  + Alleen waar als er geen piramidale inversie plaats vindt.
  + Alleen waar bij zeer hoge temperaturen.

Meer dan één correct antwoord is mogelijk.

**10-8** Hoeveel signalenzijn er aanwezig in het 31P-NMR-spectrum van ligand **G**? Geef tevens de relatieve intensiteiten van de signalen aan, wanneer er meer dan één signaal is.

**Opgave 11 Optische zuiverheid**

Antipoden (enantiomeren) van optisch-zuivere verbindingen hebben verschillende fysiologische eigen-schappen, b.v. de *R*-enantiomeer van aspargine smaakt zoet, terwijl de *S*-enantiomeer bitter is. Bij het ontwerpen van moderne medicijnen wordt heel veel aandacht besteed aan de optisch zuiverheid van de actieve bestanddelen. Fenylalanine is een aminozuur, dat gebruikt wordt als bouwsteen voor medicijnen. Enantiomeren laten geen verschillende signalen zien in een NMR-analyse. Echter, als er geschikte derivaten gemaakt worden, kunnen er verschillende NMR-signalen verkregen worden. Voor dit doel wordt fenylalanine methylester **A**, met een optische zuiverheid van 75%, in aanwezigheid van triethylamine (C2H5)3N, behandeld met optisch-zuiver Mosher-reagens **P** en optisch-zuiver reagens **Q** verkregen uit amandelzuur.



**11-1** Teken de structuren van de derivaten, die worden verkregen door de reactie van verbinding **A** met reagens **P** en reagens **Q**.

**11-2** Wat is de functie van triethylamine in deze derivatiseringsreactie? (Markeer het juiste antwoord)

* + Om racemisatie van ester **A** te voorkomen.
  + Om gevormd zoutzuur te neutraliseren.
  + Om ester **A** te activeren.
  + Om met een overmaat aan reagens **P** of **Q** een complex te vormen.

**11-3** Schets de 1H-NMR-signalen voor de volgende protonen in de derivaten gemaakt in **11-1**.

(NB: verbinding **A** heeft een optische zuiverheid van 75 %)

(a) De methoxy-protonen van het derivaat met **P**.

(b) De methoxy-protonen van het derivaat met **Q**.

**11-4** Schets de 19F-NMR-signalen voor het derivaat verkregen uit **P**.

**Opgave 12 Polymelkzuur**

Polymelkzuur (PLA) is een belangrijk biocompatibel polymeer. Het wordt op redelijk grote schaal in Nederland geproduceerd. De bouwsteen is (+)-melkzuur, dat wordt verkregen door de fermentatie van suikers. Een aantrekkelijke eigenschap van PLA is zijn biologische afbreekbaarheid. PLA wordt gebruikt voor medische doeleinden, zoals implantaten en gecontroleerde toediening van medicijnen. PLA met een hoog­moleculair gewicht kan verkregen worden uit melkzuur of uit zijn cyclische dilacton **A**.



**12-1** Geef de reactievergelijking voor de vorming van het tetrameer van PLA uitgaande van melkzuur.

**12-2** Geef de reactievergelijking voor de vorming van het tetrameer van PLA uitgaande van het cyclische dilacton **A**.

Aangenomen wordt, dat tijdens de polymerisatie van melkzuur het reactievolume niet verandert en dat de evenwichtsconstante *K* voor de estervorming gelijk is aan 4. De voortgang van polymerisatie is *p*. De gemiddelde polymeerketenlengte is *P* = 1/(1-*p*). De polymerisatie begint met U mol melkzuur.

**12-3** Bereken het maximaal haalbare gemiddelde aantal monomeereenheden per keten als er geen water verwijderd wordt.

**12-4** Bereken hoeveel water er verwijderd moet worden bij de productie van PLA uit melkzuur om een gemiddelde ketenlengte van 100 monomeereenheden per keten te krijgen, uitgaande van 10 mol melkzuur.

**Opgave 13 Een chemische puzzel**

Verbinding **A** met de formule C8H9N2O2Cl, is onoplosbaar in water en base. Verbinding **A** lost langzaam op in een verdund zoutzuur.

**13-1** Welk atoom van **A** is betrokken in de reactie met HCl?

Verbinding **A** reageert vlot met acetylchloride tot een product, dat onoplosbaar is in zowel zuur als base.

**13-2** Welke functionele groepen in **A** zijn verantwoordelijk voor deze reactie met acetylchloride?

Het 1H-NMR-spectrum van **A** is in de figuur hieronder gegeven:



**13-3** Welke groepen zijn verantwoordelijk voor de signalen a en b?

Verbinding **A** reageert met Sn/HCl, na opwerken, tot verbinding **B** met de formule C8H11N2Cl.

**13-4** Welke functionele groep is betrokken bij deze reactie met Sn/HCl?

**13-5** Teken de structuur/structuren van **A** die afgeleid kunnen worden op basis van de gegeven informatie. (Hint: Verbinding **A** reageert niet met een zilvernitraatoplossing, zelfs niet bij verhitting).

**Opgave 14 Delfts Blauw en vitamine B 12**



De typische blauwe kleur van het beroemde Delfts Blauw aardewerk ontstaat door de absorptie van rood en groen licht door Co2+-ionen, die in de dunne glazuurlaag aanwezig zijn. Het glazuur wordt gemaakt door het mengen van een kobaltzout met glasvormende componenten, b.v. silicaat, boraat en natrium. Bij verhitting ontstaat een dunne glaslaag, die Co2+-ionen bevat. Het Co2+-ion is een overgangsmetaalion met een gedeeltelijk gevulde 3d-orbitaal. De kleur van de 3d-overgangsmetaal-ionen wordt veroorzaakt door de overgang van elektronen tussen de hoog en laag energetische 3d-orbitalen welke opgesplitst worden door het kristalveld.

**14-1** Wat is de volledige elektronenconfiguratie van Co2+ ?

(Het atoomnummer van kobalt = 27)

Antwoordbox

**14-2** Schets de vorm van de vijf 3d-orbitalen. Teken ook de *x*-, *y*- en *z*-assen.

Antwoordbox

De overgangen tussen de 3d-orbitalen zijn niet erg sterk. De molaire absorptiecoëfficiënt voor Co2+ in groen en rood licht is ongeveer 20 M-1cm-1. Voor een intense blauwe kleur moet ongeveer 90% van het rode en groene licht geabsorbeerd worden.

**14-3** Bereken de concentratie aan Co2+ in het glazuur, als de dikte van de glazuurlaag 1 mm is.

(Hint: Gebruik de wet van Lambert-Beer).

Antwoordbox

In het menselijk lichaam zijn sporen Co-ionen aanwezig, hoofdzakelijk ingesloten in vitamine B12. De totale hoeveelheid Co in een menselijk lichaam van 70 kg is circa 3 mg. In 1964 ontving Dorothy Crowfoot-Hodgkin de Nobelprijs voor de structuurbepaling van dit vitamine. De structuur is hier onder afgebeeld. De oxidatietoestand voor Co is variabel. De gangbare oxidatietoestand is Co2+ of Co3+, maar in vitamine B12 is ook Co+ mogelijk.



**14-4** Rangschik de Co-ionen in volgorde van toenemende ionstraal voor de drie verschillende oxidatietoestanden.

Antwoordbox

**14-5** Voor welke oxidatietoestand van Co-ionen (1+, 2+, 3+) mag een signaal in een EPR (Elektron Paramagnetisch Resonantie)-spectrum worden verwacht? Veronderstel een hoge spinconfigu-ratie in alle oxidatietoestanden.

Co+ ja / nee

Co2+ ja / nee

Co3+ ja / nee

Antwoordbox

**14-6** Bereken hoeveel Co-ionen aanwezig zijn in een menselijk lichaam van 70 kg.

(De atoommassa van Co = 58,93.)

Antwoordbox

**14-7** Wat is het coördinatiegetal van kobalt in het vitamine B12-complex?

(markeer het juiste antwoord)

1 2 3 4 5 6 7 8

Antwoordbox

**Opgave 15 Synthese van een lokaal anestheticum**

De ontwikkeling van nieuwe medicijnen is sterk afhankelijk van de organische synthese. Moleculaire fine-tuning is vaak nodig om de gewenste eigenschappen te verkrijgen. Hier wordt de synthese van het plaatselijke verdovingsmiddel proparacaine (ook wel bekend als proxymetacaine) aan de orde gesteld. Dit middel wordt gebruikt bij de behandeling van oogproblemen.

**15-1** Maak het syntheseschema compleet door de structuren **A**, **B**, **C**, **D**, en **E** te tekenen.



Aangenomen mag worden, dat alle producten naar behoren worden geïsoleerd.

**15-2** Welk(e) genitreerd(e) product(en) ontstaat(n) als *meta*-hydroxybenzoëzuur wordt gebruikt als uitgangsstof? Teken de structu(u)r(en).

**15-3** Als *tert*-C4H9Cl in plaats van *n*-C3H7Cl wordt gebruikt in de laatste stap, leidt dit tot:

* Een gelijksoortig product als **B**, als dit juist is geef de structuur.
* Totaal geen reactie.
* Ontleding van *tert*-C4H9Cl.
* Een aromatische substitutiereactie.

Markeer het juiste antwoord.

**Opgave 16 Structuur van peptiden**

Eiwitten komen voor in alle levende cellen en vervullen talloze functies in de chemie van het leven. Ze zijn opgebouwd uit -aminocarbonzuren. Peptiden zijn ‘kleine’ eiwitten met een relatief klein aantal aminozuren. De peptidebinding is een amidebinding gevormd door interactie van de aminogroep van een aminozuur met de carbonzuurgroep van zijn buurman.

**16-1** Welke dipeptiden kunnen gemaakt worden uit fenylalanine **F** en alanine **A**? Geef de structuren.



In de structuuranalyse van peptiden spelen de *N*-terminale en *C*-terminale residuen een belangrijke rol. Sanger’s methode voor het bepalen van het *N*-terminale residu (dit is het aminozuurgedeelte in het peptide met de vrije NH2-groep) behelst de behandeling met 2,4-dinitrofluorbenzeen onder mild alkalische condities, gevolgd door totale zure hydrolyse van alle peptidebindingen. Het *N*-terminale aminozuur is dan voorzien van een geel label, dat makkelijk te herkennen is in een papier-chromatografische analyse. Sanger ontving de Nobelprijs in 1958 en 1980.

**16-2** Welke reactie vindt plaats met Sanger’s reagens (ter wille van de eenvoud: Schrijf de *N*-terminale zijde van het peptide als H2NR). Geef de vergelijking.

Het *C*-terminale residu, dat de vrije CO2H-groep van het peptide bevat, wordt bepaald door een selectieve enzymatische hydrolyse van de *C*-terminale aminozuureenheid door carboxypeptidase (uit de pancreas). Voor een tetrapeptide bestaande uit de aminozuren **F**, **A**, glycine **G** and Leucine **L** is het *C*-terminale residu geïdentificeerd als **F**. Met Sanger’s methode is aangetoond, dat de *N*-terminale eenheid **G** is.

**16-3** Geef de mogelijke structuur/structuren van dit tetrapeptide.

**Opgave 17 Ribonuclease**

Runder-pancreas-ribonuclease A is een enzym dat RNA aanpakt. Het is zeer stabiel. Het blijft actief na verhitting in water tot 100 oC bij pH 7, terwijl praktisch alle andere enzymen geïnactiveerd worden bij een dergelijke behandeling. De stabiliteit van ribonuclease A kan worden toegeschreven aan een ongewoon stabiele 3D-structuur die bijeen gehouden wordt door vier S-S bruggen tussen acht cysteïneresiduen. De S--S bruggen worden gevormd door oxidatie van de cysteïne thiolgroepen volgens de vergelijking:



**17-1** Reducerende reagentia, zoals 2-mercapto-ethanol, kunnen S-S bruggen splitsen. Maak de vergelijking voor deze splitsing compleet, gebruikmakend van twee equivalenten 2-mercapto-ethanol. Teken de structuren van **A**, **B** en **C**.



**17-2** Welke andere factoren bepalen de 3D-structuur van een eiwit?

* + Hoog prolinegehalte
  + Atmosferische druk
  + Elektrostatische krachten
  + Zwaartekracht
  + Waterstofbruggen
  + Magnetische krachten
  + De grootte van het organisme (grote dieren hebben stabielere eiwitten)
  + Van der Waals-krachten.

