

35^e Internationale Chemie Olympiade

Athene, Griekenland

Theorietoets

donderdag, 10 juli 2003

versie NL

Naam student:

Code student: NL

- Deze toets bestaat uit titelblad, een blad aanwijzingen, 30 genummerde pagina's, waarvan één bijlage met fundamentele constanten, nuttige uitdrukkingen en omrekeningsfactoren en het periodieke systeem. Verder krijg je 5 gele bladen kladpapier, een pen en een rekenapparaat.
- Vermeld je naam en studentcode op de juiste plaats op het eerste antwoordblad van elke opgave. Schrijf je code op alle overige bladen.
- Noteer alle antwoorden op de daarvoor bestemde plaatsen.
- Laat de belangrijke stappen (berekeningen, structuren, etc.) zien op de juiste plaatsen. Dus in de kaders onder de vragen. Geef je resultaten met de juiste eenheden. Gegevens die ergens anders staan worden niet beoordeeld. Schrijf nooit op de achterkant. Vraag de zaalassistent naar extra kladpapier of vervangende bladen indien nodig.
- De theorietoets duurt 5 uur. Binnen die tijd moet je ook je antwoorden op de juiste plaatsen hebben ingevuld. Je moet het werk onmiddellijk beëindigen als het **STOP**-sein wordt gegeven. Bij een uitstel van drie minuten of meer wordt het onderdeel niet meer beoordeeld en krijg je er geen punten meer voor.
- Je kunt de paperclip verwijderen bij het maken van de opgaven, maar je moet ze aan het eind van de toets in de juiste volgorde leggen en vastzetten met een paperclip. Dan stop je al je papieren in de verstrekte envelop en plak je deze dicht. Alleen papieren in de gesloten envelop worden beoordeeld.
- Je krijgt een ontvangstbewijs voor de gesloten envelop. Verlaat de examenzaal niet voordat je toestemming krijgt.
- Gebruik alleen de verstrekte zwarte pen en rekenmachine.
- Op verzoek kun je een officiële Engelse versie krijgen.

Onderdeel	Type	Vragen	Punten
A	Algemeen	1 – 24	30,5
B	Fysisch	25 – 30	33
C	Organisch	31 – 33	34
D	Anorganisch	34 – 35	27,5
Totaal		35	125

Vragen 1 – 24 leveren tussen de 1 en 3 punten op; het aantal punten is bij elke vraag aangegeven. Geen punten worden gegeven voor onjuiste of ontbrekende antwoorden in multiple choice vragen. Zet bij de meeste vragen een vinkje \surd bij het juiste antwoord (slechts een) of omcirkel de letters J of N voor juiste of onjuiste keuzemogelijkheden, tenzij anders aangegeven.

Vragen 25 – 35 leveren tussen 2 en 17,5 punten per vraag, zoals bij elke vraag is aangegeven.

Succes.

ONDERDEEL A: Algemeen**OPGAVE 1** (1 punt)

De oplosbaarheid s (mol L⁻¹) van Th(IO₃)₄ als functie van het oplosbaarheidsproduct K_s van dit slecht oplosbare thoriumzout wordt gegeven door de vergelijking:

(a) $s = (K_s/128)^{1/4}$

(b) $s = (K_s/256)^{1/5}$

(c) $s = 256 K_s^{1/4}$

(d) $s = (128 K_s)^{1/4}$

(e) $s = (256 K_s)^{1/5}$

(f) $s = (K_s/128)^{1/5} / 2$

OPGAVE 2 (1 punt)

Welke van de volgende vergelijkingen moet gebruikt worden voor de exacte berekening van [H⁺] in een HCl-oplossing in water bij een bepaalde concentratie c_{HCl} ? ($K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$)

(a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$

(b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w/[\text{H}^+]$

(c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w$

(d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_w/[\text{H}^+]$

OPGAVE 3 (1 punt)

De molaire massa van glucose (C₆H₁₂O₆) is 180 g mol⁻¹ en N_A is de constante van Avogadro. Welke van onderstaande beweringen is onjuist?

(a) Een 0,5 M oplossing van glucose in water wordt gemaakt door 90 g glucose op te lossen tot 1000 mL oplossing. (b) 1,00 mmol glucose heeft een massa van 180 mg. (c) 0,0100 mol glucose bevat $0,0100 \times 24 \times N_A$ atomen. (d) 90,0 g glucose bevat $3 \times N_A$ atomen koolstof. (e) 100 mL 0,10 M glucose-oplossing bevat 18 g glucose. **OPGAVE 4** (1 punt)

Als van een vloeibare verbinding B de dichtheid ρ (in g cm⁻³) is en M de molaire massa (in g mol⁻¹) van B en N_A de constante van Avogadro, dan is het aantal moleculen B in 1 liter van deze verbinding:

(a) $(1000 \times \rho) / (M \times N_A)$

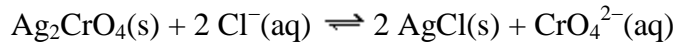
(b) $(1000 \times \rho \times N_A) / M$

(c) $(N_A \times \rho) / (M \times 1000)$

(d) $(N_A \times \rho \times M) / 1000$

OPGAVE 5 (1 punt)

De evenwichtsconstante van de reactie:



wordt gegeven door de vergelijking:

(a) $K = K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} / K_{\text{s}(\text{AgCl})}^2$

(b) $K = K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} K_{\text{s}(\text{AgCl})}^2$

(c) $K = K_{\text{s}(\text{AgCl})} / K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$

(d) $K = K_{\text{s}(\text{AgCl})}^2 / K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$

(e) $K = K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} / K_{\text{s}(\text{AgCl})}$

OPGAVE 6 (1 punt)

Hoeveel mL 1,00 M NaOH moet toegevoegd worden aan 100,0 mL 0,100 M H_3PO_4 oplossing om een fosfaatbufferoplossing te verkrijgen met een pH van ongeveer 7,2? (De pK -waarden van H_3PO_4 zijn $pK_1 = 2,1$, $pK_2 = 7,2$, $pK_3 = 12,0$)

(a) 5,0 mL

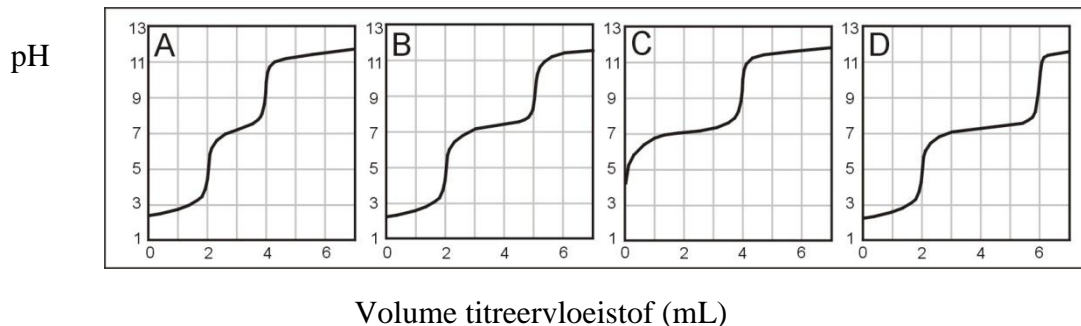
(b) 10,0 mL

(c) 15,0 mL

(d) 20,0 mL

OPGAVE 7 (1,5 punt)

Oplossingen met H_3PO_4 en/of NaH_2PO_4 worden getitreerd met een standaardoplossing van een sterke base. Leg een koppeling tussen de deeltjes in elke oplossing met de titratiekromme (pH tegen volume titreervloeistof) in de figuur. (voor H_3PO_4 : $pK_1 = 2,1$, $pK_2 = 7,2$, $pK_3 = 12,0$)

(geval a) Het monster bevat alleen H_3PO_4 .Kromme A , Kromme B , Kromme C , Kromme D (geval b) Het monster bevat beide deeltjes in de molverhouding $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 2 : 1.Kromme A , Kromme B , Kromme C , Kromme D (geval c) Het monster bevat beide deeltjes in de molverhouding $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 1 : 1.Kromme A , Kromme B , Kromme C , Kromme D

OPGAVE 8 (1 punt)

Een brandstof/oxidatorsysteem dat bestaat uit *N,N*-dimethylhydrazine $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ en N_2O_4 (allebei vloeistoffen) wordt gewoonlijk gebruikt voor aandrijving van ruimtevaartuigen. De componenten worden stoichiometrisch gemengd zodat N_2 , CO_2 en H_2O de enige producten zijn (allemaal gasvormig onder de reactieomstandigheden). Hoeveel mol gas wordt gevormd uit 1 mol $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$?

- (a) 8
- (b) 9
- (c) 10
- (d) 11
- (e) 12

OPGAVE 9 (1 punt)

Voor de elektrolyse van 1 mol water is de volgende hoeveelheid elektrische lading nodig (F is de constante van Faraday):

- (a) F
- (b) $(4/3) F$
- (c) $(3/2) F$
- (d) $2 F$
- (e) $3 F$

OPGAVE 10 (2,5 punt)

Ga voor elke van de volgende kernreacties na wat deeltje X is:

- (geval a) ${}^{68}_{30}\text{Zn} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{65}_{28}\text{Ni} + \text{X}$
- (geval b) ${}^{130}_{52}\text{Te} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^{131}_{53}\text{I} + \text{X}$
- (geval c) ${}^{214}_{82}\text{Pb} \rightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + \text{X}$
- (geval d) ${}^{23}_{11}\text{Na} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{24}_{11}\text{Na} + \text{X}$
- (geval e) ${}^{19}_9\text{F} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{20}_9\text{F} + \text{X}$

OPGAVE 11 (1 punt)

Men mengt in een calorimeter 10,0 mL 0,50 M HCl en 10,0 mL 0,50 M NaOH oplossingen, beide op dezelfde temperatuur. Men meet een temperatuurstijging ΔT . Schat de temperatuurstijging als 5,0 mL 0,50 M NaOH wordt gebruikt in plaats van 10,0 mL. Het warmteverlies is verwaarloosbaar en de soortelijke warmte van beide oplossingen mag je gelijk stellen.

- (a) $(1/2) \times \Delta T$
- (b) $(2/3) \times \Delta T$
- (c) $(3/4) \times \Delta T$
- (d) ΔT

OPGAVE 12 (1 punt)

Antimoon bestaat in de natuur uit de volgende 2 stabiele isotopen: ^{121}Sb , ^{123}Sb .
Chloor bestaat in de natuur uit de volgende 2 stabiele isotopen: ^{35}Cl , ^{37}Cl . Waterstof bestaat in de natuur uit de volgende 2 stabiele isotopen: ^1H , ^2H . Hoeveel pieken verwacht je in het lage-resolutiemassaspectrum voor het ionfragment SbHCl^+ ?

- (a) 4
- (b) 5
- (c) 6
- (d) 7
- (e) 8
- (f) 9

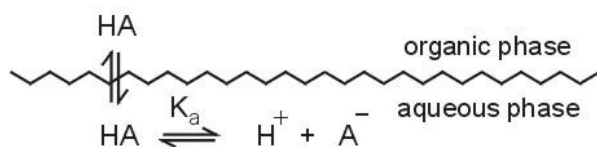
OPGAVE 13 (1 punt)

De kleinste brekingshoek bij röntgendiffractie met monochromatisch licht is $11,5^\circ$.
Op grond hiervan kunnen we de 2^e-orde brekingshoek van de röntgenstraal verwachten bij:

- (a) 22,0 graden
- (b) 22,5 graden
- (c) 23,0 graden
- (d) 23,5 graden
- (e) 24,0 graden
- (f) 24,5 graden

OPGAVE 14 (1 punt)

De niet gedissocieerde vorm van een zwak organisch zuur HA kan uit een waterfase geëxtraheerd worden door een niet-watremengbaar organisch oplosmiddel volgens schema:



organic phase = organische laag
aqueous phase = waterlaag

Zijn de volgende beweringen juist met betrekking tot deze extractie: ja (J) of nee (N)?

- (a) De verdelingsconstante (K_D) van het zuur HA is afhankelijk van de pH van de waterige fase J N
- (b) HA kan slechts efficiënt geëxtraheerd worden met zure waterige oplossingen. J N
- (c) De verdelingsconstante (D) van het zuur HA is afhankelijk van de pH van de waterfase J N
- (d) De verdelingsconstante (D) van het zuur HA hangt voornamelijk af van de concentratie. J N

OPGAVE 15 (1 punt)

Zijn met betrekking tot de wet van Lambert-Beer de volgende beweringen juist (J) of niet juist (N)?

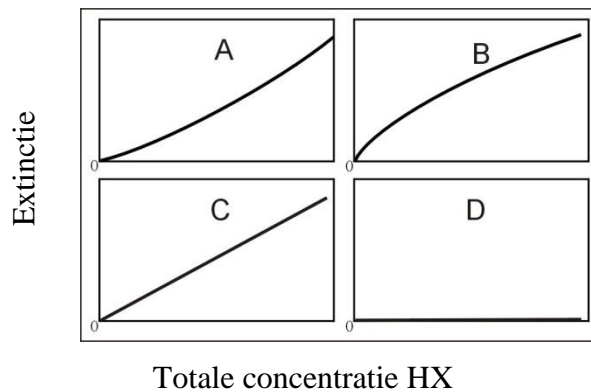
- (a) De extinctie is evenredig met de concentratie van de absorberende verbinding. J N
- (b) De extinctie is recht evenredig met de golflengte van het invallende licht. J N
- (c) De logaritme van de transmissie is evenredig met de concentratie van de absorberende verbinding. J N
- (d) De transmissie is omgekeerd evenredig met de logaritme van de extinctie. J N
- (e) De transmissie is omgekeerd evenredig met de concentratie van de absorberende verbinding. J N

OPGAVE 16 (1 punt)

Bereken de overeenkomende golflengte in nanometer (nm) van monochromatische straling met de volgende numerieke kenmerken. Vink de juiste antwoorden aan.

