



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Naam:

Code:

Instructies

- Schrijf je naam en code op elke bladzijde.
- Deze toets bestaat uit **8** opgaven en beslaat **49** bladzijden inclusief voorblad.
- Je hebt 5 uur de tijd om de opgaven te maken. Je mag pas beginnen wanneer het **START**signaal is gegeven.
- Gebruik alleen de verstrekte pen en rekenmachine.
- Alle resultaten moeten worden geschreven binnen de daarvoor bestemde kaders. Alles wat daarbuiten wordt geschreven wordt niet beoordeeld en je krijgt er ook geen punten voor. Gebruik de achterkant van de bladen als je eventueel kladpapier nodig hebt.
- Schrijf, als dat nodig is, de relevante berekeningen ook in daarvoor bestemde kaders. Je krijgt alleen het volledig aantal punten voor een juist antwoord wanneer ook de uitwerking is gegeven.
- Als je de toets af hebt, doe dan je papieren in de envelop die je is verstrekt. Plak die envelop niet dicht.
- Je moet **stoppen** als het **STOP**signaal is gegeven.
- Je mag je plaats pas verlaten wanneer je daarvoor toestemming hebt gekregen van de surveillanten.
- Een officiële Engelstalige versie is, alleen ter verduidelijking, bij de surveillant(e) op verzoek ter inzage te krijgen.

Naam:

Code:

Fysische constanten, formules en vergelijkingen

Constante van Avogadro, $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante van Boltzmann, $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Universele gas constante, $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Lichtsnelheid, $c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Constante van Planck, $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Massa van het elektron, $m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Standaarddruk, $p_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmosferische druk, $p_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Nulpunt van de celsiusschaal, $273,15 \text{ K}$

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

1 picometer (pm) = 10^{-12} m

Cirkelvergelijking, $x^2 + y^2 = r^2$

Oppervlakte van een cirkel, πr^2

Omtrek van een cirkel, $2\pi r$

Volume van een bol, $4\pi r^3/3$

Oppervlakte van een bol, $4\pi r^2$

Diffractiewet van Bragg, $\sin \theta = n\lambda/2d$

Naam:

Code:

1																	2			
1 1,00794 H 0,28																	2 4,00260 He 1,40			
2	3 6,941 Li	4 9,01218 Be											5 10,811 B 0,89	6 12,011 C 0,77	7 14,0067 N 0,70	8 15,9994 O 0,66	9 18,9984 F 0,64	10 20,1797 Ne 1,50		
3	11 22,9898 Na	12 24,3050 Mg											13 26,9815 Al	14 28,0855 Si 1,17	15 30,9738 P 1,10	16 32,066 S 1,04	17 35,4527 Cl 0,99	18 39,948 Ar 1,80		
4	19 39,0983 K	20 40,078 Ca	21 44,9559 Sc	22 47,867 Ti 1,46	23 50,9415 V 1,33	24 51,9961 Cr 1,25	25 54,9381 Mn 1,37	26 55,845 Fe 1,24	27 58,9332 Co 1,25	28 58,6934 Ni 1,24	29 63,546 Cu 1,28	30 65,39 Zn 1,33	31 69,723 Ga 1,35	32 72,61 Ge 1,22	33 74,9216 As 1,20	34 78,96 Se 1,18	35 79,904 Br 1,14	36 83,80 Kr 1,90		
5	37 85,4678 Rb	38 87,62 Sr	39 88,9059 Y	40 91,224 Zr 1,60	41 92,9064 Nb 1,43	42 95,94 Mo 1,37	43 (97,905) Tc 1,36	44 101,07 Ru 1,34	45 102,906 Rh 1,34	46 106,42 Pd 1,37	47 107,868 Ag 1,44	48 112,41 Cd 1,49	49 114,818 In 1,67	50 118,710 Sn 1,40	51 121,760 Sb 1,45	52 127,60 Te 1,37	53 126,904 I 1,33	54 131,29 Xe 2,10		
6	55 132,905 Cs	56 137,327 Ba	57-71 La-Lu	72 178,49 Hf 1,59	73 180,948 Ta 1,43	74 183,84 W 1,37	75 186,207 Re 1,37	76 190,23 Os 1,35	77 192,217 Ir 1,36	78 195,08 Pt 1,38	79 196,967 Au 1,44	80 200,59 Hg 1,50	81 204,383 Tl 1,70	82 207,2 Pb 1,76	83 208,980 Bi 1,55	84 (208,98) Po 1,67	85 (209,99) At	86 (222,02) Rn 2,20		
7	87 (223,02) Fr	88 (226,03) Ra 2,25	89-103 Ac-Lr	104 (261,11) Rf	105 (262,11) Db	106 (263,12) Sg	107 (262,12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Fl	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo		