Meerdere juiste antwoorden zijn mogelijk.

Behandeling van ribonuclease A met 8 M ureum, H2NC(=O)NH2, in aanwezigheid van 0,01 M 2-mercap­to-ethanol resulteert in een complete verdwijning van de enzymatische activiteit door het verbreken van de S-S bruggen. Langzaam verwijderen van het ureum en 2-mercapto-ethanol door middel van dialyse, samen met her-oxidatie in aanwezigheid van zuurstof, herstelt de enzymatisch activiteit. Dit klassieke experiment werd bijna vijftig jaar geleden uitgevoerd door Christian Anfinsen en werd geïnterpreteerd als het bewijs, dat eiwitten spontaan opvouwen in hun oorspronkelijke, biologisch actieve, 3D-conformatie. In een aangepast experiment verwijderde Anfinsen alleen het 2-mercapto-ethanol en bracht het eiwit vervolgens, nog steeds in aanwezigheid van 8 M ureum, in contact met zuurstof. Nu werden de S-S bruggen willekeurig gevormd. Door vervolgens het ureum te verwijderen, trad herstel op van circa 1 % van de enzymatische activiteit.

Neem aan dat alleen één specifieke set S-S bruggen uit alle mogelijke combinaties zorgt voor de enzymatische activiteit. Neem tevens aan dat elke mogelijke combinatie van S-S bruggen een gelijke vormingskans heeft onder de hierboven beschreven experimentele condities.

**17-3** Bereken de resulterende fractie aan enzymatisch-actief ribonuclease A.

**Opgave 18 Enzymkinetiek**

Reacties met enzymen spelen een belangrijke rol in de chemie. Kinetische analyses van deze reacties helpen het typische gedrag van enzymen te begrijpen. De enzymatische reacties van de substraten A en B met een enzym E kunnen worden beschreven door de vergelijkingen (1)-(5):

(1) E + A  EA evenwichtsconstante *KA*

(2) E + B  EB evenwichtsconstante *KB*

(3) EB + A  EAB evenwichtsconstante *K'A*

(4) EA + B  EAB evenwichtsconstante *K'B*

(5) EAB  producten reactiesnelheid *v* = *k* [EAB]

Als de reactiesnelheidsconstante *k* klein is, worden de evenwichten (1)-(4) nauwelijks verschoven door de reactie (5). Dit leidt tot uitdrukking (6), waarin *V*max de maximale snelheid van de reactie is die bereikt wordt als het enzym verzadigd is met substraat (alle enzym is gebonden aan A en B).



**18-1** Geef de evenwichtsconstanten *K*A*, K*B*, K’*A en *K’*B uitgedrukt in de respectieve concentraties.

Beschouw de enzymatische hydrolyse van maltose door het enzym -glucosidase uit gist.

(7) maltose + H2O  2 glucose

Het substraat maltose wordt meestal aangetroffen in concentraties variërend van 10-4 tot 10-1 mol L-1. Water is het oplosmiddel, waarvan de concentratie praktisch constant is, nl. 55,6 mol L-1. Uitdrukking (6) kan nu worden vereenvoudigd door [B] tot oneindig te laten naderen.

**18-2** Geef de vereenvoudigde uitdrukking voor (6). NB: Deze vereenvoudigde uitdrukking is de beroemde Michaelis-Menten-vergelijking voor enzymatische reacties met één substraat.

**18-3** (a) Vereenvoudig de Michaelis-Menten-vergelijking verder door [A] zeer klein te maken (dus tot nul te laten naderen).

(b) De orde n van een reactie wordt gedefinieerd door *v* = *k* c**n**. Dus, voor n=1 is de kinetiek eerste orde. Wat is n voor de reactie als [A]0.

**18-4** (a) Vereenvoudig de Michaelis-Menten-vergelijking door [A] heel groot te maken, dus [A]****, hetgeen het geval is als het enzym compleet verzadigd is met substraat.

(b) Wat is de orde n van de reactie als [A]****.

**18-5** De constante *K*A is een maat voor de affiniteit van een enzym voor zijn substraat. Correspondeert een hoge affiniteit met een hoge of lage waarde voor *KA*?

Bij welke snelheid is [A] = *K*?

**18-6** Teken een grafiek waarbij *v* wordt uitgezet tegen [A] (plaats [A] op de x-as).

Geef *Vmax* en *K*A aan in deze grafiek.

Een enzymatische reactie kan sterk geremd of zelfs geblokkeerd worden door een inhibitor I volgens de vergelijking:

(8) E + I  EI

met evenwichtsconstante *K*I. Bij competitieve inhibitie concurreert de inhibitor met het substraat aan de bindingszijde van het enzym. Hierdoor wordt de reactie geremd, maar wordt *V*max niet beïnvloed. In de Michaelis-Menten-vergelijking wordt *K*A vermenigvuldigd met een factor (1+[I]/*K*i), die gelijk is aan 1 voor [I] = 0 en groot is als [I] groot is. Voor niet-competitieve inhibitie concurreert I niet met A; *K*A wordt niet beïnvloed, *V*max wordt lager. In de Michaelis-Menten-vergelijking wordt *V*max dan gedeeld door de factor (1+[I]/*K*I). Om de hydrolyse door -glucosidase te onderzoeken, wordt het modelsubstraat *p*-nitrofenyl- -D-glucoside (PNPG) gebruikt in plaats van maltose, waarbij het vrijkomen van het geelgekleurde *p*-nitrofenol spectrofotometrisch kan worden gemeten. Het volgende experiment wordt uitgevoerd: PNPG wordt gebruikt in de aanwezigheid van maltose om de activiteit van glucosidase te meten.

**18-7** Welke situatie is van toepassing:

* + Het maltose beïnvloedt de snelheid, waarmee *p*-nitrofenol vrijkomt, niet.
  + Maltose fungeert als een competitieve inhibitor.
  + Maltose fungeert als een niet-competitieve inhibitor.

Markeer het juiste antwoord.

**18-8** Teken een grafiek waarbij *V* wordt uitgezet tegen [A] (plaats [A] op de x-as) voor het vrijkomen van *p*-nitrofenol in aanwezigheid van maltose voor [maltose] =*K*maltose. Plaats deze grafiek in de grafiek die is gemaakt in vraag **18-6**. Markeer de punten *V*max en ½ *V*max.

**Opgave 19 Dendrimeren: Boomachtige macromoleculen**

Dendrimeren zijn fascinerende sterk vertakte macromoleculen met boomachtige structuren. Een methode om deze verbindingen te maken is via de Michael-additiereactie, waarvan een eenvoudig voorbeeld hieronder staat weergegeven:



Een dendrimeer kan verkregen worden door de volgende opeenvolgende reacties:

(1) NH3 wordt langdurig behandeld met een overmaat aan acrylonitril (H2C=CH-CN) tot een product met 3 cyanide groepen.

(2) Dit product wordt katalytisch gereduceerd met H2 en een katalysator tot een molecuul met drie primaire aminegroepen.

(3) Dit primair amine wordt behandeld met een overmaat aan acrylonitril.

(4) Het product van stap (3) wordt vervolgens weer gehydrogeneerd met H2 en een katalysator tot een hexa-amine. Dit is het begin van een vertakt macromolecuul.

**19-1** (a) Geef de reactievergelijking van stap (1).

(b) Geef de reactievergelijking van stap (2).

(c) Geef de structuur van het product uit stap (3).

(d) Geef de structuur van het gehydrogeneerde product uit stap (4).

De achtereenvolgende behandeling met acrylonitril, gevolgd door de reductie van de cyanidegroepen, kan verschillende malen worden herhaald. Dit leidt uiteindelijk tot een bolvormig type molecuul met primaire aminegroepen aan het oppervlak.

**19-2** Bereken hoeveel eindstandige primaire aminegroepen aanwezig zijn in het dendrimeer na 5 volledige cycli. (de eerste cyclus bestaat uit de stappen 1 + 2).

**19-3** (a) Bereken de hoeveelheid waterstof in molen per mol NH3, benodigd voor 5 cycli.

(b) Bereken het aantal molen acrylonitril benodigd voor 5 cycli.

(c) De diameter van het dendrimeer neemt per cyclus circa 10 Å toe. Bereken het volume van het dendrimeer na 5 volledige cycli.

**Opgave 20 Carvon**

Het natuurproduct *l*-carvon wordt aangetroffen in groene munt en gembergrasolie. *l*-Carvon heeft een negatieve optische draaiing. Zijn enantiomeer *d*-carvon, dat een positieve optische draaiing heeft, wordt gevonden in karwijzaad. Volgens de elementanalyse bestaat carvon voor 80,00% uit koolstof, 9,33% uit waterstof en 10,67% uit zuurstof. Massaspectrometrie geeft aan dat carvon een molecuulmassa van 150 heeft. De NMR- en IR-spectra van carvon staan hieronder weergegeven. Het UV-spectrum van carvon heeft een sterk absorptiemaximum bij 238 nm.

**20-1** Bereken de molecuulformule van carvon.

**20-2** Bereken het onverzadigdheidsgetal van carvon.

**20-3** Welke functionele groep is verantwoordelijk voor de sterke absorptie bij 1680 cm-1 in het IR-spectrum?

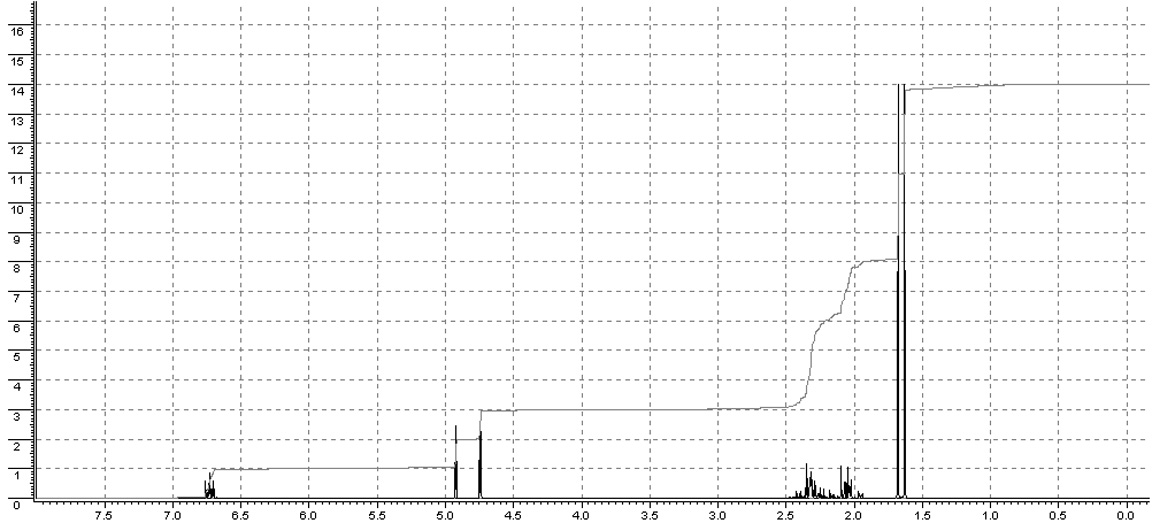
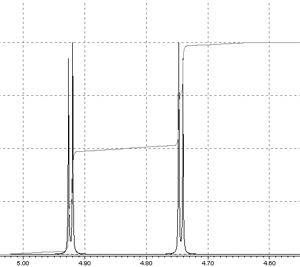
**20-4** In het IR-spectrum is er geen absorptie boven de 3000 cm-1. Geef aan welke functionele groep ontbreekt in carvon.

In het 200 MHz 1H-NMR-spectrum zijn de volgende signalen waar te nemen (de lange-afstandskoppelingen worden buiten beschouwing gelaten).