- | | |
|---------------------------------|---|
| (geval a) 3000 Å | <input type="checkbox"/> 150 nm (), <input type="checkbox"/> 300 nm (), <input type="checkbox"/> 600 nm (), <input type="checkbox"/> 5000 nm () |
| (geval b) 5×10^{14} Hz | <input type="checkbox"/> 150 nm (), <input type="checkbox"/> 300 nm (), <input type="checkbox"/> 600 nm (), <input type="checkbox"/> 5000 nm () |
| (geval c) 2000 cm^{-1} | <input type="checkbox"/> 150 nm (), <input type="checkbox"/> 300 nm (), <input type="checkbox"/> 600 nm (), <input type="checkbox"/> 5000 nm () |
| (geval d) 2×10^6 GHz | <input type="checkbox"/> 150 nm (), <input type="checkbox"/> 300 nm (), <input type="checkbox"/> 600 nm (), <input type="checkbox"/> 5000 nm () |

OPGAVE 17 (2,5 punt)



Men bepaalt de extinctie van oplossingen van het zwakke zuur HX. Koppel de verwachte vorm van de verkregen ijklijn met die in de bovenstaande figuur, onder de volgende omstandigheden (vink de juiste antwoorden aan):

(geval a)

Zuivere oplossingen van HX in water werden gebruikt. Alleen het niet gedissocieerde deeltje HX absorbeert.

Kromme A () , Kromme B () , Kromme C () , Kromme D ()

(geval b)

Zuivere oplossingen van HX in water werden gebruikt. Alleen het anion X^- absorbeert.

Kromme A () , Kromme B () , Kromme C () , Kromme D ()

(geval c)

Alle oplossingen van HX bevatten een overmaat sterke base. Alleen het niet gedissocieerde deeltje HX absorbeert.

Kromme A () , Kromme B () , Kromme C () , Kromme D ()

(geval d)

Alle oplossingen van HX bevatten een overmaat sterk zuur. Alleen het niet gedissocieerde HX-deeltje absorbeert.

Kromme A () , Kromme B () , Kromme C () , Kromme D ()

(geval e)

Zuivere oplossingen van HX in water werden gemeten. Zowel HX als X^- absorberen. De metingen werden verkregen bij een golflengte waar de molaire extincties van X^- en HX gelijk zijn en verschillen van nul.

Kromme A () , Kromme B () , Kromme C () , Kromme D ()

OPGAVE 18 (1 punt)

Welke van de volgende zuren is het sterkst?

- (a) perchloorzuur HClO_4
- (b) chloorzuur HClO_3
- (c) chloorigzuur HClO_2
- (d) onderchlorigzuur HClO
- (e) Alle zuren zijn even sterk omdat ze allemaal chloor bevatten

OPGAVE 19 (1 punt)

Welke structuur beschrijft het beste het kristalrooster van ijzer waarin het coördinatiegetal 8 is?

- (a) primitief kubisch
- (b) lichaamsgecentreerd kubisch
- (c) dichtst gestapeld kubisch
- (d) dichtst gestapeld hexagonaal
- (e) geen van bovenstaande

OPGAVE 20 (1 punt)

Welke van de volgende elementen heeft de hoogste derde ionisatie-energie?

- (a) B
- (b) C
- (c) N
- (d) Mg
- (e) Al

OPGAVE 21 (1 punt)

Welk element uit de tweede periode (rij) heeft de eerste zes ionisatie-energieën (IE in elektronvolt, eV) zoals vermeld staan in de onderstaande tabel?

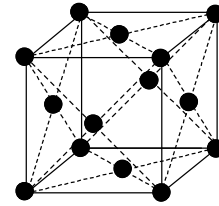
IE ₁	IE ₂	IE ₃	IE ₄	IE ₅	IE ₆
11	24	48	64	392	490

- (a) B
- (b) C
- (c) N
- (d) O
- (e) F

OPGAVE 22 (3 punten)

Het metaal zilver komt voor als een vlakgecentreerd kubisch (fcc) gestapelde vaste stof.

- (a) Teken een fcc eenheidscel.



- (b) Hoeveel atomen zijn er in de fcc eenheidscel?

4

- (c) De dichtheid van zilver is $10,5 \text{ g/cm}^3$. Hoeveel pm is de lengte van een ribbe in de eenheidscel?

$$\rho = \frac{4M}{V \cdot N_A} \Rightarrow a^3 = \frac{4M}{\rho \cdot N_A} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 \frac{\text{atomen}}{\text{cel}} \times 107,8682 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{10,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 6,022142 \cdot 10^{23} \frac{\text{atomen}}{\text{mol}}}} = 409 \text{ pm}$$

- (d) Hoeveel pm is de atoomstraal van het zilveratoom in het kristal?

$$r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{409 \text{ pm}}{2 \times 1,4142} = 144 \text{ pm}$$

OPGAVE 23 (1 punt)

Zijn de volgende beweringen juist (J) of niet (N)?

- (a) HF kookt bij hogere temperatuur dan HCl. J N
- (b) HBr kookt bij lagere temperatuur dan HI J N
- (c) Zuiver HI kan gemaakt worden door een reactie van geconcentreerd zwavelzuur met KI. J N
- (d) Ammonia-oplossingen zijn bufferoplossingen omdat ze het geconjugeerde paar $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ bevatten. J N
- (e) Zuiver water bij 80°C is zuur. J N
- (f) Gedurende de elektrolyse van een KI-oplossing met grafietelektrodes, is de pH rond de kathode lager dan 7. J N

OPGAVE 24 (2 punten)

Onder bepaalde omstandigheden van concentratie en temperatuur reageert HNO_3 met Zn en de reductieproducten zijn dan onder andere NO_2 and NO in een molverhouding 1 : 3. Hoeveel mol HNO_3 wordt verbruikt door 1 mol Zn?

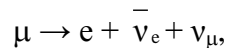
- (a) 2,2
- (b) 2,4
- (c) 2,6
- (d) 2,8
- (e) 3,0
- (f) 3,2

ONDERDEEL B: FYSISCHE CHEMIE**OPGAVE 25: Muon** (totaal aantal punten 8)

Het muon (μ) is een subatomair deeltje dat behoort tot de familie van de leptonen, die dezelfde lading en magnetische eigenschappen hebben als het elektron, maar een verschillende massa en het is instabiel. Dat wil zeggen het muon valt binnen enkele microseconden nadat het gevormd is uiteen in andere deeltjes.

In deze opgave ga je de massa van het muon bepalen op twee verschillende manieren.

a) (3 punten) De meest voorkomende spontane vervalreactie van het muon is:



waarin $\bar{\nu}_e$ het elektronantineutrino is en ν_μ het muonneutrino. Bij een bepaald experiment waarin een stilstaand muon gebruikt wordt, heeft na het uiteenvallen $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$, een totale energie van $2,000 \times 10^{-12}$ J. Het vrijgekomen elektron heeft dan een kinetische energie van $1,4846 \times 10^{-11}$ J.

Bereken de massa van het muon.

$$\begin{aligned} E_\mu &= E_e + E_{\nu,\nu} \Rightarrow m_\mu \cdot c^2 = m_e \cdot c^2 + T_e + E_{\nu,\nu} \Rightarrow m_\mu = m_e + (T_e + E_{\nu,\nu}) \cdot c^{-2} \Rightarrow \\ m_\mu &= 9,109382 \cdot 10^{-31} \text{ kg} + (1,4846 \cdot 10^{-11} \text{ J} + 2,000 \cdot 10^{-12} \text{ J}) \times (2,99792458 \text{ m s}^{-1})^{-2} \\ &= 1,8835 \cdot 10^{-28} \text{ kg} \end{aligned}$$

b) (5 punten)

In veel experimenten is het gedrag van atomen die een muon in plaats van een elektron hebben ingevangen spectroscopisch onderzocht. De gevormde exotische atomen blijken in veel verschillende aangeslagen toestanden voor te komen. De overgang van de derde aangeslagen toestand naar de eerste aangeslagen toestand van een atoom dat bestaat uit een ^1H -kern waar een muon aan vastzit wordt waargenomen bij een golflengte van 2,615 nm.

Bepaal de massa van het muon.

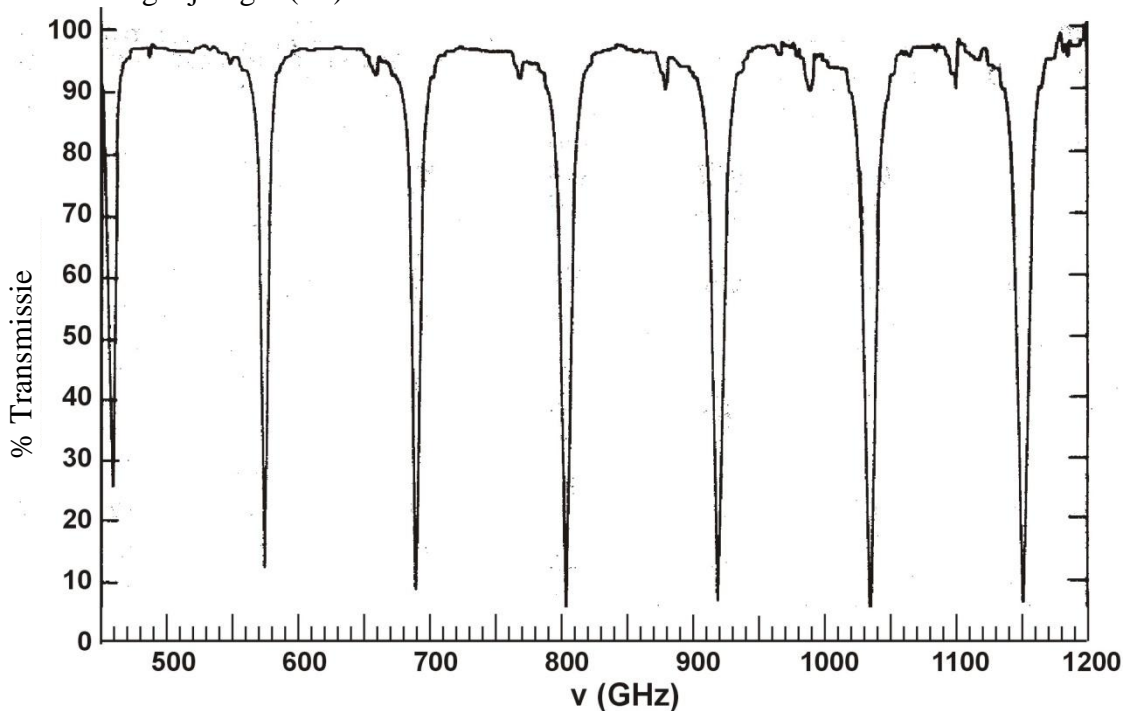
$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 n^2} \Rightarrow \\ \Delta E &= E_4 - E_2 = \frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 4^2} - \frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 2^2} = \frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{4} \right) \Rightarrow \\ \Delta E &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \mu = \frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2}{2\pi^2 Z^2 e^4} \times \frac{16}{3} \Rightarrow \\ \mu &= \frac{(6,626069 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^3 \times 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 128 \cdot (8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-2} \text{ N}^{-1})^2}{2,615 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 3 \cdot 1^2 \times (1,602176 \cdot 10^{-19} \text{ C})^4} \Rightarrow \\ \mu &= 1,693 \cdot 10^{-28} \text{ kg}; \mu = (m_p^{-1} + m_\mu^{-1})^{-1} \Rightarrow m_\mu = (\mu^{-1} - m_p^{-1})^{-1} \\ \mu_\mu &= ((1,693 \cdot 10^{-28})^{-1} - (1,672622 \cdot 10^{-27} \text{ kg})^{-1})^{-1} \Rightarrow \mu_\mu = 1,8837 \cdot 10^{-28} \text{ kg} \end{aligned}$$

OPGAVE 26: CO-spectrum (5 punten totaal)

Rotatie-energieën van twee-atomige moleculen kunnen goed beschreven worden met de formule $E_J = B J(J + 1)$, waarin J het rotatie-kwantumgetal is van het molecuul en B zijn rotatieconstante. De betrekking tussen B en de gereduceerde massa μ en de bindingslengte R van het molecuul wordt gegeven door de vergelijking

$$B = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu R^2}.$$

In het algemeen verschijnen spectroscopische overgangen bij fotonenergieën die corresponderen met het energieverval tussen mogelijke toestanden van een molecuul ($h\nu = \Delta E$). De waargenomen rotatieovergangen treden op tussen naast elkaar gelegen rotatieniveaus, vandaar dat $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J + 1)$. Daardoor voldoen opeenvolgende rotatieovergangen die in het spectrum te zien zijn (zoals hier te zien) aan de vergelijking $h(\Delta\nu) = 2B$.