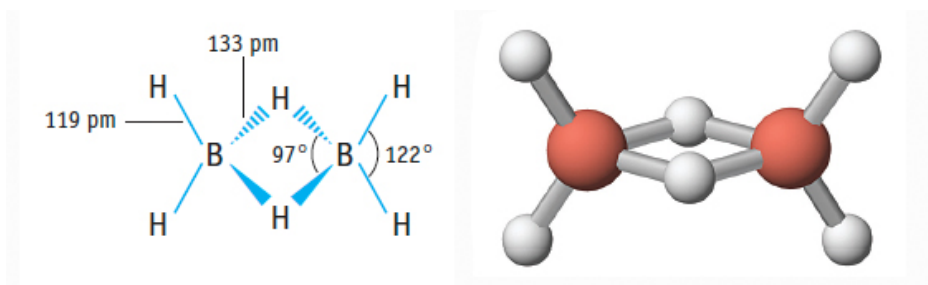
Opgave 1

7,5% van het totaal

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Opgave 1	
4	2	2	2	10	20	7,5%

a. Boorhydriden en andere boorverbindingen

De chemie van boorhydriden werd voor het eerst ontwikkeld door Alfred Stock (1876 - 1946). Tot op heden werden meer dan 20 neutrale (ongeladen) moleculaire boorhydriden met de algemene formule B_xH_y gekarakteriseerd. Het meest eenvoudige boorhydride is B_2H_6 , diboraan



- i. Geef de **molecuulformule** van twee andere stoffen, **A** en **B**, die behoren tot de boorhydriden. Maak hiervoor gebruik van onderstaande gegevens.

Verbinding	Aggregatietoestand (fase) (25 °C, 1 bar)	Massapercentage boor	Molaire massa ($g\ mol^{-1}$)
A	Vloeibaar	83,1	65,1
B	Vast	88,5	122,2

Molecuulformule:

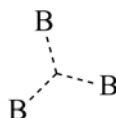
A = _____

B = _____

Naam:

Code:

- ii. William Lipscomb ontving in 1976 de Nobelprijs Chemie voor “de opheldering van de structuur van boorhydriden en de covalente bindingen aanwezig in boorhydriden”. Lipscomb toonde aan dat *in alle boorhydriden elk booratoom aan tenminste één waterstofatoom is gebonden via een normale “twee elektron binding” (B–H)*. Bijkomende bindingen van verschillende types zijn echter mogelijk. Hij ontwikkelde een schema dat de structuur van een boorhydride beschrijft via het toekennen van een styx getal waarbij:
- s = het aantal B–H–B bruggen in het molecuul (het boorhydride)
 t = het aantal B atomen dat gebonden is aan drie andere B atomen in het molecuul



y = het aantal B–B bindingen in het molecuul

x = het aantal BH₂ groepen in het molecuul

Het styx getal voor B₂H₆ is 2002.

Geef een mogelijke **structuurformule** van tetraboraan, B₄H₁₀, met styx getal 4012.

Structuurformule:

Naam:

Code:

- iii. Een interessante boorverbinding bestaat uit boor, koolstof, chloor en zuurstof: B_4CCl_6O . Spectraalanalyse toont aan dat het molecuul twee soorten booratomen bevat: de ene soort bezit een tetraëdrische geometrie, de andere een trigonale (driehoekige) vlakke (planaire) geometrie. De verhouding tussen deze twee soorten B atomen in dit molecuul is 1 : 3. Het spectrum wijst eveneens op de aanwezigheid van een drievoudige $C \equiv O$ binding in het molecuul.

Geef een mogelijke **structuurformule** van B_4CCl_6O .