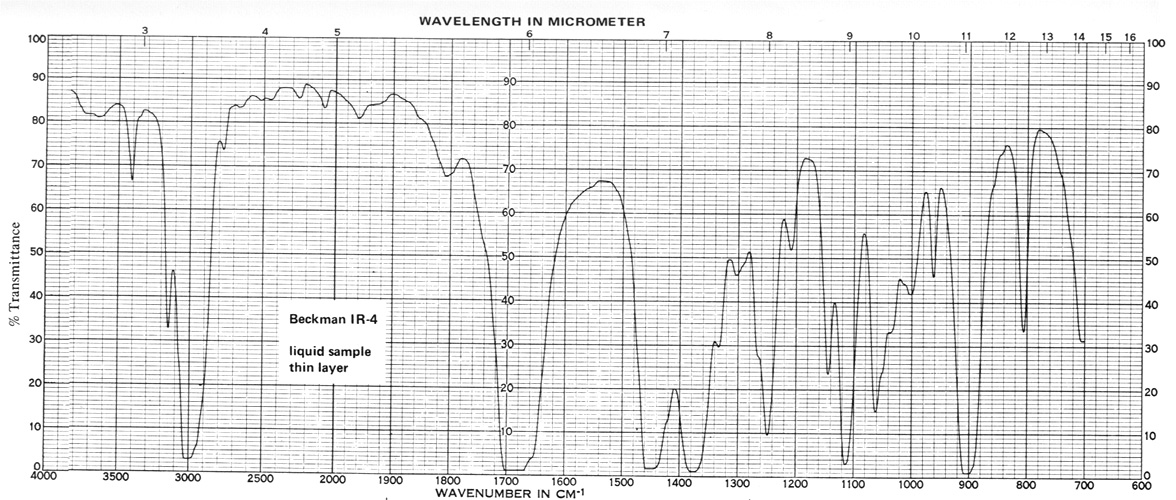
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| δ (ppm) | Type | Integratie |
| 1,63 | singlet | 3 |
| 1,68 | singlet | 3 |
| 1,9-2,2 | multiplet | 2 |
| 2,2-2,5 | overlappende multiplets | 3 |
| 4,75 | doublet | 1 |
| 4,93 | doublet | 1 |
| 6,73 | triplet | 1 |

**20-5** Geef de meest waarschijnlijke structuur voor carvon, als tevens wordt gegeven, dat het een 1,2,4-trigesubstitueerd zesringsysteem is. (De overlappende multiplets omvatten een CH- en een CH2-signaal).

1H-NMR-spectrum van carvon (het gedeelte tussen 4,5-5,0 ppm is uitvergroot)



IR spectrum van carvon:



**Opgave 21 Elektrochemische energieconversie**

Mobiliteit is van vitaal belang voor onze moderne samenleving. Er wordt met grote inzet gewerkt aan de ontwikkeling van elektrisch aangedreven auto’s om in de toekomst aan onze behoefte aan vervoer te voldoen. Eén van de grote problemen van elektrisch aangedreven voertuigen is om ze te voorzien van een geschikte bron voor elektriciteit. Batterijen hebben het nadeel, dat ze opgeladen moeten worden en hierdoor de actieradius beperken. Het *in situ* genereren van elektriciteit in brandstofcellen is daarom een aantrekkelijk alternatief. Een brandstofcel of doorstroombatterij is een galvanische cel, die continu van reactanten wordt voorzien. Brandstofcellen gebruiken verbrandingsreacties voor de productie van elektriciteit. De reactanten ondergaan halfreacties aan de elektroden en de elektronen worden door een extern circuit geleid. De elektroden zijn gescheiden door een ion-geleidende vloeistof of een gesmolten of vast elektrolyt. De elektrodehalfreacties voor een waterstof-zuurstof brandstofcel, met geconcentreerde kaliumhydroxide als elektrolyt, zijn:

O2 (g) + 2 H2O + 4 e- → 4 OH- (aq) (1)

H2 (g) + 2 OH- (aq) → 2 H2O + 2 e- (2)

De brandstofcelreactie, na het gelijkmaken van het elektronenverlies en de elektronenwinst, is:

2 H2 (g) + O2 (g) → 2 H2O (3)

Het reactieproduct is water! En de efficiëntie is ongeveer 50-60%.

**21-1** Welke reactie vindt plaats aan de kathode?

**21-2** Welke reactie vindt plaats aan de anode?

**21-3** Geef de elektrodereacties als fosforzuur de elektrolyt is.

De verandering in Gibbs-energie *G*o is een maat voor de drijvende kracht van de reactie. De verandering in energie wordt gegeven door:

*G*o = - *n* *F* *E*

waarbij *n* het aantal in de reactie overgedragen elektronen is en *F* de constante van Faraday (96487 *C*). De standaardpotentiaal voor O2 (g) bij 25 °C is + 1,23 V.

**21-4** Bereken de *G*o van de brandstofcelreactie onder zure condities (zie **21-3**).

De productie van bruikbare energie door verbranding van brandstoffen, zoals benzines, is een buiten­gewoon inefficiënt proces. In Nederland is aardgas een zeer aantrekkelijke energiebron vanwege de overvloedige beschikbaarheid. Moderne elektriciteitscentrales zijn in staat om slechts 35-40% van de theoretisch in aardgas beschikbare energie te leveren. De exotherme reactie van aardgas (methaan) met zuurstof is:

CH4 (g) + 2 O2 (g) → CO2 (g) + 2 H2O (g) + energie

Gewoonlijk wordt de energie, die bij deze reactie vrij komt, indirect gebruikt om huizen te verwarmen en machines te laten draaien. Echter, in een hoge-temperatuur keramische brandstofcel, gebaseerd op een vast oxide-ion geleidende elektrolyt, kan aardgas direct gebruikt worden zonder katalysator en met een hoge omzettingsefficiëntie (75%). De netto brandstofcelreactie is:

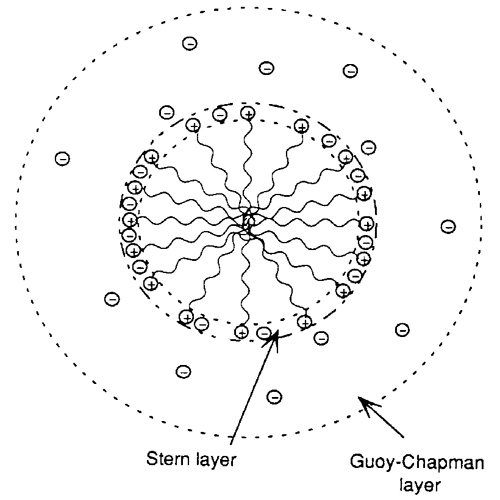
CH4 (g) + 2 O2 (g) → CO2 (g) + 2 H2O (g)

**21-5** Geef de reacties aan de anode en kathode.

Een andere hoge-temperatuur brandstofcel maakt gebruik van gesmolten carbonaat als de ion-geleidende elektrolyt. Waterstof wordt gebruikt als brandstof, zuurstof wordt vermengd met CO2.

**21-6** Geef de halfreacties aan de anode en kathode en de netto brandstofcelreactie.

**Opgave 22 Micellen**

Biomembranen spelen een belangrijke rol bij veel functies in de levende cel. Membranen in plantaardige en dierlijke cellen bestaan voor 40-50% uit lipiden en voor 50-60% uit eiwitten. Fosfolipiden vormen het sleutelbestanddeel van biomembranen en bestaan uit een hydrofobe vetzuurstaart en een polaire hydrofiele kopgroep. Zulke structuren staan algemeen bekend onder de naam amfifielen. Kennis over membranen wordt verkregen door studie naar het aggregatiegedrag van amfifielen met een simpelere moleculaire structuur. Typische aggregatie­toestanden van amfifielen zijn micellen, mono- en bilaag-structuren en vesicles (liposomen). Oppervlakte-aktieve mole­culen met een enkele staartgroep, zoals natrium *n*-dodecyl­sulfaat (*SDS*) en *n*-dodecyltrimethylammoniumbromide (*DTAB*), vormen bij oplossen in water micellen boven de kritische micelconcentratie (CMC). De structuur van een micel staat afgebeeld in de figuur. In deze micellen kan een centrale hydrofobe kern worden onderscheiden en een laag met de kopgroepen en enkele tegenionen (Stern-laag) alsmede een buitenste schil met gehydrateerde tegenionen (Guoy-Chapman-laag). Voor micellen van *SDS* heeft de centrale kern een straal van 16,6 Å en de Stern-laag een dikte van 4,6 Å.



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Amfifiel | CMC (mmol L-1) | Relatieve micel massa (g mol-1 x 103) |
| *SDS* | 8,1 | 18,0 |
| *DTAB* | 14,4 | 15,0 |

**22-1** Bereken het volume van de Stern-laag in een *SDS*-micel.

In een vereenvoudigd model kan micelvorming beschreven worden met het volgende evenwicht:



Hierin is S het amfifiel, B het tegenion en n het aantal betrokken moleculen. De standaard Gibbs-energie voor micelvorming per S wordt uitgedrukt door:



*K*M is de evenwichtsconstante. Bij de kritische micelconcentratie geldt [M] = 0. Neem verder aan dat [S] gelijk is aan [B]. *R* is the gasconstante (8,314 J mol-1 K-1).

**22-2** Bereken *G*M voor de micelvorming van *SDS* en *DTAB*.

**22-3** Bereken het aantal amfifiele moleculen in de micellen van *SDS*, respectievelijk *DTAB.*

**Opgave 23 Een harde keramische coating**

BP (boorfosfide) is een waardevolle slijtvaste harde coating, die gemaakt wordt door de reactie van boor­tribromide met fosfortribromide onder een waterstof atmosfeer bij hoge temperatuur (>750oC). Het gevormde keramische materiaal wordt gebruikt als een dunne beschermende film op metaaloppervlak­ken. BP kristalliseert in een kubische dichtgepakte structuur met een tetraëdrische omringing.

**23-1** Geef de reactievergelijking voor de vorming van BP.

**23-2** Teken de Lewis-structuren van boortribromide en fosfortribromide.

**23-3** Teken de structuur van BP in de kristallijne toestand.

**23-4** Geef de overallsamenstelling van een eenheidscel overeenkomend met de formule BP.

**23-5** Bereken de dichtheid van BP in kg.m-3 als de roosterparameter van een eenheidscel 4,78 Å is.

**23-6** Bereken de afstand tussen een boor- en fosforatoom in BP.

De Born-Lande-formule, die hieronder is weergegeven, kan worden gebruikt om de kristalroosterenergie te berekenen:



De factor fe2 bedraagt 1390 als de ionstraal r+ en r- gegeven worden in Å. De Madelung-constante is 1,638. De Born-exponent n is 7. De ladingen van de ionen Z + and Z - zijn gehele getallen.

**23-7** Bereken de roosterenergie van BP.

De reactiesnelheid (r) voor de vorming van BP hangt af van de concentratie van de reactanten, zoals gegeven in de tabel.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Temperatuur, oC | [BBr3] mol L-1 | [PBr3], mol L-1 | [H2], mol L-1 | r, mol s`-1 |
| 800 | 2,25 x 10-6 | 9,00 x 10-6 | 0,070 | 4,60 x 10-8 |
| 800 | 4,50 x 10-6 | 9,00 x 10-6 | 0,070 | 9,20 x 10-8 |
| 800 | 9,00 x 10-6 | 9,00 x 10-6 | 0,070 | 18,4 x 10-8 |
| 800 | 2,25 x 10-6 | 2,25 x 10-6 | 0,070 | 1,15 x 10-8 |
| 800 | 2,25 x 10-6 | 4,50 x 10-6 | 0,070 | 2,30 x 10-8 |
| 800 | 2,25 x 10-6 | 9,00 x 10-6 | 0,035 | 4,60 x 10-8 |
| 880 | 2,25 x 10-6 | 9,00 x 10-6 | 0,070 | 19,6 x 10-8 |

**23-8** Bepaal de orde van de reactie voor de vorming van BP en geef de vergelijking.

**23-9** Bereken de reactiesnelheidsconstantes bij 800 en 880 oC.

**23-10** Bereken de activeringsenergie voor de vorming van BP.

**Praktische opgaven**

**Safety rules (originele Engelstalige versie)**

*These rules have been accepted by the International Jury of the Chemistry Olympiad. All students are expected to be familiar with these rules before they take part in the Olympiad. A brief instruction will be given on the day preceding the examination.*

**1.** Be attentive to instructions and follow them carefully. Maintain a business-like attitude. Be prepared! Learn the location and the proper use of the fire extinguisher, safety shower, eye and face wash. If you have any questions about the procedures, apparatus or chemicals it is important to ask the instructor.

**2.** All experiments in which dangerous or obnoxious fumes are produced, must be done in the fume hood. Be sure to stop these reactions as soon as possible.