Bepaal aan de hand van het bovenstaande spectrum de volgende waarden voor $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ in de juiste eenheden:

a) (1 punt) $\Delta\nu$

$$\Delta\nu = (1150 - 570)/5 \text{ GHz} = 116 \text{ GHz}$$

b) (1 punt) B

$$B = \frac{1}{2} \cdot 116 \text{ GHz} \cdot 6,626069 \cdot 10^{-34} \text{ J s} = 3,84 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

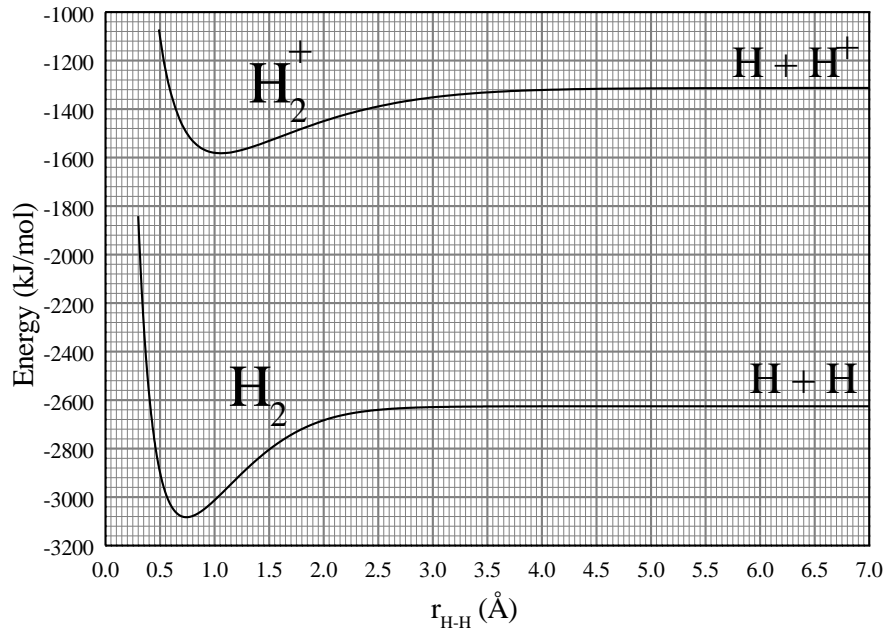
c) (3 punten) R

$$\mu = \frac{12 \times 16}{12 + 16} \cdot \frac{\text{g mol}^{-1}}{6,022142 \cdot 10^{23} \text{ moleculen mol}^{-1}} = 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg molecuul}^{-1}$$

$$R = \frac{h}{2\pi\sqrt{\mu B}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi\sqrt{2 \times 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \times 3,84 \cdot 10^{-23} \text{ J}}} = 1,127 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

OPGAVE 27: Het waterstofmolecuul(5 punten)

In onderstaande grafiek zijn de potentiële energiecurven van het H_2 molecuul en het kation H_2^+ weergegeven



Geef met behulp van bovenstaande grafiek antwoord op de volgende vragen. Gebruik daarbij getallen en de juiste eenheden:

1. Hoe groot zijn de bindingsafstanden in H_2 en H_2^+ ?

H_2 : 0,75 Å, H_2^+ : 1,05 Å

2. Hoe groot zijn de bindingsenergieën van H_2 en H_2^+ ?

H_2 : 450 kJ mol⁻¹, H_2^+ : 270 kJ mol⁻¹

3. Hoe groot is de ionisatie-energie van het H_2 molecuul?

$IE(H_2) = 1500$ kJ mol⁻¹

4. Hoe groot is de ionisatie-energie van het H atoom?

$IE(H) = 1310$ kJ mol⁻¹

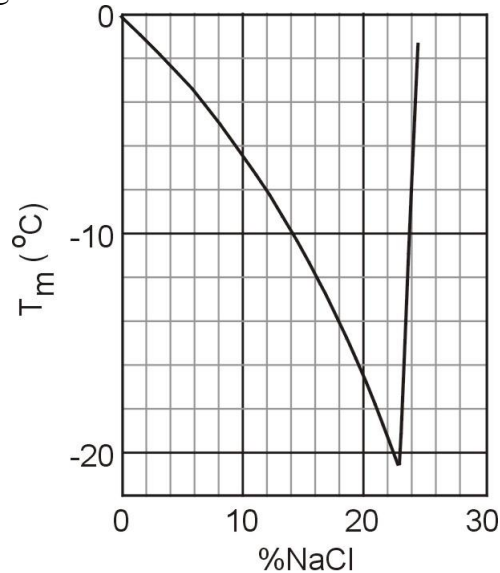
5. Elektromagnetische straling met een frequentie van $3,9 \cdot 10^{15}$ Hz wordt gebruikt om H_2 te ioniseren. Bereken de snelheid van de vrijgekomen elektronen. (je mag vibratie-energieën verwaarlozen.)

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h \cdot \nu - IE(H_2) \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2(h \cdot \nu - IE(H_2))}{m_e}}$$
$$h \cdot \nu = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \times 3,9 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} = 2,5818 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$
$$IE(H_2) = 1500 \text{ kJ mol}^{-1} = \frac{1500 \text{ kJ mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2,4909 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$
$$v = \sqrt{\frac{2(2,5818 \cdot 10^{-18} - 2,4909 \cdot 10^{-18}) \text{ J}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} \Rightarrow v = 447 \text{ km s}^{-1}$$

OPGAVE 28: Kryoscopie (4 punten)

Chemici gebruiken vaak een ijsbad, als een proces uitgevoerd moet worden bij een temperatuur onder het smeltpunt van water (0°C) maar ruim boven het sublimatiepunt van CO_2 (-78°C). In dit voorbeeld wordt waterijs van 0°C gemengd met NaCl .

Afhankelijk van de mengverhouding kunnen temperaturen worden bereikt tot -20°C . In dit voorbeeld wordt een ijsbad gemaakt door 1 kg ijs van 0°C te mengen met 150 g NaCl in een thermisch geïsoleerde bak.



Omcirkel hieronder de letters J of N om aan te geven of een bepaald antwoord juist (J) of niet juist (N) is:

- Het mengproces is spontaan ($\frac{1}{2}$ punt) J N
- De entropieverandering gedurende het proces is negatief ($\frac{1}{2}$ punt) J N

In bovenstaand diagram is het vriespunt van waterige oplossingen van NaCl als functie van de samenstelling van de oplossing (massapercentage NaCl) weergegeven.

- Bepaal met behulp van dit diagram het vriespunt van het hierboven beschreven ijsbad. (1 punt)

$$\% \text{NaCl} = \frac{150 \text{ g}}{(150 + 1000) \text{ g}} = 13\%; T_{\text{vr}} = -9^{\circ}\text{C}$$

Omcirkel hieronder de letters J of N om aan te geven of het antwoord juist (J) of niet juist (N) is:

- Als je eenzelfde massa MgCl_2 zou gebruiken, in plaats van het NaCl , zou het vriespunt hoger zijn. (2 punten) J N

$$C_{\text{NaCl}} = 150 \text{ g} / 58,453 \text{ g mol}^{-1} / 1 \text{ kg} = 2,57 \text{ mol NaCl kg}^{-1} \Rightarrow 5,13 \text{ mol deeltjes kg}^{-1}$$

$$C_{\text{MgCl}_2} = 150 \text{ g} / 95,21 \text{ g mol}^{-1} / 1 \text{ kg} = 1,58 \text{ mol NaCl kg}^{-1} \Rightarrow 4,73 \text{ mol deeltjes kg}^{-1}$$

$$\Delta T = K_{\text{vr}} C \Rightarrow T_{\text{vr}}(\text{NaCl}) < T_{\text{vr}}(\text{MgCl}_2)$$

OPGAVE 29: Zwembad. (5 punten)

Een enorm groot zwembad wordt gevuld met water van 20 °C. Het water wordt verwarmd met een weerstand met een vermogen van 500 W gedurende 20 minuten. Ga ervan uit dat het water verder nergens mee in contact komt. Beantwoord nu de volgende vragen

- a) Bereken hoeveel warmte aan het bad is toegevoerd.

$$q = P \cdot t = 500 \text{ W} \times 20 \text{ min} \times 60 \text{ s min}^{-1} = 6 \times 10^5 \text{ J}$$

□

- b) Wat kun je zeggen over de entropieverandering van de weerstand? Kruis het juiste antwoord aan.

$$\Delta S_{\text{weerstand}} > 0 \quad \boxed{}$$

$$\Delta S_{\text{weerstand}} = 0 \quad \boxed{\text{D}}$$

$$\Delta S_{\text{weerstand}} < 0 \quad \boxed{}$$

- c) Wat kun je zeggen over de entropieverandering van het water? Kruis het juiste antwoord aan.

$$\Delta S_{\text{water}} > 0 \quad \boxed{\text{D}}$$

$$\Delta S_{\text{water}} = 0 \quad \boxed{}$$

$$\Delta S_{\text{water}} < 0 \quad \boxed{}$$

- d) Wat kun je zeggen over de entropieverandering van het systeem? Kruis het juiste antwoord aan.

$$\Delta S_{\text{systeem}} > 0 \quad \boxed{\text{D}}$$

$$\Delta S_{\text{systeem}} = 0 \quad \boxed{}$$

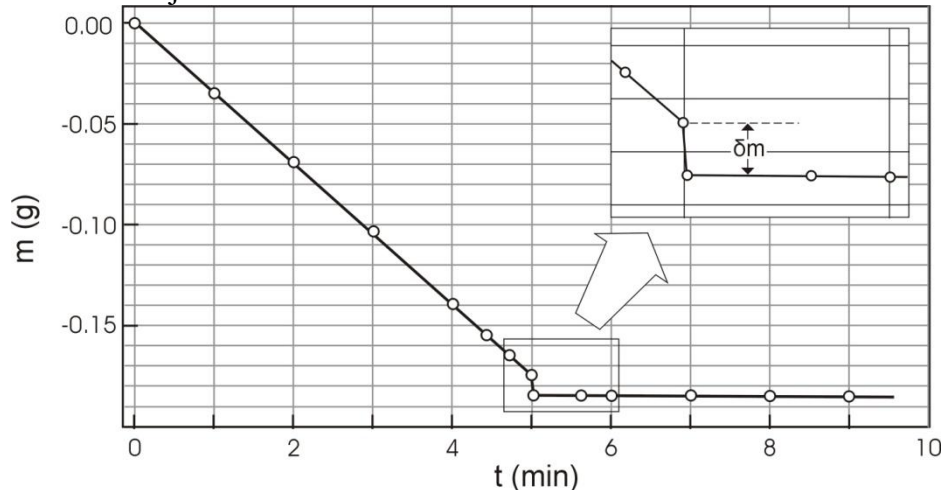
$$\Delta S_{\text{systeem}} < 0 \quad \boxed{}$$

- e) Is het proces reversibel? (omcirkel het juiste antwoord)

J N

OPGAVE 30: Gassnelheid. (5 punten)

Hieronder wordt een experiment beschreven, waarmee vrij eenvoudig de gemiddelde snelheid u van moleculen in de gasfase van een vluchtige stof kan worden bepaald. Een petrischaal wordt halfgevuld met ethanol op een elektronische balans geplaatst. Het deksel wordt ernaast gelegd. Op $t = 0$ wordt de balans getarreerd, dat wil zeggen op nul gezet. In de grafiek staat weergegeven hoe de uitlezing van de balans verandert als functie van de tijd.



Op $t = 5$ minuten wordt de deksel op de petrischaal gedaan. De vloeistofdamp ontwijkt niet meer, maar de gasmoleculen botsen nu tegen de deksel, waardoor de meting op de balans verandert met een waarde δm . (zie inzet van de grafiek).

De kracht die de moleculen op het deksel uitoefenen is derhalve $F = \delta m g$.

De kracht is ook gelijk aan de snelheid waarmee het moment van de verdampende moleculen verandert. In formule uitgedrukt: $F = \frac{1}{2} u \frac{dm}{dt}$.

Bereken aan de hand van bovenstaande gegevens de gemiddelde snelheid u van de ethanolmoleculen bij 290 K. Neem aan dat $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{0,135 \text{ g}}{4 \text{ min}} \quad \delta m = 0,01 \text{ g}$$

$$f = \delta m g = \frac{u}{2} \frac{dm}{dt} \Rightarrow u = \frac{2 \delta m g}{\frac{dm}{dt}} = \frac{2 \times 0,01 \text{ g} \times 9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{\frac{0,135 \text{ g}}{4 \times 60 \text{ s}}} = 348 \text{ m s}^{-1} \approx 350 \text{ m s}^{-1}$$

ONDERDEEL C: Organische Scheikunde**OPGAVE 31: Identificatie van een ester** (14 punten)

Men verzeep 2,81 g van een optisch actieve diëster **A**, die uitsluitend C, H en O bevat, met 30,00 mL van een 1,00 M NaOH-oplossing. Nadat de verzeeping volledig verlopen is, is er slechts 6,00 mL van een 1,00 M HCl oplossing nodig om de overmaat NaOH in de ontstane oplossing te neutraliseren. De verzeepingsproducten zijn een optisch inactief dicarbonzuur **B**, MeOH en een optisch actief alcohol **C**. Dit alcohol **C** reageert met I₂/NaOH tot een geel neerslag en C₆H₅COONa. Het dicarbonzuur **B** reageert met Br₂ in CCl₄ tot één enkel, optisch inactief product (product **D**). Ozonolyse van **B** geeft slechts één enkel eindproduct.

1. (1 punt) Bereken de molaire massa (g mol⁻¹) van verbinding **A**.

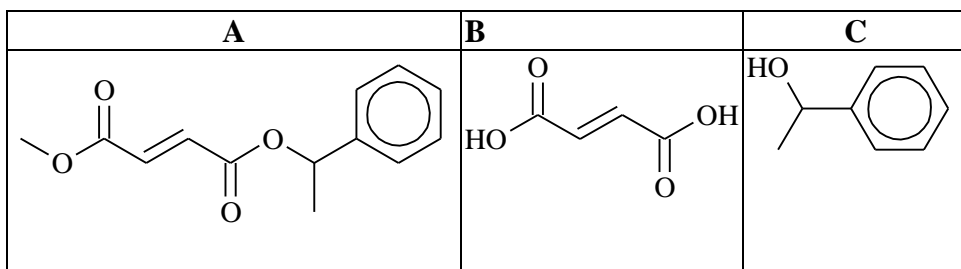
$$M_A = 234$$

mmol NaOH nodig voor verzeppen diëster: 30,00 mL NaOH × 1,00 mmol mL⁻¹ – 6,00 mL × 1,00 mmol mL⁻¹ = 24 mmol

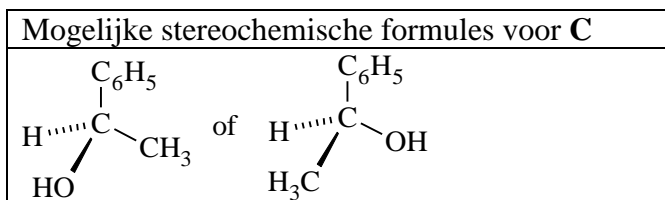
overmaat NaOH: 24,00 mmol NaOH verzeeft 12 mmol diëster (2,81 g) ⇒ M_r(diëster) = 2,81 / 0,012 = 234,16 ≈ 234

(Uit de andere gegevens kun je afleiden dat de verbinding minstens een dubbele C=C-binding en twee estergroepen heeft)

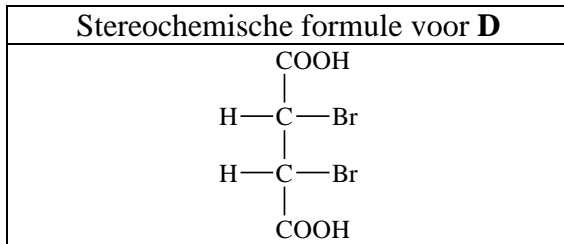
2. (1,5 + 0,5 + 2 punten) Geef de structuurformules van **A**, **B**, en **C**, zonder stereochemische informatie.