Structuurformule:

Naam:

Code:

b. Thermochemie van boorverbindingen

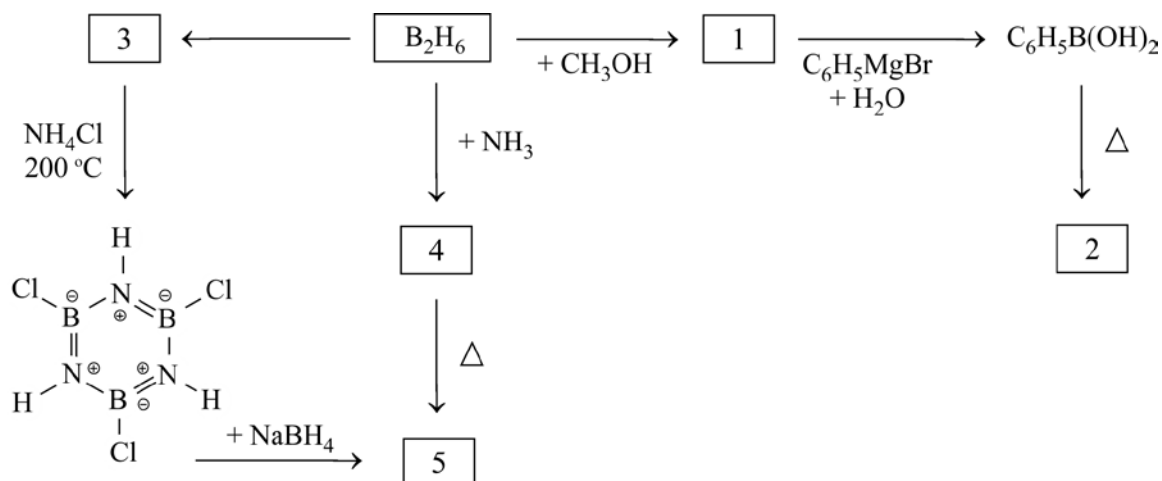
Bereken de **bindingsdissociatie-enthalpie** van de enkelvoudige B – B binding in B_2Cl_4 . Gebruik hiervoor onderstaande gegevens.

Binding	Bindingsdissociatie-enthalpie (kJ mol^{-1})
B – Cl	443
Cl – Cl	242
Verbinding	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol^{-1})
$BCl_3(g)$	– 403
$B_2Cl_4(g)$	– 489

Berekeningen:

c. **Chemie van diboraan**

Geef de **structuurformules** van de verbindingen 1 tot en met 5 uit onderstaand schema. Elke genummerde verbinding bevat het element boor.



OPMERKINGEN:

- Het kookpunt van verbinding 5 bedraagt $55\text{ }^\circ\text{C}$.
- Bij alle reacties is er een overmaat aan reagentia.
- De vriespuntverlaging voor $0,312\text{ g}$ van verbinding 2 in $25,0\text{ g}$ benzeen bedraagt $0,205\text{ }^\circ\text{C}$. De vriespuntverlagingsconstante (molaire vriespuntsdaling) van benzeen is $5,12\text{ }^\circ\text{C molal}^{-1}$ ($^\circ\text{C kg mol}^{-1}$; de molaliteit is het aantal mol opgeloste stof per kg oplosmiddel).

Naam:

Code:

Nummer	Structuurformule van de verbinding
1	
2	
3	
4	
5	

Opgave 2

7,8% van het totaal

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Opgave 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

a. Platina(II)verbindingen, isomeren en het *trans*-effect

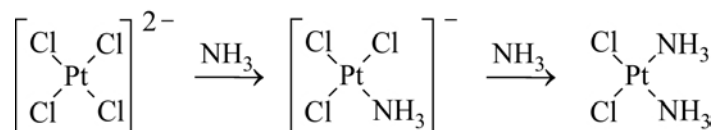
Platina en andere metalen uit groep 10 vormen vlakke vierkante complexen. Het mechanisme van reacties met dergelijke complexen werd uitvoerig bestudeerd. Het is bijvoorbeeld bekend dat substitutiereacties met deze complexen verlopen met behoud van de stereochemie (ruimtelijke structuur).



Het is eveneens bekend dat de snelheid waarmee ligand X door ligand Y wordt vervangen, afhangt van de aard van het ligand dat tegenover (*trans*) ligand X aanwezig is. In bovenstaand voorbeeld is dit ligand T. Dit wordt het ***trans-effect*** genoemd. Wanneer T één van onderstaande moleculen of ionen is, neemt het snelheidsverlagend effect van substitutie aan de *trans* positie van links naar rechts af.



De bereidingen van *cis*- en *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ berusten op het *trans*-effect. Voor de bereiding van het *cis*-isomeer – een stof die in de kankerbestrijding wordt gebruikt en bekend is onder de naam cisplatina – wordt de reactie tussen K₂PtCl₄ en ammoniak uitgevoerd.