**3.** A pair of safety spectacles which conform to the Standards with side shields must be worn at all times in the lab. If you wear contact lenses they must be covered with safety goggles that provide total protection around the eyes. Prescription spectacles with polycarbonate lenses are acceptable provided they include side shields. Eye injuries must be prevented at all costs. The instructor in charge will check all protective equipment to ensure if this is satisfactory before admittance to the examination laboratory. We have asked the teams to bring their own safety glasses, but we will have some in reserve.

**4.** A long sleeved knee length laboratory coat and shoes that enclose the feet must be worn. Thongs, sandals and open style shoes are prohibited. Long hair (below the collar) must be contained. Please ensure that you bring a lab coat, flat-heeled non-slip shoes and suitable hair restraints.

**5.** Drinking, eating, smoking or chewing of gum in laboratories in strictly prohibited.

**6.** All accidents must be reported. In any chemical laboratory there is danger from accidental spillage of chemicals, broken glass or fire. Part of your training in practical chemistry is to learn the procedures that allow safe working conditions. Specific safety precautions relating to particular experiments are detailed in the practical task notes.

**7.** All chemicals must be treated with respect, some are corrosive, some maybe poisonous and many, especially organic chemicals, are inflammable. When using a chemical for the first time you should always read the safety notes included in the practical task paper.

**8.** Never taste chemicals, or use pipettes by mouth. Always employ pipette bulbs.

**9.** Avoid unnecessary contact with all chemicals. In case of any spillage of chemicals on the skin, flush the skin under running cold water from the tap or the shower hose for a minimum of 10 minutes and then seek first aid /medical treatment as appropriate. Organic materials can be absorbed through the skin in these cases flush with water, wash with soap, rinse with water, rinse with ethyl alcohol, wash with soap, and rinse with water. Pat dry. Contaminated clothing should be removed as soon as possible and thoroughly washed.

**10.** Chemicals in the eye should be flushed immediately with copious amounts of water using the eyewash fountain. Seek first aid/medical treatment as appropriate.

**11.** Many chemicals are inflammable and no open flames are permitted when such chemicals are in use. You are required to know the location of the nearest fire extinguisher, fire blanket and safety shower. In case of a person’s clothing catches fire put him/her on the floor and roll him/her to smother the flames. Use the fire blanket or a laboratory coat if accessible. Do not allow the person to run or stand, even if using a safety shower, to prevent rising flames from reaching the head. Do not use any type of chemical fire extinguisher on a person.

**12.** If there is a fire in the lab where you working shout ‘fire’ to alert your neighbours and instructor. A small fire in a test tube can usually be extinguished by covering the container with a watch glass. If the fire cannot be extinguished by one extinguisher or by sand or water, you will be instructed to evacuate.

**13.** In case of evacuation the following procedures should be maintained, stay calm, extinguish any flames and turn off electrical equipment. Close any open windows and internal doors near you. Walk quickly (but do not run!) to the nearest exit and leave the building. Make sure that after evacuation your name is on the list of evacuated persons so there’s no doubt about people missing.

**14.** Handle all glassware carefully. Glass is a very hard but brittle material and breaks readily under stress or strain. If cuts or punctures occur it is essential that any particles or splinters of glass in any wound is removed. All cuts must be inspected by the instructor in charge. Report and clean up any breakages of glassware, replacements may be obtained by the instructor in charge.

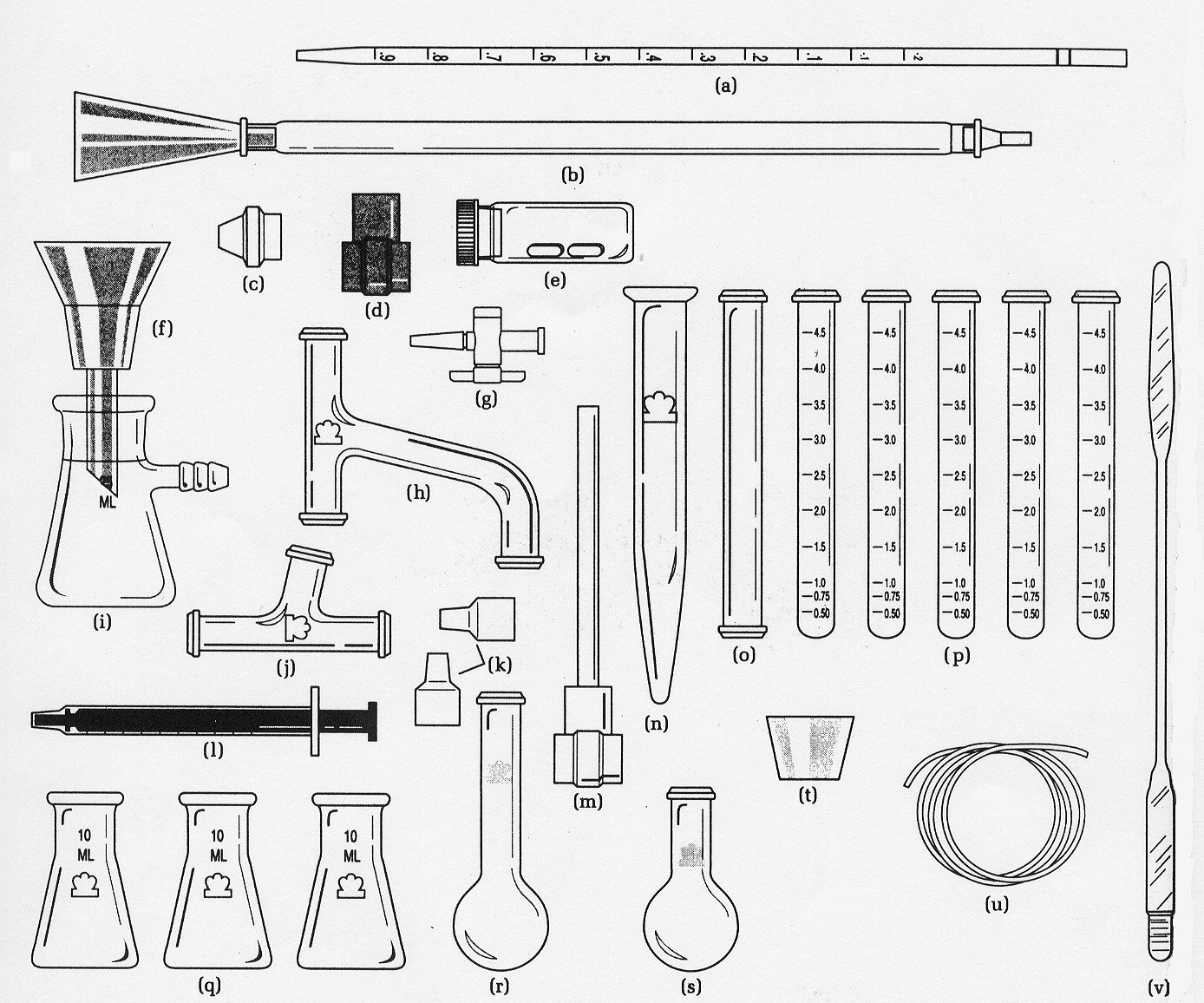
**15.** Chemical waste material must not be washed away. No chemicals are to enter the drainage system. Particular care must be taken in the disposal of some reaction residues. Where this is important details will be given in the notes and labelled designated waste residue bottles will be provided.

**16.** Each student is responsible for his/her section of the bench. Any chemicals or water spill must be wiped up immediately. Concentrated acid spills should first be neutralised with sodium bicarbonate and then washed away with plenty of cold water. Your working area must be kept clean at all times. Chemicals spilt on the floor must be washed away immediately and broken glass swept up.

**17.** Before leaving the laboratory, check that the water, steam, heaters and gas faucets are shut off.

**Aanwijzingen voor het praktische examen**

Dit jaar zal microschaalglaswerk worden gebruikt bij het praktische examen. Aangezien het de eerste keer is dat dit type glaswerk zal worden gebruikt bij het praktische deel van een Olympiade, wordt hier een korte toelichting gegeven. Het microschaalglaswerk met toebehoren zit in een koffertje met de volgende inhoud:



(a) Pipet 1 mL

(b) Chromatografiekolom

(c) Hulpstuk voor een thermometer

(d) Verbindingsstuk

(e) Magneetjes voor roeren (vlo)

(f) Hirsch-trechter

(g) Kraantje

(h) Destillatie-opzet 60 mm

(i) Afzuig-erlenmeyer 25 mL

(j) Verbindingsstuk

(k) Afsluiter 8 mm (septum)

(l) Injectiespuit (polyethyleen) 1 mL

(m) Verbindingsstuk voor een staafje

(n) Centrifugebuisje 15 mL

(o) Destillatiekolommetje

(p) Reageerbuis 10 x 100 mm

(q) Erlenmeyer 10 mL

(r) Langhalskolf 5 mL

(s) Korthalskolf 5 mL

(t) Filtreerhulpstuk

(u) Slang, teflon 1/16”

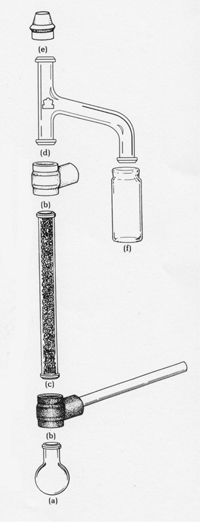
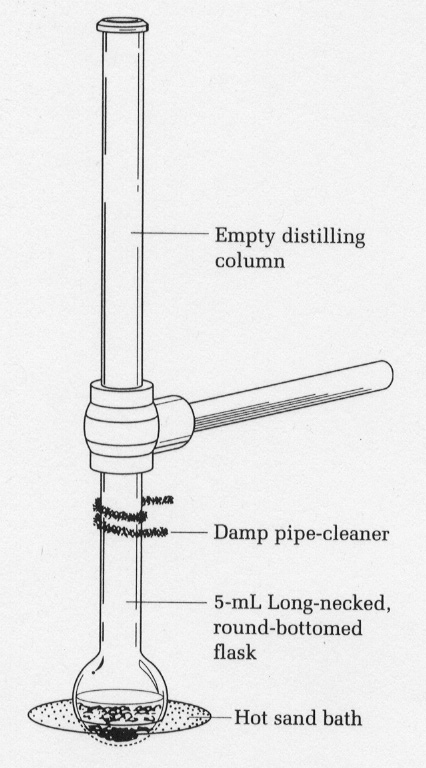
(v) Spatel

**Belangrijke opmerking:**

De experimenten die in dit deel van de voorbereidende opgaven zijn beschreven, kunnen ook worden uitgevoerd met normaal klein glaswerk. De schaal waarop wordt gewerkt, zal ca. 400 mg zijn. Op de dag voorafgaande aan het praktische examen zal er een korte demonstratie worden gegeven van het gebruik van microschaalglaswerk. Indien gewenst kan een koffertje met microschaalglaswerk worden gekocht, voor details wordt verwezen naar de website van de IChO34.

Tijdens het praktische examen zullen er geen gasbranders of iets dergelijks worden gebruikt, in plaats daarvan wordt er een elektrische verwarmingsplaat gebruikt. We zijn niet van plan onaangenaam riekende of gevaarlijke chemicaliën te gebruiken.