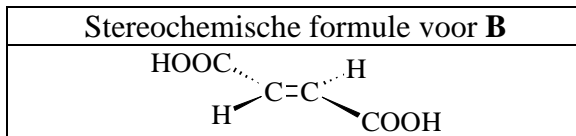
3. (1punt) Geef de mogelijke stereochemische formules voor **C** (met volle en gearceerde bindingsnotaties)



4. (1 punt) Geef de stereochemische formule van **D**, door middel van een Fischerprojectie.

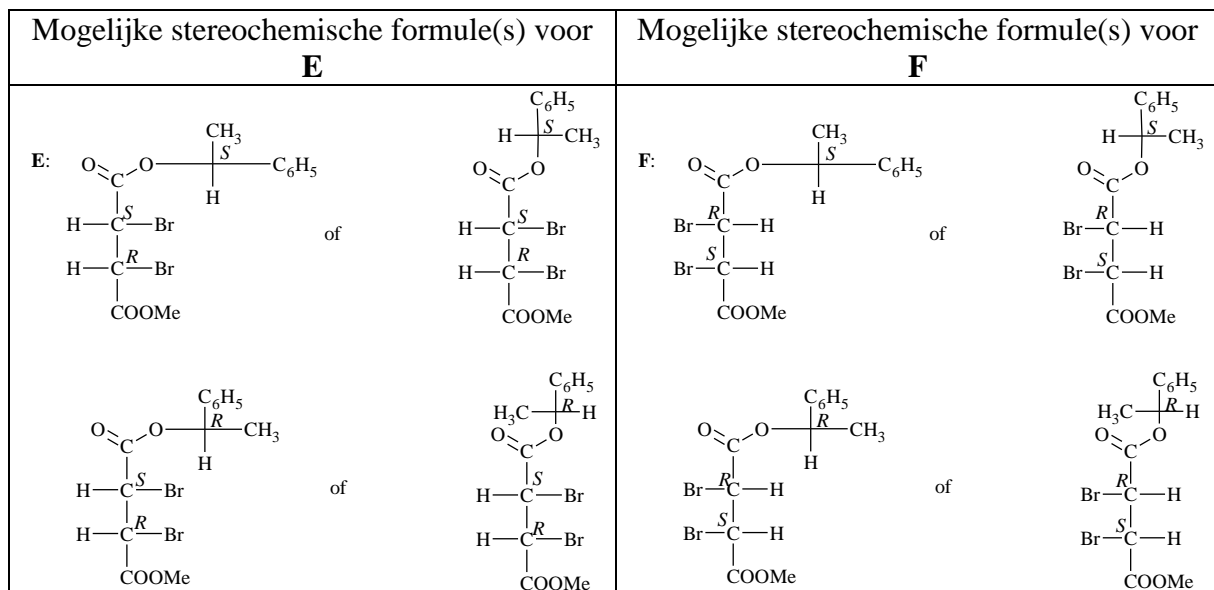


5. (2 punt) Geef de stereochemische formule voor **B**.



Het diëster **A** kan ook reageren met Br_2 in CCl_4 en wordt dan omgezet in een mengsel van twee verbindingen (**E** en **F**) die beide optisch actief zijn.

6. (2 + 2 punten) Geef alle mogelijke stereochemische formules voor **E** en **F**, gebruik makend van Fischerprojecties. Geef voor alle asymmetrische centra aan of het om een *R*- of *S*-configuratie gaat.



Indien we Na^{18}OH gebruiken voor de verzeping van verbinding **A**, zal het zuurstofisotoop dan ingebouwd worden in de producten **B** en **C**?

7. (1 punt) Markeer het juiste antwoord:

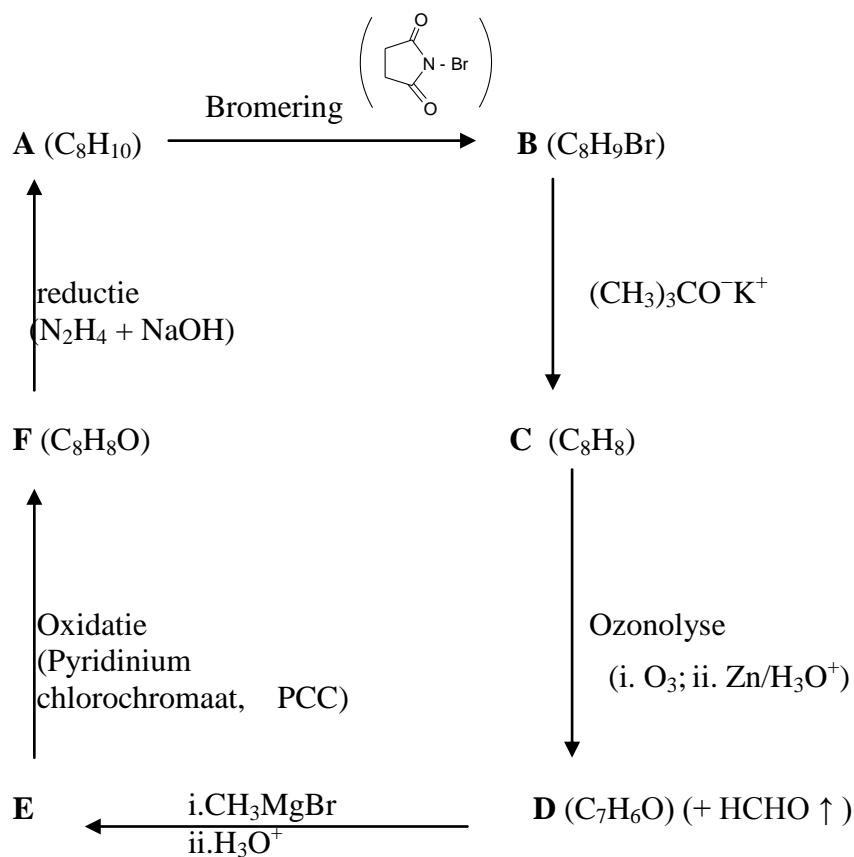
a. Alleen in **B**

b. Alleen in **C**

c. Zowel in **B** als in **C**

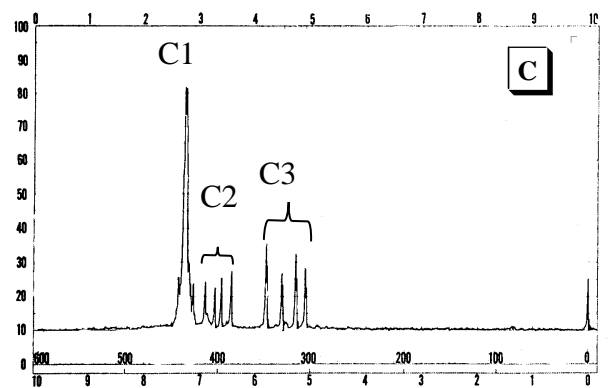
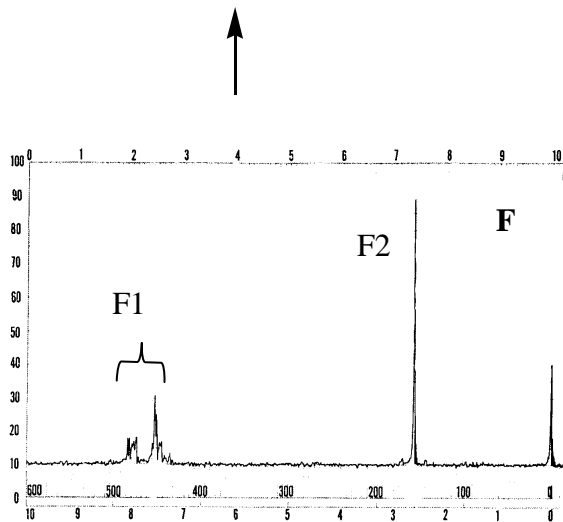
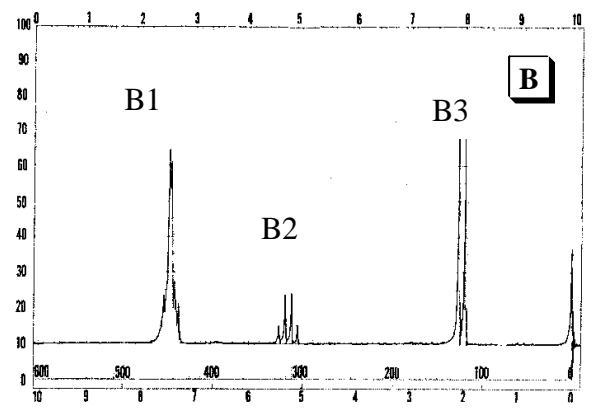
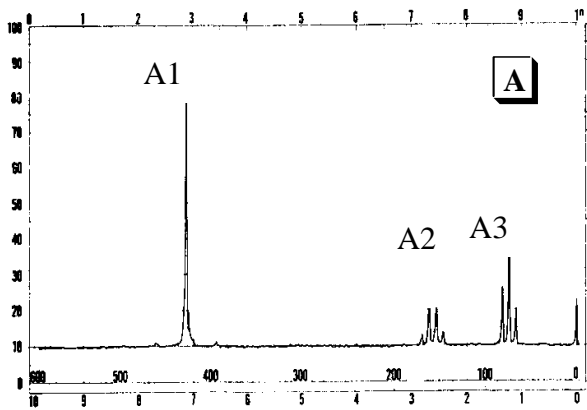
OPGAVE 32: NMR puzzel (9 punten)

Een organische verbinding **A** (C_8H_{10}) geeft de volgende opeenvolgende reacties:

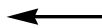
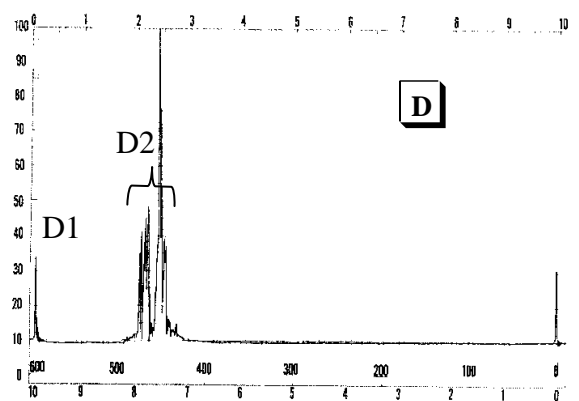
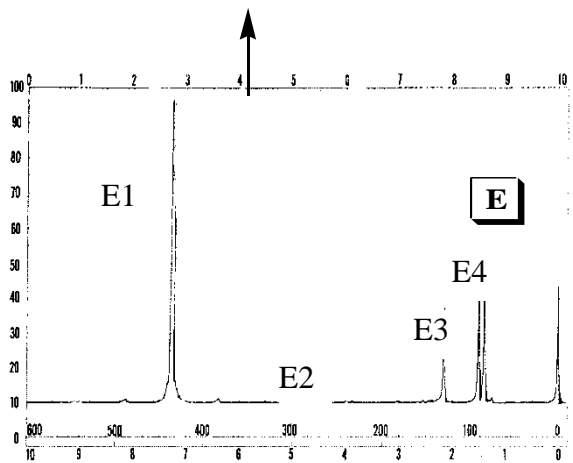


Maak gebruik van de bijgevoegde 1H -NMR-spectra om de structuren van de verbindingen **A**, **B**, **C**, **D**, **E** en **F** te tekenen. Geef in de structuren aan, met welke groepen van waterstofatomen de NMR-pieken overeenkomen (zie voorbeeld). (1 punt per structuur en $\frac{1}{2}$ punt per correcte piekaanduiding)

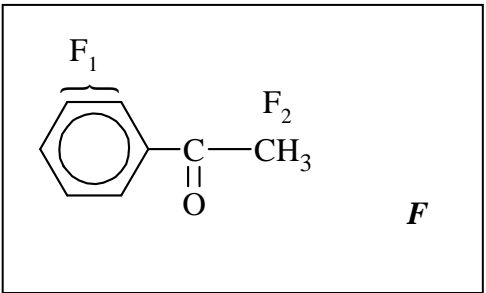
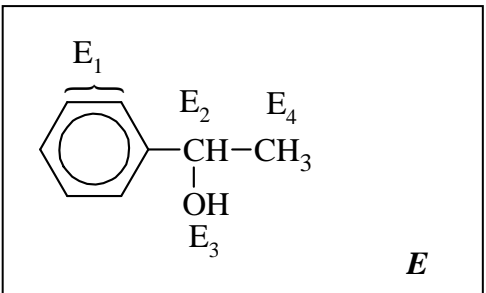
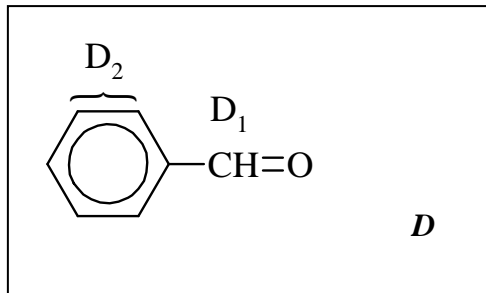
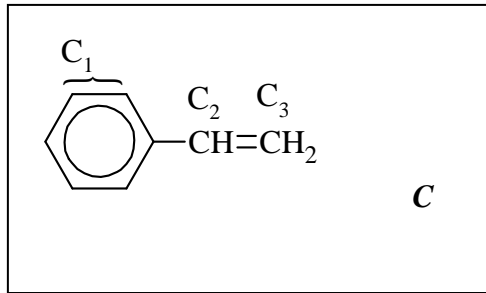
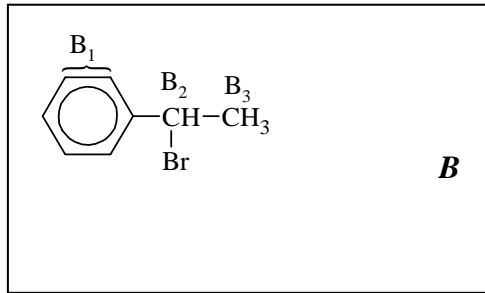
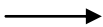
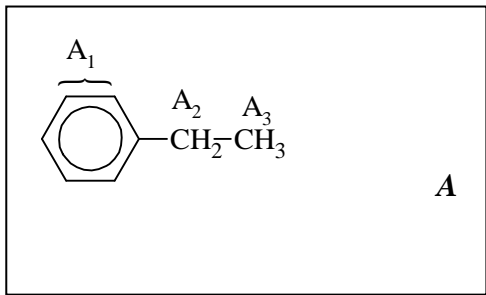
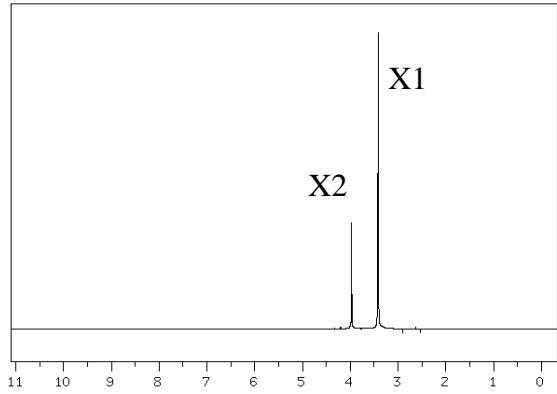
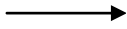
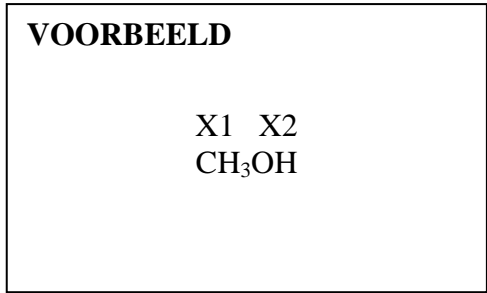
Code student: NL