Naam:

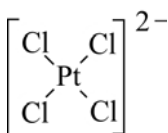
Code:

- i. Geef de **structuurformules** van alle mogelijke stereo-isomeren met de formule $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (waar py = pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). De platina(II)verbindingen bezitten een vierkant planaire structuur.

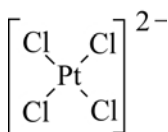
Structuurformules:

- ii. Geef **reactieschema's** met inbegrip van één of meerdere intermediären die de bereiding in waterige oplossing weergeven van elk van de stereo-isomeren van $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$. Maak hierbij gebruik van de reagentia PtCl_4^{2-} , NH_3 , en NO_2^- . De reacties zijn kinetisch gecontroleerd door het *trans*-effect.

cis-isomeer:

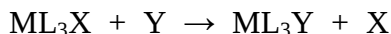


trans-isomeer:



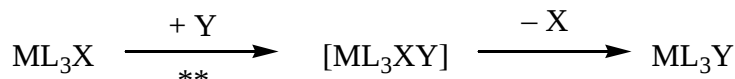
b. Kinetiekstudies van substitutiereacties met vierkant vlakke (planaire) complexen

De substitutie van ligand X door ligand Y in vierkant vlakke (planaire) complexen



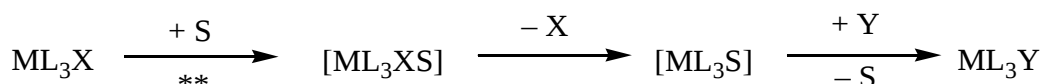
kan ofwel op één manier ofwel op twee manieren tegelijk gebeuren:

- *Directe substitutie*: Het ligand Y valt het centrale metaalatom aan met vorming van een 5-waardig coördinatiecomplex. Dit complex elimineert zeer snel ligand X en vormt het product ML_3Y



** = snelheidsbepalende stap, reactiesnelheidsconstante = k_Y

- *Substitutie met behulp van het oplosmiddel (solvent)*: Een molecuul van het oplosmiddel S valt het centrale metaalatom aan en vormt ML_3XS . Dit complex elimineert ligand X en vormt ML_3S . Daarna vervangt ligand Y zeer snel S en vormt ML_3Y .



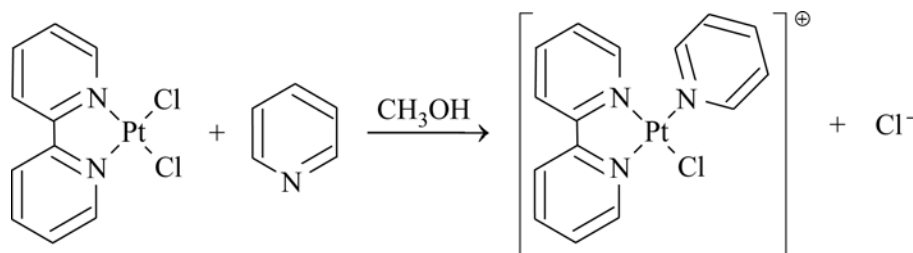
** = snelheidsbepalende stap, reactiesnelheidsconstante = k_S

De algemene reactiesnelheidsvergelijking voor dergelijke substitutiereacties is

$$\text{reactiesnelheid} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Wanneer $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, dan is de reactiesnelheid = $k_{\text{exp}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

De waarden van k_Y en k_S hangen af van de beginstoffen en van het oplosmiddel. Een voorbeeld is de substitutie van het Cl^- ligand in een vierkant planair platina(II)complex, ML_2X_2 , door pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (Het bovenstaande schema voor ML_3X is van toepassing op ML_2X_2 .)



Naam:

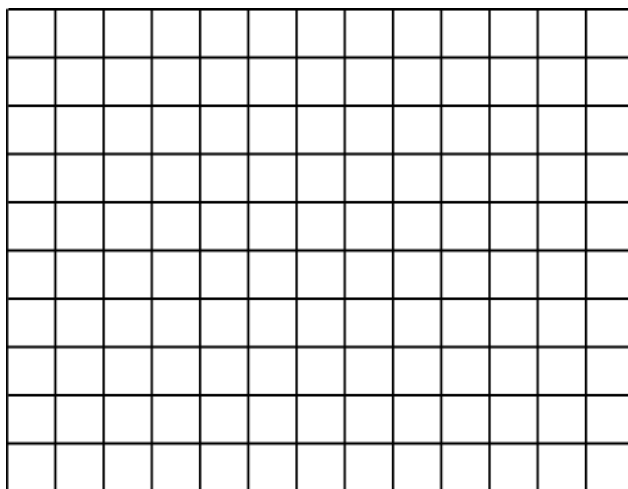
Code:

Onderstaande tabel bevat data voor de reactie bij 25 °C in methanol waarbij [pyridine] >> de concentratie van het platinacomplex.