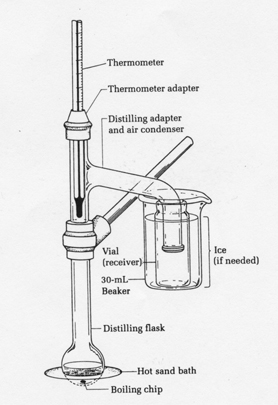
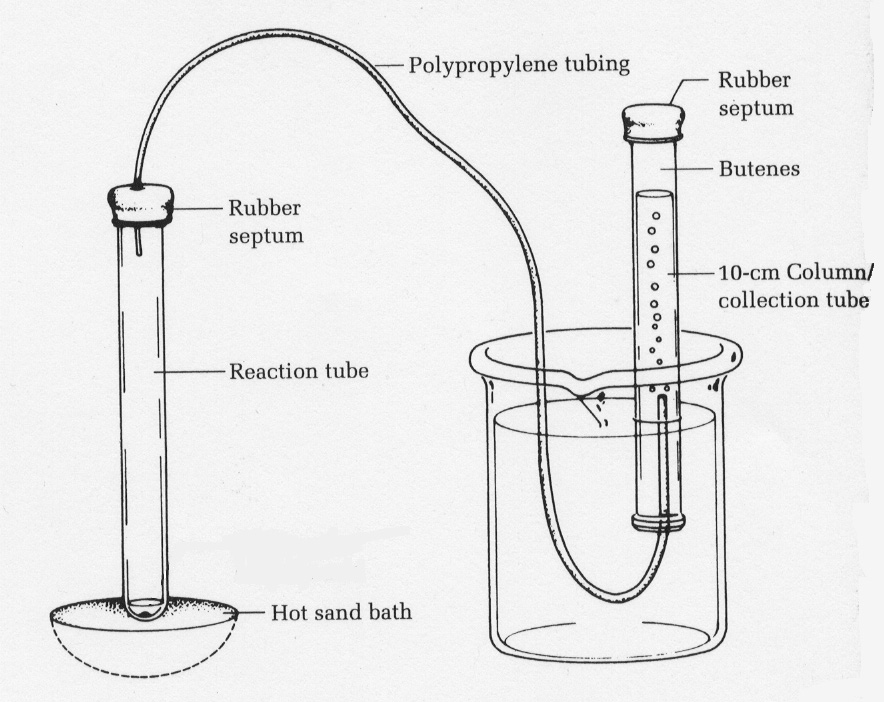
Voor het bouwen van opstellingen met microschaalglaswerk kan men op dezelfde wijze te werk gaan als met gewoon glaswerk. Het verbindingsstuk (d) wordt gebruikt om verschillende onderdelen te koppelen. Echter, wees voorzichtig bij het aan elkaar duwen van glasonderdelen. Enige voorbeelden van opstellingen, die met microschaalglaswerk kunnen worden opgebouwd, zijn afgebeeld op de volgende pagina. (bijschriften zijn in het Engels)



Figuur 1

(a) Chromatografiekolom (b) Reflux-opstelling (c) Opstelling voor gefractioneerde

destillatie



Figuur 2

(a) Opstelling voor opvangen van gas (b) Destillatie-opstelling

**Opgave 24 Practicumproef**

# Bereiding van 1,4-di-*tert*-butyl-2,5-dimethoxybenzeen;

# een voorbeeld van een Friedel-Crafts alkylering.

De reactievergelijking van de di-*tert*-butylering van 1,4-dimethoxybenzeen luidt als volgt:



*Voorschrift*

Een geroerd mengsel van 1,4-dimethoxybenzeen (360 mg) in ijsazijn (1,5 mL), dat zich in een Erlenmeyer van 50 mL bevindt, wordt zachtjes verwarmd (waterbad) tot alle vaste stof is opgelost. Dan wordt *tert*-butylalcohol (0,6 mL) toegevoegd met behulp van een pipet en vervolgens wordt het reactiemengsel gekoeld in een bad met water en ijs. Terwijl wordt geroerd, wordt druppelsgewijs geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd (45 druppels) met behulp van een Pasteur-pipet. Zorg er voor dat elke druppel goed gemengd wordt alvorens een volgende wordt toegevoegd. Het reactiemengsel wordt daarna uit het ijsbad gehaald, op kamertemperatuur gebracht en vervolgens nog 25 min. geroerd. Het reactiemengsel wordt opnieuw gekoeld in een ijsbad (0 oC), waarna onder roeren zeer voorzichtig 3 druppels water worden toegevoegd. Het product begint dan uit te kristalliseren, hetgeen wordt versneld door langzaam en voorzichtig ijswater (7,5 mL) toe te voegen. Na ca. 10 min. wordt het kristallijne materiaal verzameld door filtratie m.b.v. een Hirsch-trechter. De kristallen worden twee maal gewassen met water en dan gedroogd aan de lucht. Het product wordt omgekristalliseerd door het op te lossen in hete methanol (10 mL) en vervolgens te koelen in een ijsbad. De kristallen worden afgefiltreerd m.b.v. een Hirsch-trechter. Het verkregen materiaal wordt aan de lucht gedroogd. Bepaal het gewicht, bereken de opbrengst en bepaal het smeltpunt. De zuiverheid van het product wordt bepaald met dunnelaagchromatografie (silicagel 60 F254) met hexaan als eluens. De uitgangsstof wordt als referentie meegenomen bij deze dunnelaagchromatografie. Bepaal de *R*f -waarde van het product, van de uitgangsstof en van een verontreiniging, zo die aanwezig is.

Noteer de volgende gegevens:

1. Het gewicht van het product.

2. De opbrengst van het product als percentage van de theoretische opbrengst. Laat zien hoe de berekening is uitgevoerd.

3. Het uiterlijk van de kristallen en hun kleur.

4. Het smeltpunt.

5. Kopieer het TLC-plaatje en vermeld de *R*f -waarden.

Lijst van benodigde chemicaliën veiligheidscodes:

1,4-dimethoxybenzeen (400 mg) R 36/37/38 S 26, 37/39

azijnzuur (2,0 mL) R 35, 21 S 16, 45, 26, 36/37/39

*tert*-butylalcohol (1,0 mL) R 20/22, 36/37/38, 41 S 16, 26, 36

geconc. H2SO4 (0,5 mL) R 49, 23, 34 S 45, 36/37/39, 23

methanol (10 mL) R 11, 23/25 S 7, 16, 24, 45

water (20 mL)

TLC-platen (silicagel 60 F254)

Veiligheid: Geconcentreerd zwavelzuur moet met grote voorzichtigheid worden gehanteerd. Lees de veiligheidsregels voor het gebruik van sterke zuren. In het geval dat dit zuur wordt gemorst op handen of kleding, spoel dan onmiddellijk met veel stromend water.

Vragen:

**24-1** Welk deeltje is het elektrofiel in deze alkylering?

**24-2** Geef de structuur van het product dat ontstaat als 1,3-dimethoxybenzeen wordt gebruikt als uitgangsstof.

Opmerking: Een smeltpunt kan op verschillende manieren worden bepaald, bijvoorbeeld door gebruik te maken van siliconenolie in een rondbodemkolf voorzien van een magneetroerder en een thermometer, of m.b.v. een Kofler-blok (blok metaal met gaten voor een thermometer en een capillair buisje), of door gebruik te maken van een Kofler-bank (een metaalstrip met gradiëntverhitting).

**Opgave 25 Practicumproef**

Titratie van maleïnezuur (*cis*-buteendizuur)

Inleiding.

Maleïnezuur is een bijzondere verbinding, omdat de p*K*a-waarden van de eerste en tweede dissociatie­stap erg verschillend zijn, nl. p*K*a (1) = 1,8 en p*K*a (2) = 6,1. In tegenstelling hiermee heeft fumaarzuur, dit is het overeenkomstige *trans*-dizuur, p*K*a-waarden die slechts weinig verschillen, nl. 3,0 resp. 4,4. In deze proef wordt het verschil tussen de eerste en tweede dissociatiestap aangetoond door titratie met verschil­lende pH-indicatoren, nl. fenolftaleïne en methyloranje.



*Voorschrift 1*

Maleïnezuur (290 mg) wordt opgelost in water (5 mL), daarna worden 2 druppels fenolftaleïne toege­voegd en vervolgens wordt de oplossing getitreerd met 1,0 M NaOH tot een duidelijk zichtbare, blijvende kleuromslag heeft plaatsgevonden.

Noteer de volgende gegevens:

1. Het volume (mL) van het gebruikte 1,0 M NaOH.

2. De berekende hoeveelheid maleïnezuur in mmol.

3. De kleur voor de titratie.

4. De kleur na de titratie.

*Voorschrift 2*

Maleïnezuur (290 mg) wordt opgelost in water (5 mL), daarna worden 2 druppels methyloranje toege­voegd en vervolgens wordt de oplossing getitreerd met 1,0 M NaOH tot een duidelijk zichtbare, blijvende kleuromslag heeft plaatsgevonden.

Noteer de volgende gegevens:

1. Het volume (mL) van het gebruikte 1,0 M NaOH.

2. De berekende hoeveelheid maleïnezuur in mmol.

3. De kleur voor de titratie.

4. De kleur na de titratie.

Vragen

**25-1** Bepaal op basis van de titratieresultaten de minimale p*K*a van:

a. fenolftaleïne

b. methyloranje

**25-2** Het verschil in p*K*a-waarden van maleïnezuur kan worden toegeschreven aan:

* + Intramoleculaire waterstofbrugvorming.
  + Sterische hinder van de CO2H-groep.
  + Groot dipoolmoment van het *cis*-dizuur in vergelijking met het *trans*-dizuur.
  + Intermoleculaire waterstofbrugvorming.

Markeer het juiste antwoord.

Lijst van benodigde chemicaliën: Veiligheidscodes:

maleïnezuur (600 mg) R 22, 36/37/38 S 26, 28, 37

1,0 M NaOH (20 mL) R 34 S 26, 27, 28, 36/37/39

fenolftaleïne (enkele druppels) R 36/37/38, 40, 43, 60 S 26, 36/37/39, 45, 53

methyloranje (enkele druppels) R 23/24/25 S 36/37/39, 45

**Opgave 26 Practicumproef**

Bereiding van 2,3-difenylchinoxaline;

een voorbeeld van Schiffse basevorming, waarbij een aromatische verbinding ontstaat

Het reactieschema voor de bereiding van 2,3-difenylchinoxaline is als volgt:



*Voorschrift*

Benzil (240 mg) en *ortho*-fenyleendiamine (IUPAC-naam: 1,2-diaminobenzeen)(216 mg) worden gemengd in een gewone reageerbuis en het mengsel wordt verhit in een heetwaterbad gedurende 25 minuten. Het mengsel zal eerst smelten en dan overgaan in een lichtbruin gekleurde vaste stof. Deze vaste stof wordt opgelost in hete methanol (ca 10 mL) en de oplossing wordt ongemoeid gelaten tot het uitkristalliseren begint. Wanneer het uitkristalliseren niet begint, verwarm de oplossing dan nogmaals en voeg een klein beetje water toe m.b.v. een Pasteur-pipet tot er een troebeling optreedt, daarna zal het uitkristalliseren zeker beginnen en volledig zijn bij afkoelen tot kamertemperatuur. De kristallen moeten zo snel mogelijk worden afgefiltreerd nadat het uitkristalliseren is voltooid, omdat anders bruine oxidatie­producten kunnen ontstaan bij te lang staan. Het product moet worden verkregen als kleurloze naalden. Weeg het product, bereken de opbrengst en bepaal het smeltpunt.

# Noteer de volgende gegevens

1. Het gewicht van het product.

2. De opbrengst als percentage van de theoretische opbrengst (geef de berekening).

3. De aard en kleur van het product.

4. Het smeltpunt.

NB: De uitgangsstof 1,2-diaminobenzeen is vaak gekleurd, zuivering door sublimatie kan nodig zijn, alvorens de proef wordt uitgevoerd.

## Lijst van chemicaliën: Veiligheidscodes:

benzil (240 mg) R 36/37/38 S 26, 36

1,2-diaminobenzeen (250 mg) R 20/21/22, 36/37/38, 43, 45 S 26, 27, 28, 36/37/39, 45

methanol (15 mL) R 11, 23/25 S 7, 16, 24, 45

water

## Vraag

**26-1** Geef de vergelijking voor de reactie van benzaldehyde (C6H5CH=O) met aniline (aminobenzeen).

**Opgave 27 Practicumproef**

Bereiding van (4-methoxyfenyl)propaanzuur;

een voorbeeld van een katalytische “transfer”-hydrogenering

Het reactieschema voor de hydrogenering is als volgt:



De hydrogenering, waarbij ammoniumformiaat fungeert als waterstofbron, is een alternatief voor de conventionele katalytische hydrogenering met waterstofgas. Bij beide methoden wordt Pd op kool gebruikt als katalysator.