Integratie 5 : 1 : 2

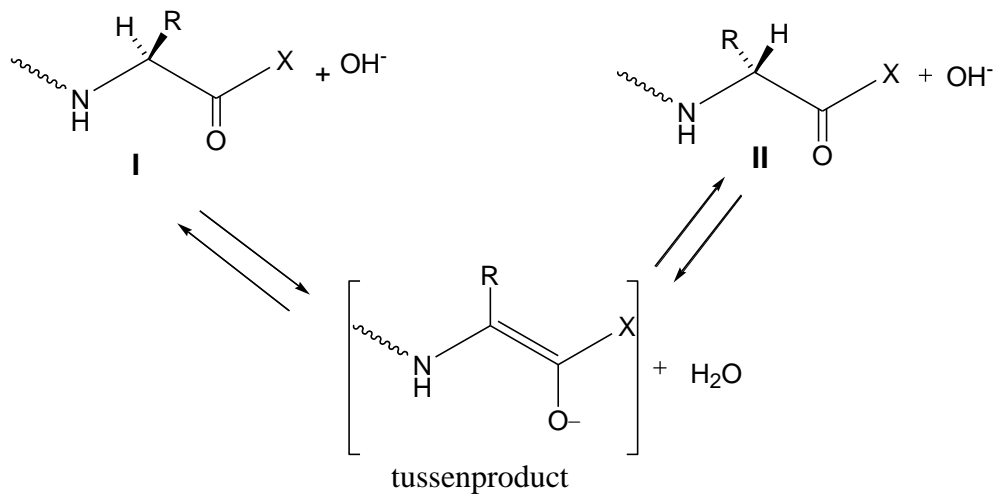


Algemene opmerkingen: De NMR-spectra zijn opgenomen in CDCl_3 op een 60-MHz-Perkin-Elmer-spectrometer. Onder gewone omstandigheden (blootstelling aan lucht, licht en waterdamp) kunnen zure onzuiverheden in CDCl_3 -oplossing oorzaak zijn van de snelle uitwisseling van bepaalde protonen.



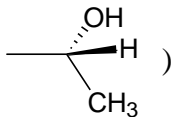
OPGAVE 33: Peptiden (11 punten)

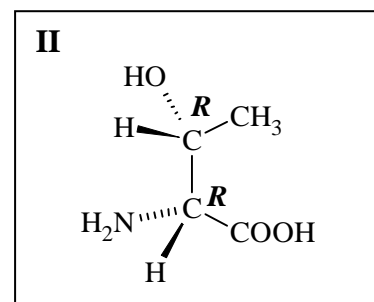
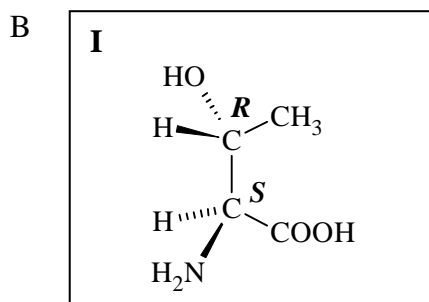
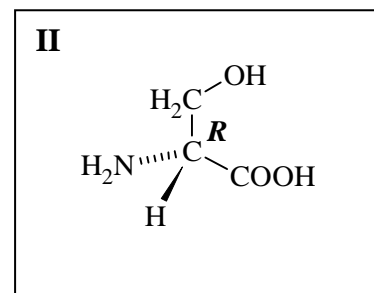
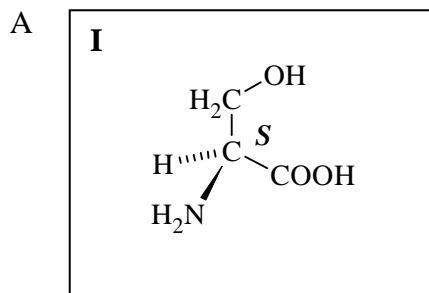
Racemisatie van α -aminozuren en peptiden kan gebeuren via een α -enolisatie mechanisme, dat zowel door warmte als door aanwezigheid van sterke basen aanzienlijk versneld kan worden:



1. (4 punten) Teken de stereochemische formules I en II (met volle en gearceerde bindingsnotaties) van de aminozuurderivaten, die aanwezig zijn in het evenwichtsmengsel van de hierboven beschreven α -enolisatie-reactie. Doe dit voor de onderstaande hydroxy-aminozuren A en B:

A: serine (R = $-\text{CH}_2\text{OH}$)

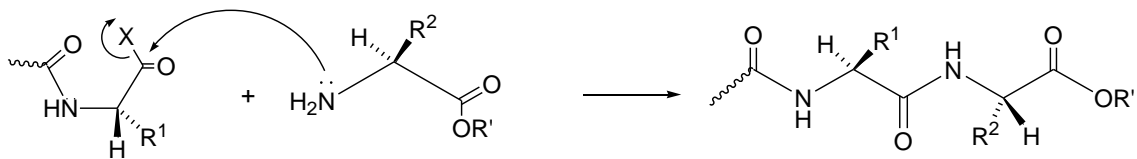
B: (2*S*,3*R*)-threonine (R = )



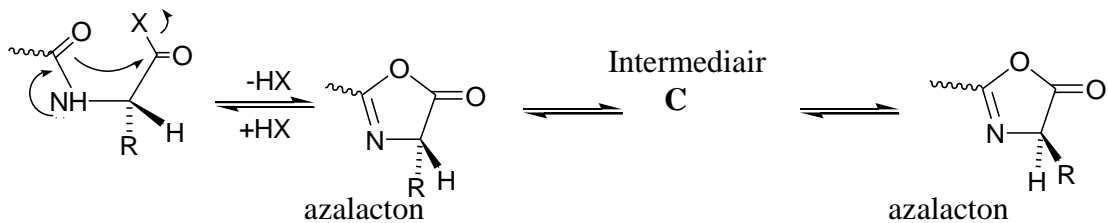
2. (1 punt) Zet een vinkje in het vak dat overeenkomt met de juiste benaming van de relatie tussen de structuren die je zojuist getekend hebt voor A en B.

	enantiomeren	diastereoïsomeren
A _{I,II}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	enantiomeren	diastereoïsomeren
B _{I,II}	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

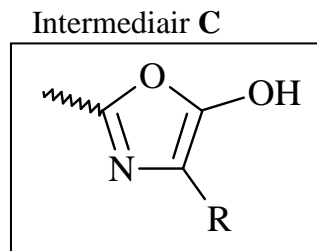
Om bij de peptidesynthese een nieuwe peptidebinding te kunnen vormen, moet de carboxylgroep geactiveerd worden, dat wil zeggen dat deze voorzien moet worden van een goed-vertrekkende groep, zodat de volgende reactie (vereenvoudigd schema) optreedt:



Bij deze activeringsstap kan een tweede racemisatie optreden; de carbonyl-zuurstof van de amidebinding is vijf atomen verwijderd van de geactiveerde carbonylgroep en kan intramoleculair reageren met deze geactiveerde carbonylgroep tot een vijfring-tussenproduct (azalacton): dit azalacton wisselt zeer vlug zijn waterstof op het asymmetrisch centrum, zoals hieronder schematisch is weergegeven:



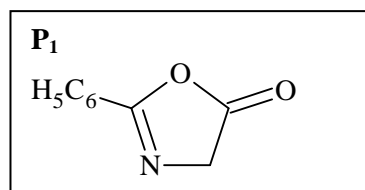
3. (1,5 punt) Geef een structuurformule voor het intermediair C dat bij de omzetting tussen de twee azalactonen gevormd wordt en zo verantwoordelijk is voor de inversie aan het asymmetrisch centrum:



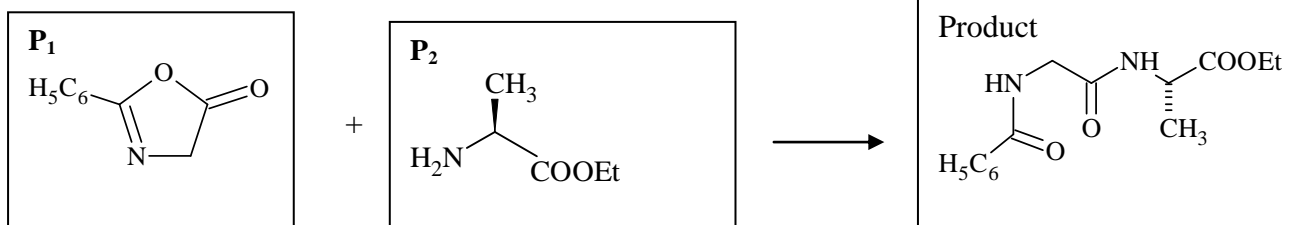
Azalactonen zijn zeer reactieve verbindingen die nog verder kunnen reageren met de aminogroep van een aminozuur. Hierdoor kan de peptidesynthese toch verder gaan tot het einde, maar met vorming van racemische of epimere mengsels.

4. Indien *N*-benzoyl glycine, $C_9H_9NO_3$, opgewarmd wordt tot $40^\circ C$ in aanwezigheid van azijnzuuranhydride wordt het omgezet in een zeer reactieve verbinding, $C_9H_7NO_2$. (P_1)

A: Geef een voorstel voor de structuur van deze verbinding. (1,5 punt)



B: Teken het/de reactieproduct(en) van de reactie van jouw verbinding P_1 met de ethylester van *S*-alanine (P_2) (de *R*-groep van het aminozuur is een methylgroep) door gebruik te maken van stereochemische formules (met volle en gearceerde bindingsnotaties) van beide reagentia en het reactieproduct. (1+ 2 punten)



Onderdeel D: Anorganische Chemie

OPGAVE 34: Aluminium

(Totaal aantal punten voor deze opgave: 17,5)

Eén van de grootste fabrieken van Griekenland bevindt zich vlak bij de oude stad Delphi. Er wordt uit het mineraal bauxiet alumina (Al_2O_3) en het metaal aluminium gemaakt. Het bauxiet is afkomstig van een mijn op de berg Parnassus.

Bauxiet is een dubbelzout van aluminiumhydroxide en aluminiumoxide. De formule ervan kan als volgt worden weergegeven: $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ met $0 < x < 1$.

De productie van aluminium verloopt in twee stappen.

Onderdeel 1. (2,5 punten)

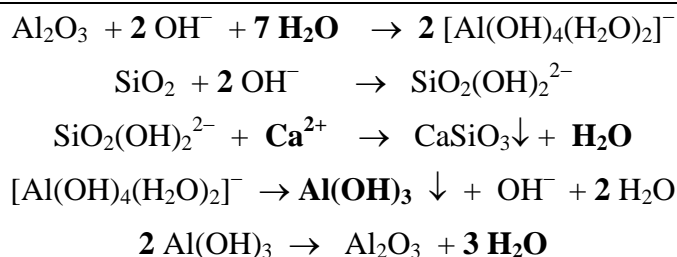
Stap 1. Bayerproces

Extractie, zuivering en dehydratatie van het bauxiet.

De samenstelling van bauxiet dat gebruikt wordt in de industrie is Al_2O_3 , 40–60%; H_2O 12–30%; SiO_2 , vrij en gebonden 1–15%; Fe_2O_3 7–30%; TiO_2 3–4%; Fluoridezouten, P_2O_5 , V_2O_5 etc 0,05–0,2%.

Het proces omvat onder andere het oplossen van bauxiet in een waterige oplossing van NaOH , gevolgd door het affiltreren van onoplosbare bestanddelen. Vervolgens wordt het aluminiumhydroxide gedeeltelijk neergeslagen en verhit tot 1200 °C.

Vul onderstaande reactievergelijkingen zonedig aan en maak ze kloppend.

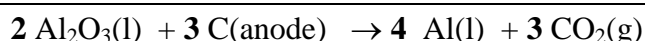


Onderdeel 2. (2 punten).

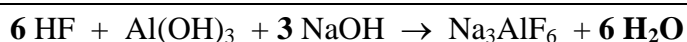
Stap 2. Het Héroult-Hall-proces.

Het verkregen aluminiumoxide wordt opgelost in gesmolten kryoliet, voornamelijk bestaand uit Na_3AlF_6 . De elektrolytoplossing bestaat uit: Na_3AlF_6 , 80–85%; CaF_2 , 5–7 %; AlF_3 , 5–7 %, Al_2O_3 , 2–8 % (dit wordt regelmatig aangevuld). De elektrolyse wordt uitgevoerd bij 940 °C, in een met koolstof bedekte stalen elektrolysecel (kathode), bij een constante druk van 1 atmosfeer. Er worden koolstofanoden gebruikt.