Concentratie van pyridine (mol L ⁻¹)	k_{exp} (s ⁻¹)
0,122	$7,20 \cdot 10^{-4}$
0,061	$3,45 \cdot 10^{-4}$
0,030	$1,75 \cdot 10^{-4}$

i. **Bereken** de waarden van k_S en k_Y . Geef de juiste eenheid voor elke reactiesnelheidsconstante.

Je kan – indien gewenst – gebruikmaken van het ruitjespatroon voor het maken van een grafiek.



Berekeningen:

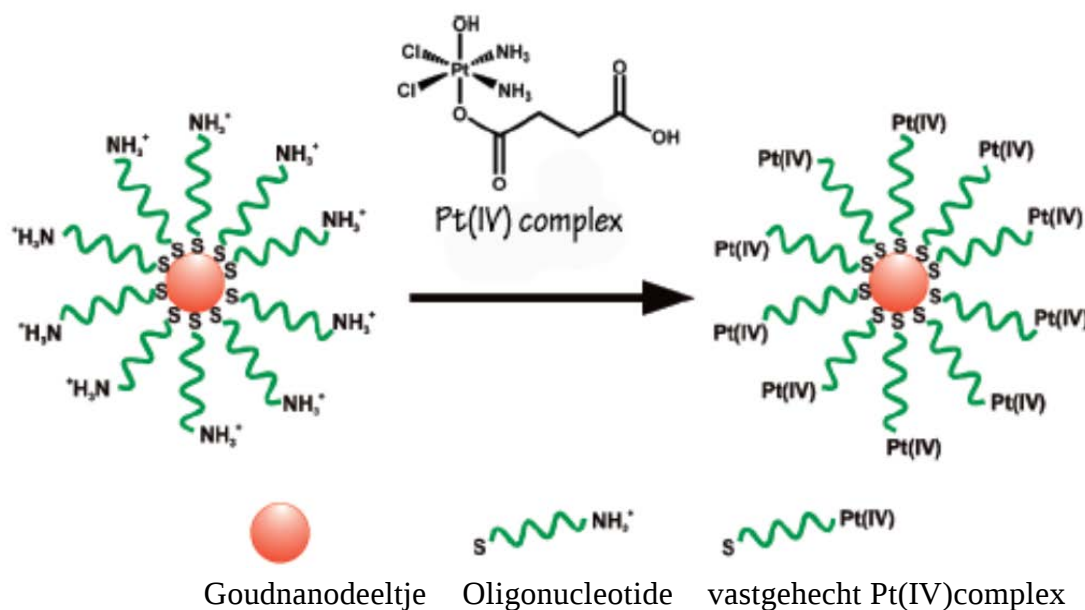
- ii. Stel dat $[\text{pyridine}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Welke van onderstaande beweringen is correct?

Vink de correcte bewering **aan**.

☐	Het grootste gedeelte van het pyridine-product wordt gevormd door de reactieweg waarbij het oplosmiddel betrokken is (k_s).
☐	Het grootste gedeelte van het pyridine-product wordt gevormd door een directe substitutie (k_Y).
☐	Beide reactiewegen leveren vergelijkbare hoeveelheden van het pyridine-product op.
☐	Er kunnen geen conclusies getrokken worden omtrent de vorming van relatieve hoeveelheden van het pyridine-product via beide reactiewegen.

c. Een chemotherapeutische stof

In een poging om cisplatina doeltreffender te maken in de bestrijding van kankercellen hechte de groep van Professor Lippard van MIT een platina(IV)complex vast aan oligonucleotiden die op hun beurt gebonden zijn aan goudnanodeeltjes.



Bij de experimenten werden goudnanodeeltjes gebruikt met een diameter van 13 nm. Aan elk goudnanodeeltje werden 90 oligonucleotidegroepen gebonden. Van deze oligonucleotidegroepen was 98% gebonden aan een Pt(IV)complex.