*Voorschrift*

Een, met een magneetroerder geroerde, suspensie van 4-methoxykaneelzuur (IUPAC-naam: *E*-3-(4-methoxyfenyl)-2-propeenzuur) (450 mg) in water (7 mL) wordt behandeld met geconcentreerde waterige ammonia (25%, 0,5 mL)(langzaam toevoegen). Na 5 minuten worden palladium op kool (10%) (15 mg) en ammoniumformiaat toegevoegd en vervolgens wordt het mengsel onder terugvloeiing gekookt. Het mengsel wordt langzaam helder en na ca. 30 min. wordt de reactie gestopt. De volledigheid van de reactie wordt gecontroleerd m.b.v. dunnelaagchromatografie (TLC) (silicagel 60 F254) plaatjes met heptaan/ ethylacetaat/mierenzuur in de verhouding 99 : 99 : 2 als loopmiddel. De uitgangsstof wordt gebruikt als referentie. Als er nog uitgangsstof aanwezig is, wordt het reactiemengsel nogmaals verhit gedurende 10 min. Daarna wordt het reactiemengsel gekoeld tot kamertemperatuur en gefiltreerd m.b.v. een Hirsch-trechter, waarin een klein stukje filtreerpapier is aangebracht. Het filter wordt vier maal gewassen met water (0,5 mL). De heldere oplossing wordt aangezuurd met geconcentreerd zoutzuur (10 M, ca 0,5 mL is nodig om pH 2 te verkrijgen, gebruik pH-papier). Een wit neerslag wordt gevormd, dat wordt afgefiltreerd met een Hirsch-trechter, dan gewassen met water (10 mL) en gedeeltelijk gedroogd. Terwijl het product nog een beetje nat is, wordt het opgenomen in heptaan (10 mL) en het verkregen mengsel wordt onder terugvloeiing verhit gedurende 5 min. Vervolgens wordt de aldus verkregen kleur­loze oplossing gedecanteerd. Het residu wordt twee maal met heptaan (5 mL) uitgetrokken. De gecombi­neerde gedecanteerde fracties worden verhit om alle materiaal volledig op te lossen. Vervolgens wordt de oplossing in een ijsbad gekoeld om uitkristallisatie te bewerkstelligen. De kristallen worden verzameld door affiltreren, dan gedroogd en gewogen. De opbrengst wordt berekend en het smeltpunt bepaald.

NB: Deze proef kan ook op halve schaal worden uitgevoerd m.b.v. microschaalglaswerk.

Noteer de volgende gegevens:

1. Het gewicht van het product.

2. De opbrengst als percentage van de theoretische opbrengst (geef de berekening).

3. De aard van de kristallen en hun kleur.

4. Het smeltpunt.

5. Kopieer het TLC-plaatje op het formulier en bereken de respectieve *R*f-waarden.

Lijst van benodigde chemicaliën: Veiligheidscodes:

4-methoxykaneelzuur (500 mg) R 36/37/38 S 26, 37/39

ammonia (25%) (1 mL) R 36/37/38 S 26, 36

ammoniumformiaat (500 mg) R 36/37/38 S 26, 36

Pd (10% op C) (15 mg) R 36/37/38 S 16, 24

heptaan (20 mL) R 20/22, 36/37 S 7/9, 16,26, 33

ethylacetaat (5 mL) R 11, 23, 25 S 16, 24

mierenzuur (0,5 mL) R 25, 35, 42/43 S 23, 26, 36/37/39

geconc. HCl (1,0 mL) R14, 34 S 23, 26, 27, 36/37/39

TLC-plaatjes (silicagel 60 F254)

water

Vragen:

**27-1** Bereken de hoeveelheid uitgangsstof in mmol.

**27-2** Wordt er een overmaat aan ammoniumformiaat gebruikt? Zo ja, bereken de molaire hoeveelheid die nodig is.

**27-3** Geef de katalytische cyclus voor de “transfer”-hydrogenering. Hint: Er wordt CO2 gevormd tijdens de reactie.

**Opgave 28 Practicumproef**

# Complexometrische titratie;

een voorbeeld van de bepaling van een metaalion m.b.v. complexometrie

Inleiding:

De concentratie Ni2+-ionen kan worden bepaald door complexatie met EDTA (ethyleendiamine tetra-acetaat). EDTA is een multidentaat ligand dat een 1 : 1 complex vormt met Ni2+-ionen. De indicator is murexide, dat eveneens complexeert met Ni2+-ionen, maar dit complex is minder stabiel dan dat met EDTA. Het doel van deze proef is de hoeveelheid kristalwater in nikkelsulfaat te bepalen.

*Voorschrift*

Nikkelsulfaat (ca. 300 mg) wordt nauwkeurig afgewogen en opgelost in water. Gebruik een 100 mL maatkolf. Maak een bufferoplossing door ammoniumchloride (2,7 g) en geconcentreerde ammonia (17,5 mL) in water (50 mL) op te lossen. Vul een buret met standaard EDTA-oplossing (0,01 M). Breng 10,00 mL nikkelsulfaatoplossing over in een Erlenmeyer (200 mL) m.b.v. een pipet en verdun met water (ca. 90 mL). Voeg buffer (10 mL) toe, waarbij de Erlenmeyer zwenkend wordt bewogen. Voeg een kleine hoeveelheid vaste murexide-indicator toe en zorg ervoor dat alles oplost. Titreer met EDTA-oplossing tot de kleuromslag van geel naar paars plaats vindt. Mocht de kleuromslag te langzaam zijn, voeg dan een weinig geconcentreerde ammonia toe aan het eind van de titratie. Deze proef moet in duplo uitgevoerd worden.

Noteer de volgende gegevens:

1. De hoeveelheid EDTA-oplossing in mL. Noteer eveneens de titer van deze oplossing.

2. Het gewicht van het nikkelsulfaat.xH2O.

3. De berekende concentratie van Ni2+ in oplossing.

4. Het berekende aantal molen kristalwater per mol nikkelsulfaat. (Geef de details van deze berekening)

Lijst van benodigde chemicaliën: Veiligheidscodes:

nikkelsulfaat (300 mg) R 20/21/22, 42/43, 45, 46 S 26, 27, 28, 36/37/39, 45

standaard EDTA-oplossing R 22 S 36

murexide-indicator R - S 22, 24/25

ammoniumchloride (3 g) R 22, 36 S 22

geconc. ammonia (20 mL)

demiwater

**Opgave 29 Practicumproef**

Enzymatische hydrolyse van *N*-acetyl-alanine;

een voorbeeld van een milieuvriendelijk proces

Inleiding:

Biologische reacties worden gekatalyseerd door enzymen. Veel enzymen vertonen een zeer selectief gedrag en ze zijn vaak in staat reacties met één enantiomeer van een racemaat selectief te katalyseren. In de moderne chemie worden enzymen gebruikt voor vele *in vitro* processen, vooral voor de synthese van enantiomeerzuivere producten. In deze proef wordt de hydrolyse bestudeerd van *N*-acetyl-alanine met het enzym *acylase I* . Het reactieschema is hierna weergegeven:



De voortgang van de reactie kan worden gevolgd door de vorming van alanine te bepalen, gebruikmakend van de reactie met ninhydrine, zoals hieronder is weergegeven.



*Voorschrift:*

Racemisch *N*-acetyl-alanine (262 mg, 2,0 mmol) wordt opgelost in water (10 mL). Een oplossing van lithiumhydroxide monohydraat (84 mg, 2,0 mmol) in water (4 mL) wordt vervolgens langzaam toege­voegd, waarbij het reactiemengsel zachtjes wordt geroerd. De pH wordt gevolgd met pH-papier tot pH = 7 is bereikt. Een oplossing van acylase I (10 mg) in water wordt toegevoegd, in 2 min., onder krachtig roeren. [Deze oplossing wordt bereid door het enzym toe te voegen aan 5 mL water en vervolgens te filtreren m.b.v. een klein glasfilter dat is bedekt met diatomeeënaarde.] Vervolgens wordt water toege­voegd tot een totaal volume van precies 20,0 mL. Het reactiemengsel wordt op een temperatuur van 37 °C gehouden gedurende 60 min. (gebruik een waterbad). Dan wordt exact 0,25 mL (gebruik een injectie­spuit of een fijne maatpipet) van deze oplossing overgebracht in een reageerbuis, waaraan dan ninhydrine (Sigma N 1632), (1,25 mL) wordt toegevoegd. Dit mengsel wordt verhit in kokend water gedurende 20 min.; er ontwikkelt zich dan een diep paarse kleur. Na afkoelen wordt dit mengsel volledig toegevoegd aan een bufferoplossing bestaande uit 4 M lithiumacetaat waterige buffer (pH = 5,2) en dimethylsulfoxide in de verhouding 1 : 3, gebruikmakend van een maatkolf van 250 mL. Vul de kolf tot precies 250 mL. Vervolgens wordt de absorptie bij  = 592 nm gemeten. Gebruik als referentie ninhydrine in dezelfde lithiumacetaat buffer in dimethylsulfoxide.**paars complex = 13350 L mol-1 cm-1.

Noteer de volgende gegevens:

1. De beginconcentratie van racemisch *N*-acetyl-alanine.

2. De absorptie bij  = 592 nm.

3. De berekende hoeveelheid alanine in mmol. Gebruik de wet van Lambert-Beer.

4. Het berekende percentage omzetting.

Vragen:

**29-1** Is het alanine optisch actief, ja of nee?

**29-2** Is het achterblijvende *N*-acetyl-alanine, optisch inactief, optisch verrijkt of optisch zuiver, als de omzetting kleiner is dan 50%?

**29-3** Idem als de omzetting precies 50% is?

**29-4** Is een omzetting groter dan 50% mogelijk, ja of nee?

Speciale opmerking:

Als de tijd het toelaat kunt u besluiten de reactie te stoppen na 10, 25, 40 en 60 minuten en voor ieder geval de concentratie aan alanine te bepalen. Dan kunt u een grafiek maken waarbij de concentratie van alanine wordt uitgezet tegen de tijd. Uit deze grafiek kan de optimale reactietijd worden afgeschat.

Lijst van benodigde chemicaliën: Veiligheidscodes:

rac. *N*-acetyl-alanine (265 mg) R - S -

acylase I (10 mg) R - S -

lithiumhydroxide (85 mg) R 23-34 S 45-26-27-36/37/39

ninhydrine-oplossing (Sigma N1632) (2 mL) R 11-20/21/22-34 S 16-26-27-36/37/39

dimethylsulfoxide (ca. 70 mL) R 36/37/38 S 26-36-23

lithiumacetaat buffer (pH 5,2) R 20/21/22-63 S 22-36

**Uitgewerkte antwoorden**

***Belangrijke opmerking:***

*Voor de duidelijkheid zijn de meeste antwoorden wat verder uitgewerkt dan strikt nodig is. In vele gevallen kan de tekst en uitleg worden vervangen door pijlen, zoals* ****.

**Opgave 1 Productie van ammoniak**

**1-1** *n*[H2,] = 3 x 1000:2 = 1500 mol s-1

*n*[N2,] = 1000:2 = 500 mol s-1

*n*[CH4,] = 1000:2 = 500 mol s-1

*n*[H2O,] = 1000:2 = 500 mol s-1

*n*[CO,] = 1000:2 = 500 mol s-1

*n*[O2,] = ¼ x 1000:2 = 125 mol s-1

*n*[CO,] = *n*[CO,] - 2 *n*[O2,] = 250 mol s-1

**1-2** *n*[N2,] + *n*[H2,] = 2 *n*[NH3,] = 2 *n*[NH3,]

*n*[N2,] = 500 mol s-1 *n*[H2,] =1500 mol s-1

**1-3** Δ*G*r = 2*G*(NH3) - *G*(NH2) - 3*G*(H2)

Δ*G*r = [2 x 24,4 + 8,3 + 3 x 8,3] x 103 = 82 x 103 J mol-1

**1-4** Δ*G*r= - *RT*ln *Kr* , *Kr* = 4,4×10-6

**1-5** *p*N2 = (1/4) (1 – *x*) *p*tot

*p*H2 = (3/4) (1 – *x*) *p*tot

**1-6** 

**1-7**   

**Opgave 2 Myoglobine voor zuurstofopslag**

**2-1** Neem 100 op de X-as, dit komt overeen met 0,5 op de Y-as, dus

 50 +0,5 *K*p = 100 *K*p = 100 Pa

**2-2** Volume van Mb:*V*Mb = 0,5 x 4,5 nm x 3,5 nm x 2,5 nm = 19,6875 nm3 = 19,6875 x 10-27 m3

Molecuulgewicht van Mb = *V*Mb x *N*A = 19,6875 x 10-27 x 6,02 x 1023 = 16,6 kg mol-1

**2-3** 1 kg Mb is 1/16,6 mol; 20% is 0,2/16,6 = 0,012 molkg-1

**2-4** 400 kJ mol-1  400.000 x 0,012 J kg-1 spierweefsel. W = J s-1 ⇒ per seconde per kg spierweefsel 0,5 J. Tijd  = 9.600 s = 2 uur en 40 minuten.