Maak de onderstaande reactievergelijking van de elektrolyse kloppend.



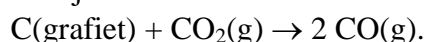
Aangezien kryoliet een tamelijk zeldzaam mineraal is, wordt het meestal gemaakt. De reactievergelijking van dit proces staat hieronder. Vul deze reactievergelijking zonedig aan en maak hem kloppend.



Onderdeel 3. (3 punten)

Tijdens de elektrolyse treden allerlei nevenreacties op, waardoor de grafiet(C)-anodes worden aangetast. Hierdoor wordt de opbrengst kleiner.

Bereken met behulp van de thermodynamische gegevens in onderstaande tabel ΔH , ΔS en ΔG bij 940 °C voor de reactie



Je mag ervan uitgaan, dat de waarden uit de tabel ook bij die temperatuur gelden.

	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	C(grafiet)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{smelt}} H$ (kJ mol ⁻¹)	11	109				

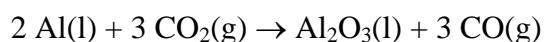
$$\Delta S = 2 \times 198 - 214 - 6 = 176 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H = 2 \times (-111) - (-394) - 0 = 172 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, T = (940 + 273) = 1213 \text{ K}, \Delta G = -41,5 \text{ kJ}$$

Onderdeel 4. (4 punten)

Bereken ΔH and ΔG voor de reactie:



Maak weer gebruik van de gegevens uit de bovenstaande tabel. De temperatuur is ook nu weer 940 °C. Voor de reactie is verder gegeven dat $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

(laat je berekening zien)

$$\Delta H = \Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) + 3 \Delta H(\text{CO}(\text{g})) - 2 \Delta H(\text{Al}(\text{l})) - 3 \Delta H(\text{CO}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) = \Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3) + \Delta_{\text{smelt}} H(\text{Al}_2\text{O}_3) = (-1676 + 109) \text{ kJ} = -1567 \text{ kJ}$$

$$\Delta H(\text{CO}) = -11 \text{ kJ}$$

$$\Delta H(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ}$$

$$\Delta H(\text{Al}(\text{l})) = 11 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \Delta H = -1567 + 3(-111) - 2 \times 11 - 3(-394) = -740 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -740 \text{ kJ} - (940 + 273) \text{ K} (-126 \text{ J K}^{-1}) = -587 \text{ kJ}$$

Onderdeel 5. (4 punten)

Zuiver aluminium is een zilverkleurig-wit metaal, met een vlakgecentreerde kubische (fcc) kristalstructuur.

Aluminium is goed oplosbaar in warm geconcentreerd zoutzuur. Hierbij ontstaat het kation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

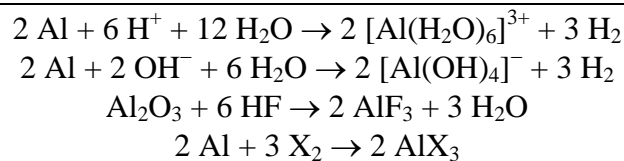
Aluminium is ook oplosbaar in sterk basische oplossingen. Hierbij ontstaat het gehydrateerde tetrahydroxyaluminaat: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$.

In beide gevallen ontstaat $\text{H}_2(\text{g})$.

AlF_3 wordt gemaakt door Al_2O_3 te behandelen met HF-gas bij 700°C .

AlX_3 wordt gemaakt door een directe exotherme reactie tussen aluminium en het gewenste halogeen X_2 .

Geef de vier kloppende reactievergelijkingen van de hierboven beschreven processen.

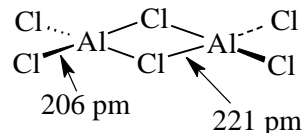
**Onderdeel 6. (1 punt)**

AlCl_3 is een kristallijne stof. Het aluminiumion heeft een zesomringing in het kristal.

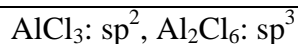
Bij het smeltpunt ($192,4^\circ\text{C}$) ontstaat een moleculair dimeer, Al_2Cl_6 , waarin het aluminium een 4-omringing heeft. In de gasfase, bij hoge temperatuur dissocieert het moleculaire dimeer (alle bindingen zijn covalent) in trigonale vlakke AlCl_3 -moleculen.

In het moleculaire dimeer Al_2Cl_6 zijn in de gasfase twee verschillende

Al–Cl-afstanden (206 pm en 221 pm) gemeten. Teken de ruimtelijke structuurformule van het dimeer en zet hierin op de juiste plaats 206 pm en 221 pm.

**Onderdeel 7. (1 punt).**

Welke hybridisatie heeft het aluminiumatoom in Al_2Cl_6 en welke in AlCl_3 ?



OPGAVE 35: Kinetiek (10 punten, 2 per deelvraag))

De reactie $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ wordt gekatalyseerd door zuur. Uit onderzoek bleek de reactie een eerste-orde-afhankelijkheid te bezitten voor H^+ . Bij een constante H^+ -concentratie werd de tijd gemeten, als functie van de beginconcentraties van de reagerende stoffen, die benodigd is om de jodiumconcentratie met $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ te verlagen.

Onderdeel 1.

Vul de lege plaatsen in de tabel in.

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ (mol L^{-1})	$[\text{I}_2]$ (mol L^{-1})	Time (min)
0,25	0,050	7,2
0,50	0,050	3,6
1,00	0,050	1,8
0,50	0,100	3,6
0,25	0,100	...7,2
1,50	...X	...1,2
...5,0	...X	0,36

Onderdeel 2.

Leid de snelheidsvergelijking voor de reactie af en bereken op basis van bovenstaande gegevens de waargenomen reactieconstante k .

$$v = k(\text{CH}_3\text{COCH}_3), k = 9,26 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

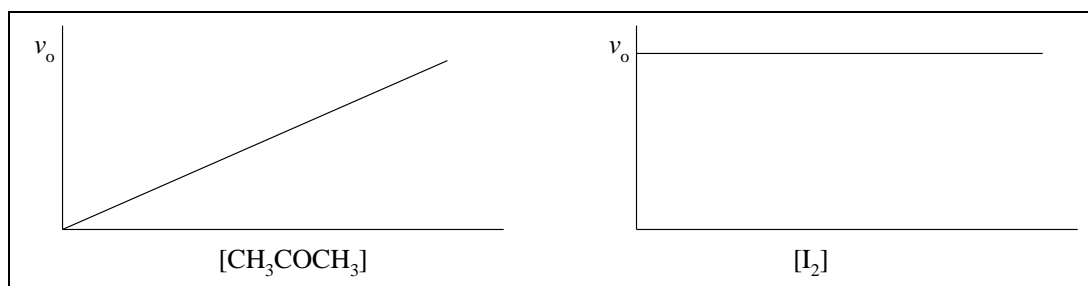
Onderdeel 3.

Bereken de tijd die nodig is om 75 % van het aanwezige CH_3COCH_3 om te zetten bij een overmaat I_2 .

$$t = 2 t_{1/2} = 2 \ln 2/k = 2 \times 0,693 / 9,26 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 14970 \text{ s} = 249,5 \text{ min} = 4,16 \text{ h}$$

Onderdeel 4.

Teken een grafiek, waarbij je laat zien hoe de reactiesnelheid afhangt van $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ en van $[\text{I}_2]$, waarbij de beginconcentraties van de andere reagentia onveranderd blijven.

**Onderdeel 5.**

Er is gegeven, dat de reactiesnelheid verdubbelt, als deze bij een temperatuur van 298 K met 10 K verhoogd wordt. Bereken nu de activeringsenergie.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \Rightarrow$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow E_a = -R\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1} \ln \frac{v_2}{v_1} \Rightarrow$$

$$E_a = -8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \left(\frac{1}{308 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}}\right)^{-1} \ln \frac{2}{1} = 52,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Fundamentele constanten

constante	symbool	waarde	eenheid
lichtsnelheid	c	299792458	m s^{-1}
Magnetische permeabiliteit van vacuüm	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} =$ $12,566370614\dots \times 10^{-7}$	N A^{-2}
Elektrische constante	ϵ_0	$1/\mu_0 c^2 =$ $8,854187817 \times 10^{-12}$	$\text{C}^2 \text{ m}^{-2} \text{ N}^{-1}$ of F m^{-1}
Constante van Planck	h	$6,62606876 \times 10^{-34}$	J s
Elementair ladingskwantum	e	$1,602176462 \times 10^{-19}$	C
Rustmassa elektron	m_e	$9,10938188 \times 10^{-31}$	kg
Rustmassa proton	m_p	$1,67262158 \times 10^{-27}$	kg
Constante van Avogadro	N_A	$6,02214199 \times 10^{23}$	mol^{-1}
Constante van Faraday	F	96485,3415	C mol^{-1}
Constante van Boltzmann	k	$1,3806503 \times 10^{-23}$	J K^{-1}
Gasconstante	R	8,314472	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Atomaire massa-eenheid	u	$1,66053873 \times 10^{-27}$	kg

Bron: *Physics Today* 55 BG6 (2002)

Enkele omrekeningsfactoren van eenheden

De eenheid 1 M wordt gebruikt als een afkorting voor 1 mol dm^{-3} .

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

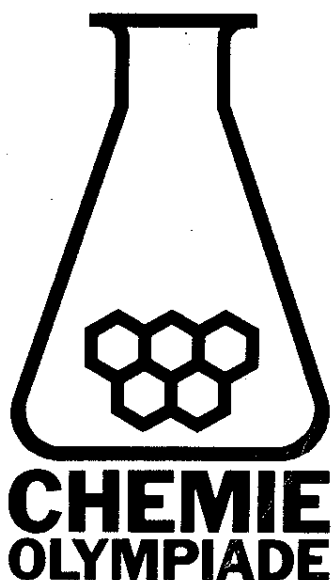
Nuttige formules

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$E_n = \frac{-Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) 2n^2 \alpha}, \quad \alpha = \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 (4\pi\epsilon_0)}{\mu e^2}$$

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

$$\text{kinetische energie} = \frac{1}{2} m v^2 \quad k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad E = m c^2$$



35^e Internationale Chemie Olympiade,
Athene, Griekenland

NL

Practicumtoets

dinsdag, 8 juli 2003

Inleidende opmerkingen

- Werk veilig en gedraag je sociaal. Houd je spullen en je werkomgeving schoon.
- Studenten die een of andere regel met betrekking tot de veiligheid en het verwijderen van afval overtreden, krijgen slechts ÉEN WAARSCHUWING van de zaalassistent. Een tweede waarschuwing zal als een grove fout beschouwd worden en de student wordt weggestuurd uit de practicumzaal en krijgt nul punten voor de practicumtoets. Als je tijdens de practicumtoets nog vragen hebt over de veiligheidsregels, aarzel dan niet de dichtstbijzijnde zaalassistent naar de richtlijnen te vragen.
- Vermeld je naam en studentcode op de juiste plaats op het eerste antwoordblad van elke opgave. Schrijf je code op alle overige bladen.
- Lees voordat je met het werk begint eerst elke practicumopdracht door en let daarbij ook op de lay-out van de antwoordbladen.
- Noteer alle resultaten en antwoorden op de verstrekte antwoordbladen in de daarvoor bestemde kaders. Wat ergens anders staat, wordt niet beoordeeld. Als je extra kladpapier of nieuwe antwoordbladen nodig hebt, vraag je dat aan de zaalassistent.
- Je kunt vragen naar extra chemicaliën, als deze op zijn, en/of glaswerk, als dat kapot is. Dat kan je per vervanging 1 punt kosten.
- Voor deze practicumtoets heb je 5 uur, inclusief het invullen van de antwoordbladen. Er komt 15 minuten voor tijd een waarschuwing vooraf. STOP onmiddellijk met werken als het stopsein wordt gegeven. Negeren van het STOPsein en vijf minuten doorwerken leidt tot schrappen van de lopende opdracht. Je krijgt dan geen punten voor deze opdracht.
- Deze toets bestaat uit 2 verschillende experimenten. Lees eerst beide onderdelen door en begin dan voor een efficiënte tijdsindeling met het organisch-chemische experiment tot het punt waar je de aanwijzing krijgt te gaan werken aan het analytische-chemische experiment. Rond daarna pas het organische experiment af.
- Als je klaar bent met de toets, stop je alle papier in de verstrekte envelop. Plak deze dicht en zet er je handtekening op. Daarna overhandig je hem aan de zaalassistent.
- Verlaat de practicumzaal pas na toestemming. Vraag een ontvangstbewijs voor de gesloten envelop, voordat je weggaat.
- Gebruik alleen pen en rekenapparaat, die je gekregen hebt.
- Deze practicumtoets bestaat uit 5 pagina's practicumopdrachten, in totaal 8 pagina's, inclusief de antwoordbladen.
- Op verzoek is een officiële Engelse versie beschikbaar.

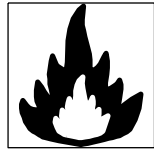
Veiligheidsregels

- Draag steeds in de labzaal een veiligheidsbril of een goedgekeurde eigen bril.
- Eten in de labzaal is ten strengste verboden.
- Gebruik bij het pipetteren steeds een pipetteerballon.
- Regels betreffende het verwijderen van afvalchemicaliën, restanten en glaswerk.
- Organische filtraten en organische wasvloeistoffen en andere resten moeten in het afvalvat of de afvalbeker.
- Gebruik de juiste afvalvaten voor chemicaliën en ander afvalmateriaal.
- Gebroken glaswerk moet in de afvalemmer.

Chemicaliën: Waarschuwingszinnen (R) en Veiligheidsaanbevelingen (S)

AcetonFormule: C_3H_6O

Molecuulmassaa: 58,08

Smtpt. $-95^\circ C$ kkpt. $56^\circ C$ Dichtheid: $0,79\text{ g/cm}^3$ 

R11: Licht ontvlambaar.

S9: Op een goed geventileerde plaats bewaren.

S16: Verwijderd houden van ontstekingsbronnen.

S23: Damp niet inademen.