**2.5** (CH2)3n+6 (CO2)3 H2 + (4,5n + 9,5) O2  (3n + 9) CO2 + (3n + 7) H2O

**Opgave 3 Lactosechemie**

**3-1**



**3-2**



Antwoordbox a. Antwoordbox b. Antwoordbox c.

**3-3**



**3-4**



Lactulose is een mengsel van de furanose- en de pyranose-vorm in de verhouding 4 : 6. Als een student ofwel de furanose- of de pyranose-vorm geeft krijgt hij/zij volledige punten.

**Opgave 4 Atoommobiliteit in organische verbindingen**

**4-1** 

**4-2** y > x

**4-3** Nee

**Opgave 5 Groene chemie: De *E*-factor**

**5-1** Het molecuulgewicht van methylmethacrylaat = 100

Het molecuulgewicht van NH4HSO4 = 115

Klassieke route: Atoomgebruik = 100/(100+115) =0,47 of 47% *E*-factor =115/100 = 1,15

Katalytische route: Atoomgebruik = 115/115 = 1 of 100% *E*-factor = 0/100 = 0

**5-2** Klassieke chloorhydrine route: Atoomgebruik = 44/173 = 0,25 of 25%

Moderne petrochemische route: Atoomgebruik = 44/44 = 1 of 100%

Klassieke route: *E*-factor = 133,4/39,6 = 3,37

product : 44 -10 % = 39,6

bijproducten : 111+ (10% van 62) + (18 - 10%) = 111 + 6,2 + 16,2 = 133,4

Moderne route: *E*-factor = 18,6/37,4 = 0,49

product : 44 -15% = 37,4

bijproducten : 2 CO2  + 2 H2O per mol C2H4 (15%) ⇒ 2 x 15% van 44 + 2 x 15% van 18 = 18,6

**Opgave 6 Selectieve oplosbaarheid**

**6-1** De relevante vergelijkingen zijn:

Ba2+ (aq) + SO42- (aq)  BaSO4 (s) 

Sr2+ (aq) + SO42- (aq)  SrSO4 (s) 

Neerslag van BaSO4 begint, als



Neerslag van SrSO4 begint, als



Als er geen kinetische complicaties zijn (bijvoorbeeld als de vorming van BaSO4 zeer langzaam zou zijn) zal eerst BaSO4 gevormd worden. Dit heeft tot resultaat een afname van het aantal Ba2+-ionen. Als de concentratie SO42--ionen voldoet aan vergelijking (2) kan de concentratie van Ba2+ berekend worden volgens de vergelijking:

*K*sp(BaSO4) = 1 x 10-10 = [Ba2 ][3 x 10-5]



Aan het beginpunt is de concentratie van Ba2+ 10-2 M. Dit betekent een verlies van:



*De scheiding voldoet aan het gestelde criterium.*

**6-2** De volgende evenwichtsreacties zijn van belang:





Als *x* de molaire oplosbaarheid van AgCl (mol L-1) is, dan worden de veranderingen in concentratie van AgCl als gevolg van de vorming van een ioncomplex:



*K*f is redelijk groot, dus de meeste Ag+-ionen komen voor in gecomplexeerde vorm.

Bij afwezigheid van NH3 geldt bij evenwicht: [Ag+] = [Cl-]

Complexvorming leidt tot: [Ag(NH3)2+] = [Cl-]

*K*overall kan geschreven worden door:



en *x* = 0,046 M

*Dit resultaat betekent dat 4,6 x 10-2 M AgCl is opgelost in 1 L 1,0 M NH3. Dus de vorming van het ioncomplex Ag(NH3)2+ verbetert de oplosbaarheid van AgCl, want in puur water is de molaire oplosbaarheid slechts 1,3 x 10-5 M.*

**Opgave 7 UV-Spectrometrie als een analytische techniek**

**7-1** 2% afname in lichtintensiteit betekent: I/I0 = 98/100 and *A* = - 10log 98/100 = 0,01

Deze absorptie correspondeert met 0,01 = 10.500 x *c*min x l ⇒ *c*min  = 0,95 x 10-6 mol L-1

**7-2** 2% lichtdoorval betekent, dat: I/I0  = 2/100 en *A* = 10log 100/2 = 2 - 0,3010 = 1,6990

Voor ferroïne komt deze absorptie bij 512 nm overeen met: 1,6990 = 10.500 x *c*max x l ⇒

*c*max = 1,618 x 10-4mol L-1.

**7-3** Het minimum in de curve ligt bij *x*M = 0,33: *c*M  = 0,33 *c*M + 0,33 *c*L ofwel 0,67 *c*M = 0,33 *c*L

De samenstelling van het complex is ML2

**7-4** Voor *x*M = 0: *c*M / *c*M + *c*L = 0, *c*M = 0 en *c*L = 1

Voor *x*M = 1: *c*M / *c*M + *c*L = 1, *c*M = 1 en *c*L= 0

M en L absorberen beiden en hebben een absorptie van *A*M = 1,0 resp. *A*L = 0,5.

**7-5** *x*M = 0,  *c*L = 1, *A*L = εL *c*L l

*x*M = 1, *c*M = 1, *A*M = εM *c*M l

l heeft dezelfde waarde in beide formules net als *c*L en *c*M, dit geeft:

εL / εM  = *A*L / *A* M = 0,5 / 1, dus εM = 2 εL

**7-6** Voor *x*M = 0 geeft 0,5 = -log I/I0, I/I0 = 0,32 dus 32% van het licht bereikt de detector.

Voor *x*M = 1 geeft 1 = -log I/I0, I/I0 = 0,1 dus 10% van het licht bereikt de detector.

**Opgave 8 Reactiekinetiek**

**8-1** Door gebruik van de Arrhenius-vergelijking: log *k* = log *A* - *E*a /2,3*RT*

kunnen we de waarden voor *k* en *T* substitueren:

log *k*1 = log *A* - *E*a /2,3*RT*1 en log *k*2 = log *A* - *E*a /2,3*RT*2

Aftrekken geeft:

log *k*1 - log *k*2 = - 

*E*a = 2,3*R* () log = 2,3 x 8,314 () log 

*E*a = 98,225 kJ mol-1

**8-2** De langzaamste stap is snelheidsbepalend, dit is de tweede reactie.

De uitdrukking voor s is: = *k*2 [NO3] [NO]

Het evenwicht geeft: *K* =  =

Herschreven is dit: [NO3] = *K* [NO] [O2]

Substitutie voor s geeft: s = *k*2 *K* [NO]2 [O2]

**8-3** b. Het mechanisme is correct.

**Opgave 9 Binding en bindingsenergieën**

**9-1** De Born-Haber-cyclus voor de dissociatie van NaCl in Na + Cl:



Het energieverlies in de eerste stap is 464 kJ mol-1

De energiewinst in de tweede stap is –(I.E. van Na + E.A. van Cl) = -136 kJ mol-1

Totale verlies = dissociatie-energie = 328 kJ mol-1

**9-2** De Born-Haber-cyclus voor de dissociatie van CaCl2 in Ca + 2 Cl:



De (ion) bindingsenergie van Ca2+Cl- = -429 x 2 / 0,91 = -943 kJ mol-1

(De gemeten waarde voor CaCl is –429, maar de lading van Ca is nu +2 en de bindingslengte is afgenomen met een factor 0,91).

Het energieverlies in de eerste stap = -(bindingsenergie van CaCl2) = 2 x 942 min de Cl-Cl repulsie. De Cl-Cl repulsie is (429 / 2) x (1 / 0,91) = 236 kJ mol-1, dus het totale energieverlies in de eerste stap = +1650 kJ mol-1.

De energiewinst in de tweede stap is –(2 x E.A. van Cl + totale I.E. van Ca) = -1020 kJ mol-1.

Dissociatie-energie = 630 kJ mol-1.

**Opgave 10 De aard van fosfor**

**10-1**

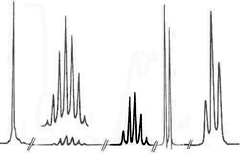


**10-2 C**: (CH3O)2P-OH één signaal

**D**: [(CH3)2CHO]-P-OH één signaal

**E**: (Ph-(CH3)CH2O)2P-OH drie signalen als in **10-1**, ratio 1:2:1 (*meso*-I : *RR + SS* : *meso*-II)

**10-3** De vraag had moeten luiden: teken het 1H-NMR spectrum van 2-butanol.



OH CH CH2 CH3 a CH3b

**10-4**



**10-5** Optie 1 en optie 3; P is het asymmetrische centrum.

Fosforverbindingen zijn piramidaal en hebben een zeer stabiele configuratie (geen inversie).

**10-6**



**10-7** Optie 2.

**10-8** Eén signaal, de substituenten aan koolstof hebben dezelfde chiraliteit (*R*). Geen splitsing.

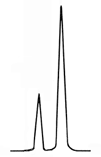
**Opgave 11 Optische zuiverheid**

**11-1** Uitgaande van **P** Uitgaande van **Q**



**11-2** Optie 2

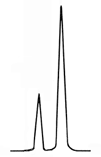
**11-3**

(a) verhouding 1:3 (b) verhouding 1:1:3:3

De “long range” koppeling van de CH3O protonen met de CH is zeer klein (bijna nul). De essentie van de vraag is een indicatie te geven van de verhouding van de pieken.

**11-4**



verhouding 1:3

**Opgave 12 Polymelkzuur**



**12-1**



**12-2**

**12-3** Het doel is hier te werken met reactieve groepen.

**

**12-4** Eerst wordt de achtergebleven hoeveelheid water bij een ketenlengte van 100 eenheden berekend:



**Opgave 13 Een chemische puzzel**

* 1. Stikstofatoom

**13-2** -NH2 of -NHR

**13-3** -CH2CH3

**13-4** -NO2

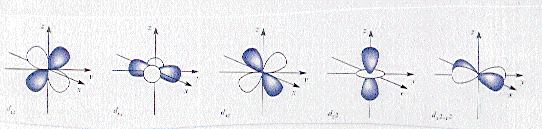
**13-5** Geen AgNO3 reactiegeen alifatische chloride-substituent



**Opgave 14 Delfts Blauw en vitamine B 12**

**14-1** Elektronenconfiguratie van Co2+: 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d7

**14-2**



dyz dxy dxz dz2 dx2-y2

**14-3** Als 90% van het licht is geabsorbeerd, is de transmissie T = 0,1 (10% doorgelaten). Vul in:

A=-log I/I0 A= ε x c x l ⇒ -log 0,1=20 x c x 0,1 ⇒ c = 1/(20 x 0,1) = 0,5 mol L-1

**14-4** r(Co3+) < r(Co2+) < r(Co+).

**14-5** Alle drie oxidatietoestanden hebben ongepaarde d-elektronen (d6, d7 en d8) in de hoge-spin-configuratie; er kan dus voor alle drie oxidatietoestanden een EPR-spectrum gemeten worden.

Co+ ja ~~/ nee~~

Co2+ ja ~~/ nee~~

Co3+ ja ~~/ nee~~

**14-6** (3 x 10-6) / (58,93 x 1,67 x 10-27) = 3 x 1019 Co-ionen.

**14-7** 1 2 3 4 5  7 8

**Opgave 15 Synthese van een lokaal anestheticum**





**15-3** Ontleding van *tert*-C4H9Cl.

**Opgave 16 Structuur van peptiden**

**16-1**



**16-2** Dit is een nucleofiele aromatische substitutie



**16-3**



Alleen de posities van **G** en **F** zijn bepaald, de andere twee aminozuren zitten in het midden, maar het is niet bekend of de volgorde **AL** of **LA** is.

**Opgave 17 Ribonuclease**

**17-1**



**17-2** Elektrostatische krachten, waterstofbruggen en van der Waals-krachten.

**17-3** Er zijn 8 Cys residuen. De kans dat een residu gekoppeld is met de correcte partner is 1:7. Er blijven 6 residuen over. De kans dat één van deze met de juiste partner gekoppeld is, is 1:5, etc. De fractie van actieve moleculen is dus: 1/7 x 1/5 x 1/3 x 1/1 = 1/105.