S33: Maatregelen treffen tegen ontladingen van elektriciteit

R 34: Veroorzaakt brandwonden.

R-36/37/38: Irriterend voor de ogen, ademhalingswegen en de huid.

S26: Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoen en deskundig medisch advies inwinnen.

S36: Draag geschikte beschermende kleding

S45: In geval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen).

Zoutzuur

Formule: HCl

Molecuulmassaa: 36,46

Dichtheid: $1,200\text{ g cm}^{-3}$ 

S45: In geval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen).

R11: Licht ontvlambaar.

R23-25: Vergiftig bij inademing, aanraking met de huid, opname door de mond.

R39/23/24/25: Gevaar voor ernstige onherstelbare effecten bij inademing, aanraking met de huid en opname door de mond.

S7: In goed gesloten verpakking bewaren.

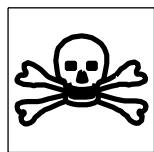
S16: Verwijderd houden van ontstekingsbronnen.

S36: Draag geschikte beschermende kleding en handschoenen.

S45: In geval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen).

MethanolFormule: CH_4O

Molecuulmassaa: 32,04

Dichtheid: $0,79\text{ g cm}^{-3}$ 

Experiment Organische Chemie**Synthese van de methylester van het dipeptide *N*-acetyl-*L*-prolinyl-*L*-fenylalanine
(Ac-*L*-pro-*L*-phe-OCH₃)**



Glaswerk en toebehoren (kop betekent staat aan de kop van de tafel)

Rondbodemkolf (50 mL)	1
Septum	1
Statief	1
Klemhouder	1
Klem	1
Polyetheenspuitje (5 mL) + naald	3
Poedertrechter (polypropeen)	1
Glastrechter	1
Scheitrechter (50 mL)	1
Erlenmeyer (50 mL)	3
Spatel	1
Pincet	1
Maatcilinder (50 mL)	1
Pasteurpipet	1
Fiepje voor de pasteurpipet	1
Weegpapier (bij de balans)	1
(Gesinterd-)glasfilter	1
Monsterpotje (blanco label)	1
Potje (groot) met schroefdop voor TLC	1
Dunne-laagplaat (3–7 cm)	1
Capillairbuisjes voor TLC (in monsterbuis)	2
Thermometer	1
Afzuigerlenmeyer (100 mL) + rubberring	1
Eppendorfbuisje (leeg)	1
Pen, potlood, liniaal	1
Bekerglas 250 mL	1


chemicaliën

dichloormethaan (kop)	30 mL
<i>N</i> -Acetyl- <i>L</i> -proline (Ac- <i>L</i> -Pro)	1,50 g (in een potje)
zoutzure methylester van <i>L</i> -fenylalanine (HCl- <i>L</i> -Phe-OMe)	2,15 g (in een potje)
isobutyl chloormethanoaat	1,5 mL
<i>N</i> -methylnorfoline (kop)	2,4 mL
methanol (kop)	
natriumwaterstofcarbonaat (NaHCO ₃) 1 % (kop)	40 mL
zoutzuur (HCl 0,2 M) (kop)	40 mL
watervrij natriumsulfaat	2 g
watten (kop)	
diethylether	30 mL, verstrekt door zaalassistent
wasfles met aceton (om te spoelen) (kop)	500 mL
TLC-eluent (chloroform-methanol-azijnzuur (kop)	verstrekt door zaalassistent
ijs/zout koudbad [–20 °C tot –15 °C]	verstrekt door zaalassistent
component B	In Eppendorf met label B


dichloormethaan

Formule Molecuulmassaa Smeltpunt Kookpunt dichtheid	CH_2Cl_2 84,93 -97 °C 40 °C $1,325 \text{ g cm}^{-3}$	R40: Onherstelbare effecten zijn niet uitgesloten S23-25: damp niet inademen; vermijd contact met huid en ogen S36/37: draag geschikte beschermende kleding en handschoenen	 
---	---	---	--

isobutylchloormethanoaat

Formule Molecuulmassaa Kookpunt dichtheid	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ 136,58 128,8 °C $1,053 \text{ g cm}^{-3}$	R10: Ontvlambaar R23: Vergiftig bij inademing. R34: Veroorzaakt brandwonden S26: Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen. S45: In geval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen). S36/37/39: draag geschikte beschermende kleding en handschoenen	
--	--	---	---

N-methylmorpholine

Formule Molecuulmassaa Smeltpunt Kookpunt dichtheid	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ 101,15 -66 °C 115-116 °C/1 bar $0,920 \text{ g cm}^{-3}$	R11: Licht ontvlambaar. R34: Veroorzaakt brandwonden R20-22: Schadelijk bij inademing, aanraking met de huid en opname door de mond S16: Verwijderd houden van ontstekingsbronnen –niet roken. S26: Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen. S45: In geval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen). S36/37/39: draag geschikte beschermende kleding en handschoenen	
---	---	---	---


Zoutzure methylester van L-fenylalanine

Formule	$C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl$
Molecuulmassaa	215,68
Smeltpunt	158–162 °C

N-acetyl-L-proline

Formule	$C_7H_{11}NO_3$
Molecuulmassaa	157,2

Diethylether (ether)

Formule	$C_4H_{10}O$	R12: Zeer licht ontvlambaar R19: Kan ontplofbare peroxiden vormen. R22: Schadelijk bij opname door de mond R66: Herhaalde blootstelling kan een droge huid of huidscheurtjes veroorzaken. R67: Dampen veroorzaken bedwelming en duizeligheid. S9: Op een goed geventileerde plaats bewaren. S16: Verwijderd houden van ontstekingsbronnen. S29: Afval niet in de gootsteen werpen. S33: Maatregelen treffen tegen ontladingen van elektriciteit	
Molecuulmassaa	74,12		
Smeltpunt	-116°C		
Kookpunt	34,6 °C		
dichtheid	0,706 g cm ⁻³		

Materialen voor algemeen gebruik

Keukenpapier

Spons

Afvalvat

Apparatuur voor algemeen gebruik

Rotatieverdamer (zuurkast)

Bovenweger (raamtafel)

UV-lamp (raamtafel)

Synthese van de methylester van het dipeptide *N*-acetyl-L-prolinyl-L-fenylalanine (Ac-L-pro-L-phe-OCH₃)

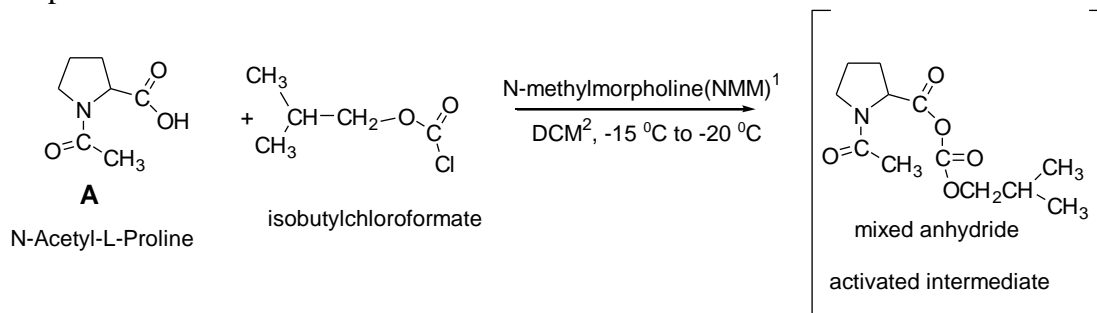
Inleiding

De synthese van peptiden gebeurt tegenwoordig via zeer verfijnde methodes. Veel van de daarbij gebruikte werkwijzen kunnen gemakkelijk aangepast worden voor gebruik op labschaal. De belangstelling voor peptiden, die altijd al heel hoog was, is met de recente ontdekking van de zogenaamde 'opiaat'peptiden en andere biologisch actieve peptiden zelfs toegenomen.

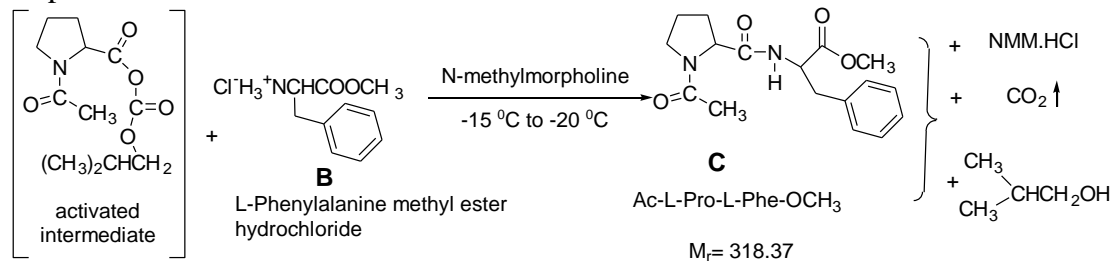
In dit experiment dat in één reactievat wordt uitgevoerd, komt de synthese van het dipeptide in de titel uit zijn bestanddelen aan bod. Deze bestanddelen zijn aminozuren, waarvan bepaalde groepen op de juiste manier beschermd zijn.

Reacties

Stap 1



Stap 2



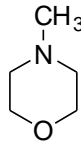
isobutylchloroformate = isobutylchloromethanoaat

mixed anhydride = gemengd anhydride

activated intermediate = geactiveerd complex

L-phenylalanine methyl ester hydrochloride = zoutzure methylester van L-fenylalanine

¹ *N*-methylmorpholine (NMM) =



² DCM = Dichloormethaan

Werkwijze**Stap 1**

Breng het verstrekte monster *N*-acetyl-*L*-proline (met label Ac-Pro; 1,50 g = 0,0095 mol) over in een 50 mL rondbodemkolf. Breng 20 mL dichloormethaan (met label DCM) in een maatcilinder. Gebruik een beetje van deze 20 mL DCM om het Ac-Pro-monsterbuisje na te spoelen en voeg de resterende DCM ook aan de rondbodemkolf toe. Sluit de kolf af met een septum, klem de kolf losjes vast in een standaard en koel deze in een ijs/zoutbad wat je kunt halen bij een zaalassistent, tot $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Koel minimaal 5 minuten.

Opgelet: Laat voor de ontluchting tot aan het eind van de reactie de naald van de spuit in het midden van het septum zitten!

Voeg met behulp van een spuitje $1,2\text{ cm}^3$ (0,0109 mol) *N*-methylmorpholine (met label NMM) toe aan de kolf. Voeg dan met behulp van een tweede spuitje langzaam $1,5\text{ cm}^3$ (0,0116 mol) isobutylchloromethanoaat (met label IBCF) aan de kolf toe. Zwenk tijdens het toevoegen het reactiemengsel zachtjes met je hand en ga nog 10 minuten door met omzwenken. De temperatuur dient tussen -20° en -15°C te blijven.

Stap 2

Verwijder het septum en voeg met behulp van de poedertrechter (polypropreen) snel alle zoutzure methylester van *L*-fenylalanine (met label $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{NPheOCH}_3$; 2,15 g, 0.0100 mol) toe. Sluit de kolf opnieuw af met het septum. Voeg onmiddellijk onder voortdurend omzwenken met behulp van de derde spuit

$1,2\text{ cm}^3$ (0,0109 mol) *N*-methylmorpholine (met label NMM) toe.

Houd de reactietemperatuur gedurende 60 minuten op $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ tot $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zwenk het reactiemengsel af en toe om.

Tip: Wij raden je sterk aan om tijdens dit wachten te beginnen met het analytisch-chemische experiment.

Haal na 60 minuten koelen op -20°C tot -15°C de 50 mL rondbodemkolf uit het ijs/zoutbad en plaats de rondbodemkolf in het 250 mL bekglas. Laat het staan tot het op kamertemperatuur is. Breng dan de inhoud van de rondbodemkolf met behulp van de glastrechter over in de 50 mL scheitrechter. Spoel de kolf na met een kleine hoeveelheid (3 – 5 mL) dichloormethaan uit het potje met label DCM.

Was de organische laag tweemaal met een portie van 20 cm^3 0,2 M zoutzuur (label aqueous HCl 0,2 M).

Opgelet!

Lees nu eerst de opmerking in de volgende alinea!

Was deze organische laag dan tweemaal met een portie van 20 cm^3 1 % NaHCO_3 -oplossing (label: aqueous NaHCO_3) en was tenslotte eenmaal met 10 cm^3 van een verzadigde natriumchlorideoplossing (label: brine).

Opmerking

Laat na elke wasronde de scheitrechter lang genoeg staan om de twee fasen volledig te laten ontmengen. De onderste laag in de scheitrechter is de organische laag (DCM) en bevat het reactieproduct. De waterlaag die telkens wordt afgetapt vang je op in een erlenmeyer die geleegd mag worden. WAARSCHUWING: Denk eraan dat gedurende het wassen met 1 % NaHCO_3 -

oplossing het vrijgekomen CO₂-gas de druk in de scheitrechter aanzienlijk verhoogt. Je moet om het gas te laten ontsnappen voor en na het schudden de scheitrechter op zijn kop houden en het kraantje openen.

Spoel, voordat je verder gaat, eerst de scheitrechter, de 50 cm³ maatcilinder en de 50 cm³ rondbodempkolf met water en droog deze dan met aceton. Vraag de zaalassistent waar je het spoelwater en de spoelaceton kunt laten.

Giet de organische laag in een schone 50 cm³ erlenmeyer. Voeg aan de erlenmeyer met de organische laag al het watervrije natriumsulfaat toe uit het buisje met label **Na₂SO₄ anhydrous**. De organische laag moet helder worden. Filtreer met behulp van een schoongemaakte en droge trechter, waarin je een plukje watten hebt gestopt. Vang het filtraat op in een schone en droge 50 cm³ rondbodempkolf. Spoel de erlenmeyer na met een kleine hoeveelheid dichloormethaan (3–5 mL). Het verwijderen van het organische oplosmiddel gebeurt onder verlaagde druk met behulp van een rotatieverdamer. Dit doet de zaalassistent. Ga daarvoor met de rondbodempkolf naar de zaalassistent. Na afloop voegt de zaalassistent 20 mL diethylether toe aan het residu in je kolf. Hierdoor kristalliseert je product.

Je krijgt nu de rondbodempkolf terug om je product verder op te werken. Schrap na 5 minuten koelen in het ijsbad met een spatel de kolfwand schoon, filtreer met behulp van glasfilter en afzuigerlenmeyer het gekristalliseerde dipeptide. Was het residu tweemaal met een portie van 5 mL diethylether.

Zuig het product op het filter nog tenminste 3 minuten af. Verzamel je product op een weegpapiertje. Weeg het af in aanwezigheid van een zaalassistent. Breng het daarna over in een monsterpotje en label dit met je studentcode. Noteer de massa van je product (**C**) op dit label en op je antwoordblad (zie volgende bladzijde).

TLC-analyse

Je hebt twee Eppendorf-buisjes, één lege en één met een kleine hoeveelheid van stof **B**. Doe een kleine hoeveelheid van stof **C** in het lege Eppendorfbuisje. Los **B** en **C** in een paar druppels methanol op. Vraag de zaalassistent om twee capillairen om daarmee een kleine hoeveelheid van deze oplossingen op het TLC-plaatje aan te brengen. Ontwikkel het TLC-plaatje door het in een oplossing van

chloroform-methanol-azijnzuur (7 : 0,2 : 0,2) als loopvloeistof (eluens) te zetten. Laat de zaalassistent de juiste hoeveelheid eluens in het potje (label: TLC) doen.

Analyseer na ontwikkelen het TLC-plaatje onder een UV-lamp. Geef op het plaatje de startlijn (opbrenglijn), het vloeistoffront en de contouren van de UV-actieve vlekken duidelijk aan.

Teken het TLC-plaatje over in het kader op het antwoordblad. Bepaal de R_f -waarden.

Stop het TLC-plaatje in een klein plastic zakje met afsluitstrip en stop het in de envelop die je van de zaalassistent krijgt. Schrijf op de envelop je studentcode.

Het examencomité controleert de kwaliteit van de methylester van *N*-acetyl-L-prolinyl-L-fenylalanine die je ingeleverd hebt door de optische draaiing te meten (en dus de specifieke rotatie $[\alpha]_D^{25}$) met behulp van een nauwkeurige polarimeter.

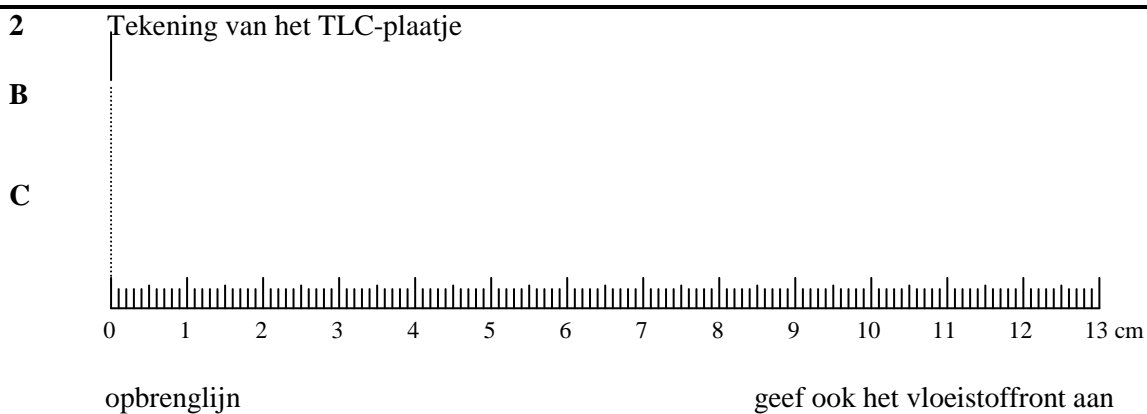
Antwoordblad 1**Synthese van de methyl ester van *N*-Acetyl-L-prolinyl-L-fenylalanine
(Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃)**

kader	1	2	3	4	5	6	7
punten	10	3	2	2	2	10	2

1 Massa of Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃ obtained (product C): g

Bereken de procentuele opbrengst van Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃ C:

$$\text{Opbrengst \%} = \frac{m_C}{M_C} \times \frac{M_A}{1,50 \text{ g}} \times 100 =$$



3 R_f waarde van de zoutzure ester van L-fenylalanine (stof B)

4 R_f waarde van Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃ (product C)

Antwoordblad 2

5 Conclusies uit de TLC analyse:

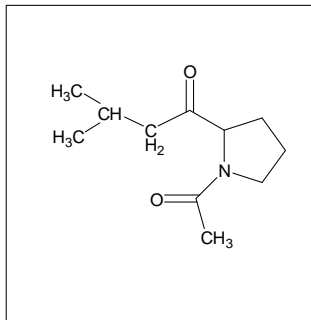
Verbinding C:

- Is zuiver
- Bevat een beetje B
- Bevat een aantal verontreinigingen
- Geen conclusie

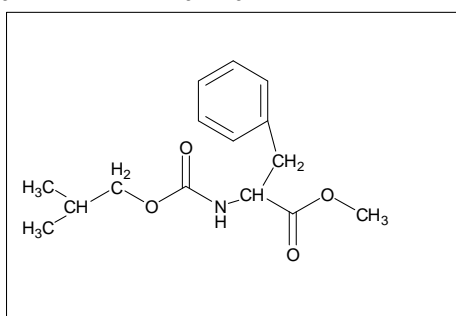
6 Specifieke rotatie van het dipeptide Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃ C (wordt na afloop gemeten door het examen comité)

$$[\alpha]_D^T =$$

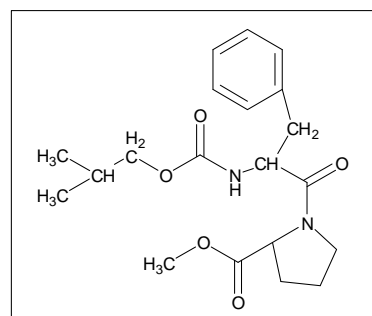
7 Bij de reactie tussen de methylester van fenylalanine B en het geactiveerde gemengd anhydride intermediair (stap 2) gaat vorming van het gewenste dipeptideproduct C gewoonlijk vergezeld van een nevenproduct waarvan de juiste structuur één van de drie structuren I, II, III hieronder is. Omcirkel het Romeinse cijfer dat hoort bij de juiste structuur.



I



II



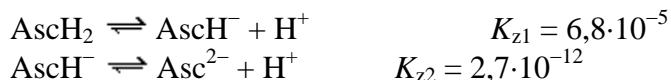
III

Experiment Analytische Chemie

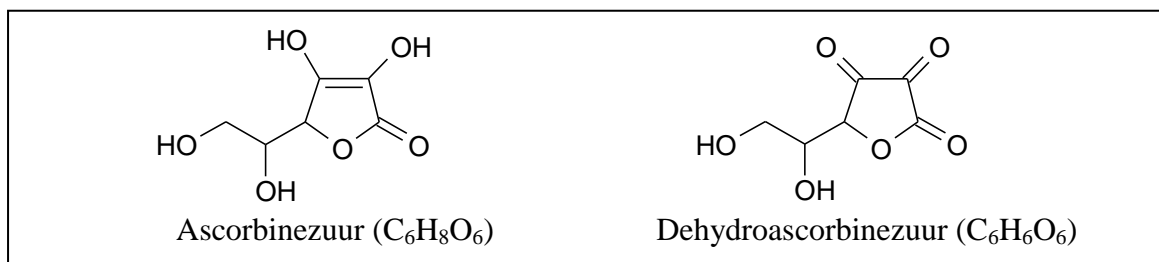
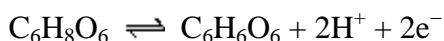
TITRATIE VAN ASCORBINEZUUR MET EEN KALIUMJODAATOPLOSSING

Inleiding

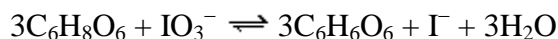
Ascorbinezuur (vitamine C, $C_6H_8O_6$, hier verder aangeduid als $AscH_2$) is een zwak zuur. Het dissocieert in twee stappen:



Ascorbinezuur wordt gemakkelijk geoxideerd tot **dehydroascorbinezuur**. Hierbij treedt de volgende halfreactie op:



Een stof die vaak gebruikt wordt voor de redox titratie van ascorbinezuur is kaliumjodaat, KIO_3 . Als de titratie wordt uitgevoerd in 1 M HCl-oplossing, dan treedt de volgende reactie op:



Het eindpunt van de reactie wordt zichtbaar, doordat de overmaat kaliumjodaat, als het ascorbinezuur op is, reageert met de jodideionen in de oplossing. Hierbij ontstaat I_2 , dat met het aanwezige stijfzelsel de oplossing blauw kleurt. De reactie die optreedt is als volgt:



Beschrijving van de methode

Ascorbinezuur wordt getitreerd met een oplossing van kaliumjodaat met bekende molariteit. De titratie wordt uitgevoerd in 1 M HCl, waar stijfzelseloplossing aan is toegevoegd als indicator.

Gebruikte oplossingen

- oplossing van kaliumjodaat met bekende molariteit.

Noteer hieronder de molariteit van het kaliumjodaat:

Molariteit van KIO_3 = M

- oplossing van 2 M HCl
- stijfzelseloplossing

Chemicaliën: Waarschuwingzinnen(R) en veiligheidsaanbevelingen(S)**Kaliumjodaat**

Formule	KIO ₃
Molecuulmassa	214,00
Smeltpunt	560 °C
Dichtheid	3,930 g/cm ³
R8	Bevordert de ontbranding van brandbare stoffen.
R36/38	Irriterend voor de huid en ogen.
R42/43	Kan overgevoeligheid veroorzaken bij inademen of contact met de huid.
R61	Kan het ongeboren kind schaden.
S17	Verwijderd houden van brandbare stoffen.
S22	Stof niet inademen.
S45	Ingeval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen)
S36/37/39	Draag geschikte beschermende kleding, geschikte handschoenen en een bescherming voor de ogen/ voor het gezicht.

Ascorbinezuur

Formule	C ₆ H ₈ O ₆
Molecuulmassa	176,13
Smeltpunt	193 °C (ontleedt)

Benodigd glaswerk

1. Een 50 mL buret
2. Een buretstandaard
3. Een buretklem
4. Een maatkolf van 250 mL (krijg je van assistent)
5. Drie erlenmeyers van 250 mL
6. Een maatcilinder (25 of 50 mL)
7. Een druppelfles (stijfse oplossing)
8. Spuitfles (500 mL, polyetheen) met demiwater
9. Een 25,00 mL pipet
10. Een pipetteerballon

Werkwijze**Vullen van de buret.**

Spoel de buret drie maal met demiwater. Spoel daarna tweemaal voor met de kaliumjodaatoplossing. Vul de buret. Noteer het beginvolume (V_{begin}) van de buret op het antwoordblad.

Titratie van de ascorbinezuuroplossing

Vraag aan de assistent de onbekende oplossing ('may I have the unknown please'). Je krijgt een oplossing in een 250 mL maatkolf. Noteer het nummer van de verkregen oplossing op je antwoordblad. Vul de maatkolf met demiwater aan tot de maatstreep en zwenk de maatkolf een aantal keren om. Pipetteer 25,00 mL van deze oplossing in een erlenmeyer van 250 mL. Meet in de maatcilinder 25 mL 2 M HCl af en voeg dit toe aan de oplossing in de erlenmeyer. Voeg

ongeveer 40 druppels stijfseeloplossing toe. Meng goed. Titreer met de kaliumjodaatoplossing tot een blijvende blauwe kleur. Noteer het eindvolume (V_{eind}) op je antwoordblad onder titratie 1. Herhaal de titratie zo vaak als nodig. Noteer elke keer de volumes op je antwoordblad. Bereken de concentratie van het ascorbinezuur (in mg $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/\text{mL}$). Vul de buret voor elke titratie bij.

Naam student:

Code student: NL

Resultaten (8 punten)**Antwoordblad 3**

Nummer van de verkregen oplossing:

Titratie No	V_{begin} mL	V_{eind} mL	V mL
Titratie 1			
Titratie 2			
Titratie 3			
Titratie ...			
Titratie ...			
Titratie ...			
Titratie ...			
Titratie ...			
Titratie ...			
Volume gebruikt voor de berekening:			

mg $C_6H_8O_6$ / mL	
---------------------	--

Vragen

(2 punten)

1. Als de titratie van ascorbinezuur wordt uitgevoerd in 5 M HCl, treedt een andere reactie op:



Neem de bovenstaande reactievergelijking over en maak deze kloppend.

2. V_1 is de hoeveelheid KIO_3 , die gebruikt wordt bij de titratie van 25,00 mL ascorbinezuuroplossing in 1 M HCl. V_2 is de hoeveelheid KIO_3 gebruikt voor titratie van eenzelfde hoeveelheid ascorbinezuuroplossing maar in 5 M HCl.

Tussen V_1 en V_2 bestaat de volgende verhouding (omcirkel het juiste antwoord).

- a. $V_2 = (3/2) V_1$
- b. $V_2 = (2/3) V_1$
- c. $V_2 = V_1$
- d. geen van bovenstaande

Practicumtoets scoringsvoorschrift (beknopt)

Organisch chemisch experiment: Synthese van de methylester van *N*-acetyl-*L*-prolinyl-*L*-fenylalanine (Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃)

1. 10 punten
(opbrengst% -15%) × 0,2 punten, voor opbrengst% < 65%,
10 punten voor 65% < opbrengst% <70%
9 punten voor opbrengst% >70%
minus 1 punt voor foutieve berekening van opbrengst%
2. 3 punten
3. 2 punten
4. 2 punten
5. 2 punten
6. 10 punten
([α]^T -35) punten
7. 2 punten

Totaal: 31 punten

Analytisch chemisch experiment: Titratie van ascorbinezuur met kaliumjodaat

Resultaten: 8 punten

8 - 3,2 × (|*E*%| - 0,5%) punten voor |*E*%| > 0,5%, waarin *E*% de analysefout is.

8 punten voor |*E*%| < 0,5%

minus 1 punt voor fout in berekening concentratie > 2%

Vraag 1. 1 punt

Vraag 2. 1 punt

Totaal: 10 punten

Totaal voor de practicumtoets: 41 punten