**Opgave 18 Enzymkinetiek**

**18-1** *K*A = [E] [A]/[EA]

*K*B = [E] [B]/[EB]

*K'*A = [EB] [A]/[EAB]

*K'*B = [EA] [B]/[EAB]



**18-2**

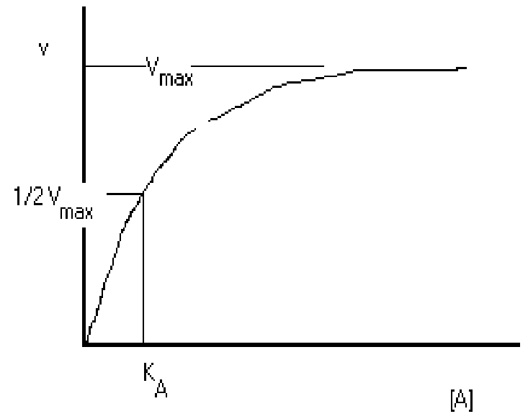
**18-3** Als [A]0 dan is *K*A/[A] >> 1 en *v* = *V*max [A]/*K*A. Dit komt overeen met eerste-orde kinetiek.

**18-4** Als [A]**** dan is *K*A/[A] << 1 en *v* = *V*max. Dit komt overeen met nulde-orde kinetiek.

**18-5** Een hoge affiniteit correspondeert met een kleine *K*A.

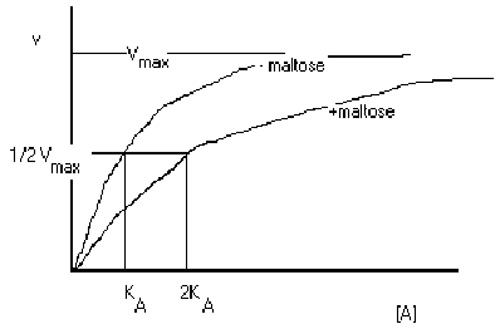
*v* = ½ *V*max als [A] = *K*A.

**18-6**



**18-7** Maltose fungeert als een competitieve inhibitor

**18-8**



**Opgave 19 Dendrimeren: Boomachtige macromoleculen**



**19-1** a.



b.



c.



d.

**19-2** Na de eerste cyclus zijn er 3 aminegroepen (zie antwoord **19-1**). Vervolgens verdubbelt het aantal aminegroepen na elke cyclus (zie antwoord **19-1c** en **d**). Dus, na 5 volledige cycli bedraagt het totale aantal eindstandige aminegroepen 48.

**19-3** a. Na 5 volledige cycli: 3 + (3 x 2) + (6 x 2) + (12 x 2) + (24 x 2) = 93 mol H2 gebruikt.

b. Idem voor acrylonitril (93 mol).

c. Straal is diameter/2 = 50/2 = 25 Å. Volume: 4/3 π r3.

**Opgave 20 Carvon**

* 1. Aantal C-atomen: nC = (Mr x %C)/12 = (150 x 0,8)/12 = 10

Aantal H-atomen: nH = (Mr x %H)/1 = (150 x 0,0933)/1 = 14

Aantal O-atomen: nO = (Mr x %O)/16 = (150 x 0,1067)/16 = 1

**20-2** Een volledig verzadigd koolwaterstof met 10 koolstofatomen heeft de formule C10H22

Carvon heeft de formule C10H14O, om de onverzadigheid te berekenen is de O niet relevant.

Aftrekken geeft een tekort van 8H voor carvon, dit komt overeen met een onverzadigheidsgraad van 4 (dubbele banden of ringen).

**20-3** C=O groep

**20-4** -OH (-CO2H is geen correct antwoord! Carvon heeft maar één zuurstofatoom) Er is geen relevante sterke absorptie boven de 3000 cm-1. Dit betekent: geen -OH groep aanwezig.

**20-5** Carvon is een zesringsysteem, dit is één onverzadiging, er resteren er nog 3.

Het IR-spectrum laat de aanwezigheid van een C=O groep zien, dit is ook één onverzadiging, er blijven nog 2 onverzadigingen over, dit moeten C=C bindingen zijn.

De sterke UV-absorptie suggereert een geconjugeerd systeem, hoogstwaarschijnlijk C=C-C=O.

De singletten bij 1,63 en 1,68 ppm in het 1H-NMR-spectrum zijn twee –CH3 groepen zonder vicinale koppeling.

Het multiplet bij 1,9-2,2 ppm bestaat uit een –CH en een –CH2- groep (gegeven in de vraag)

Het multiplet bij 2,2-2,5 ppm is hoogstwaarschijnlijk een –CH2- groep met veel naastliggende H-atomen.

De doubletten bij 4,75 en 4,93 ppm zijn een indicatie voor twee =CH groepen, het kan zelfs =CH2 zijn, gegeven de smalle en identieke koppelingsconstanten (zie het vergrote gedeelte).

Het triplet bij 6,73 ppm is een indicatie voor een =CH groep, die naast een –CH2 groep ligt.

Het combineren van al deze informatie, met het gegeven 1,2,4-substitutiepatroon, geeft de structuur hieronder als de meest waarschijnlijke voor carvon.



**Opgave 21 Elektrochemische energieconversie**

**21-1** Aan de kathode wordt zuurstof gereduceerd tot hydroxide, d.w.z. halfreactie (1)

**21-2** Aan de anode wordt waterstof geoxideerd tot water, d.w.z. reactie (2).

**21-3** Anode: 2 H2 (g) → 4 e- + 4 H+

Kathode: 4 H+ + 4 e- + O2 (g) → 2 H2O (g)

Brandstofcelreactie: 2 H2 (g) + O2 (g) → 2 H2O (g)

**21-4** De standaard elektrodepotentiaal van de reactie aan de anode = 0 V

De standaard elektrodepotentiaal van de reactie aan de kathode = + 1,23 V

Het totale aantal overgedragen elektronen in de reactie = 4

*G*o = - *n* *F* *E* = -4 x 96.487 *C* x (1,23 V – 0 V) = -474.716 J

**21-5** CH4 (g) + 2 (O2-, elektrolyt) → 2 H2O (g) + CO2 + 4 e-

O2 (g) + 4 e- → 2 (O2-, elektrolyt)

CH4 (g) + 2 O2 (g) → 2 H2O (g) + CO2 (g)

**21-6** Anode: 2 H2 (g) + 2 CO32- (l) → 2 H2O (g) + 2 CO2 (g) + 4 e-

Kathode: O2 (g) + 2 CO2 (g) + 4 e- → 2 CO32- (l)

Brandstofcelreactie is: 2 H2 (g) + O2 (g) → 2 H2O (g)

**Opgave 22 Micellen**

**22-1** Volume SDS-micel = 4/3  (16,6 + 4,6)3 = 39911,33 Å3

Volume van de kern = 4/3  (16,6)3 = 19160,77 Å3

Volume van de Stern-laag = volume SDS-micel – volume kern = 20750,56 Å3



**22-2**

Bij de CMC zijn er geen micellen: [M] =0 en [S]  [B] ****  [S] = [CMC]

*G*M wordt berekend voor M = 1 !



Voor SDS: *G*M = -23,86 kJ mol-1

Voor TDAB: *G*M = -21,01 kJ mol-1

**22-3** Gemiddeld aantal amfifielen per micel = relatieve micelmassa / relatieve amfifielmassa

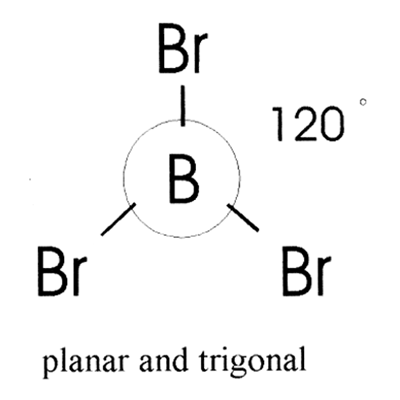
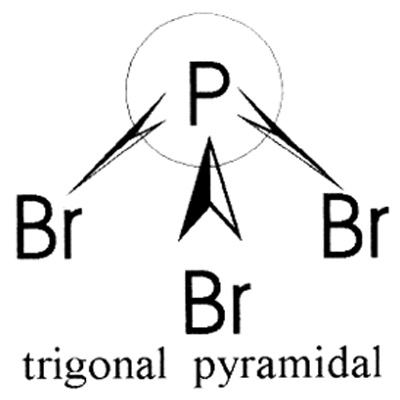
Voor SDS (Mr = 288): n =18 x 103 / 288 = 62,5

Voor TDAB (Mr = 308): n =15 x 103 / 308 = 48,7

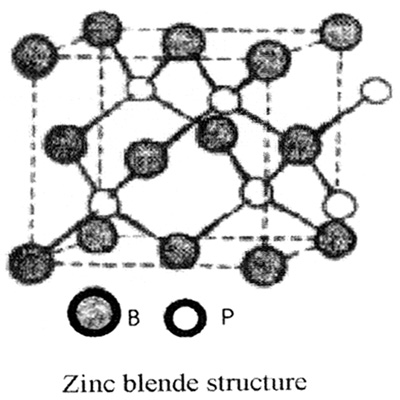
**Opgave 23 Een harde keramische coating**

**23-1** BBr3 + PBr3 + 3 H2 BP + 6 HBr

**23-2**

**23-3**



**23-4** Een FCC-structuur van de B-atomen geeft:

Hoekpunten: 8 x 1/8 =1

Vlakken: 6 x 1/2 =3

Totaal = 4

In elke cel zijn 4 fosforatomen aanwezig, die tetraëdrisch omgeven zijn door boor.

**23-5** Atoommassa’s van boor en fosfor zijn 11, respectievelijk 31.



**23-6** Afstand B-P is 1/2 x 31/2 x 1/3 x a = 2,069 Å

**23-7** Rooster energie van BP:



**23-8** De orde van de reactie is 2

*r* = *k* [BBr3][PBr3]

**23-9** *k*800 = *r*800 / [BBr3][PBr3] = 4,60 10-8 / 2,25 10-6 x 9 10-6 = 2272 L2 mol-1 s-1

*k*880 = *r*880 / [BBr3][PBr3] =19,60 10-8 / 2,25 10-6 x 9 10-6 = 9679 L2 mol-1 s-1

**23-10** Δ*H* = -*R* ln (*k*2/*k*1) x (1/*T*2-1/*T*1)-1

*T*1= 880 + 273 = 1073 K and *T*2 = 880 + 273 = 1153 K

Δ*H* = -*R* ln (9679 / 2272) x (1/1153 -1/1073)-1 = 186 kJ mol-1

**Opgave 24 Practicumproef**

- de opbrengst is ca. 75%, smeltpunt =104-105 oC

**24-1** *tert*-butyl kation:(CH3)3C+

**24-2** De methoxygroep is sterk activerend in elektrofiele aromatische substitutiereacties en stuurt de *tert*-butyl naar de ortho-para posities.



**Opgave 25 Practicumproef**

- 2,5 mmol dizuur, ca 5 mL 1,0 M NaOH is nodig in voorschrift 1; ca 2,5 mL in voorschrift 2.

- kleur omslag: kleurloos naar violet in voorschrift 1, rood naar geel in voorschrift 2.

**25-1** a: fenolftaleïne p*K*a > 6,1

b: methyloranje p*K*a > 1,8

**25-2** Verklaring volgens optie a

**Opgave 26 Practicumproef**

- De opbrengst is ca. 360 mg, smeltpunt = 125 oC

**26-1**



**Opgave 27 Practicumproef**

- De opbrengst is ca. 64%, smeltpunt = 103,5-104,5 oC

**27-1** Uit het experiment

**27-2** Uit het experiment

**27-3** Katalytische cyclus:



**Opgave 29 Practicumproef**

**29-1** Ja

**29-2** optisch verrijkt

**29-3** optisch zuiver

**29-4** Als het enzym een hoge selectiviteit heeft: nee

Als het enzym geen hoge selectiviteit heeft: ja. In dit geval zal de geprefereerde enantiomeer zeer snel worden gehydrolyseerd en zal de andere enantiomeer langzamer worden omgezet.