Neem aan dat het reactievat, dat wordt gebruikt voor de behandeling van cellen met een Pt(IV) nanodeeltje als reagens, een volume heeft van 1,0 mL en dat de oplossing een Pt-concentratie heeft van $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Bereken de massa goud en de **massa platina** die bij dit experiment werden gebruikt.

Dichtheid van goud = $19,3 \text{ g cm}^{-3}$

Naam:

Code:

Berekeningen:

Massa platina:

Berekeningen:

Massa goud:

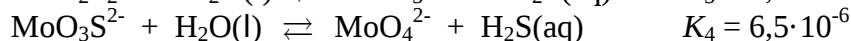
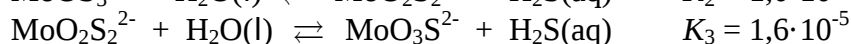
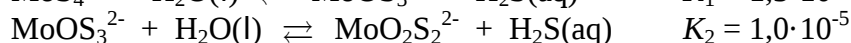
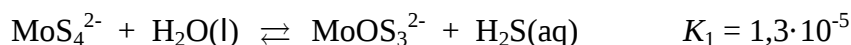
Opgave 3

7,5 % van het totaal

a	b	c-i	c-ii	Opgave 3	7,5%
4	12	6	12	34	

Thiomolybdaationen kun je afgeleid denken van molybdaationen, MoO_4^{2-} , door daarin zuurstofatomen te vervangen door zwavelatomen. Thiomolybdaationen kun je bijvoorbeeld aantreffen in het diepe water van de Zwarte Zee, waar biologische reductie van sulfaat plaatsvindt onder vorming van H_2S . De omzetting van molybdaat tot thiomolybdaat leidt tot een snelle afname van de hoeveelheid opgelost Mo in het zeewater, zodat het Mo gehalte in de oceanen uitgeput raakt. Molybdeen is een sporenelement dat van essentieel belang is voor levende organismen.

De volgende evenwichten controleren de relatieve concentraties van molybdaat en thiomolybdaat in verdunde waterige oplossingen:



- a. In een bepaalde oplossing is $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ en $[\text{H}_2\text{S}(\text{aq})] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; er is evenwicht. **Bereken** de $[\text{MoS}_4^{2-}]$.

Berekeningen:

Oplossingen die $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} en MoS_4^{2-} bevatten, vertonen absorptiepieken in het golflengtegebied bij 395 en 468 nm van het zichtbare licht. De absorptie door de andere ionsoorten evenals door H_2S is te verwaarlozen. De molaire extinctiecoëfficiënten (ϵ) bij deze twee golflengtes staan in onderstaande tabel:

	ϵ_{max} bij 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ_{max} bij 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

- b. Een oplossing waarin geen evenwicht heerst, bevat MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} en $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$. Er zijn geen andere Mo bevattende deeltjes aanwezig. De totale concentratie van Mo bevattende deeltjes is $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. De extinctie van de oplossing bij 468 nm is 0,365 en bij 395 nm 0,213. Er is een cuvet gebruikt met een weglengte van 10,0 cm. **Bereken** de concentraties van alle drie Mo bevattende ionsoorten in dit mengsel.

Berekeningen:

$[\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}]$: _____

$[\text{MoOS}_3^{2-}]$: _____

$[\text{MoS}_4^{2-}]$: _____

Naam:

Code:

- c. In een afgesloten oplossing waarin aanvankelijk de $[\text{MoS}_4^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ treedt hydrolyse op. Het ontstane H_2S hoopt zich op tot evenwicht is bereikt. Bereken de eindconcentraties van $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ en alle vijf Mo bevattende ionsoorten (dat zijn: MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} en MoS_4^{2-}). Ga ervan uit dat H_2S niet ioniseert tot HS^- . *(Eenderde van het totale aantal punten voor deze vraag krijg je voor het opschrijven van de zes onafhankelijke vergelijkingen die het probleem omvatten en tweederde van het aantal punten verdien je voor het berekenen van de juiste concentraties.)*
- i. **Schrijf** de zes onafhankelijke vergelijkingen op die het systeem bepalen.

Naam:

Code:

- ii. **Bereken** de zes concentraties, gebruikmakend van redelijke benaderingen. Geef de uitkomsten in twee significante cijfers.

Berekeningen:

H_2S _____

MoO_4^{2-} _____

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____

MoOS_3^{2-} _____

MoS_4^{2-} _____

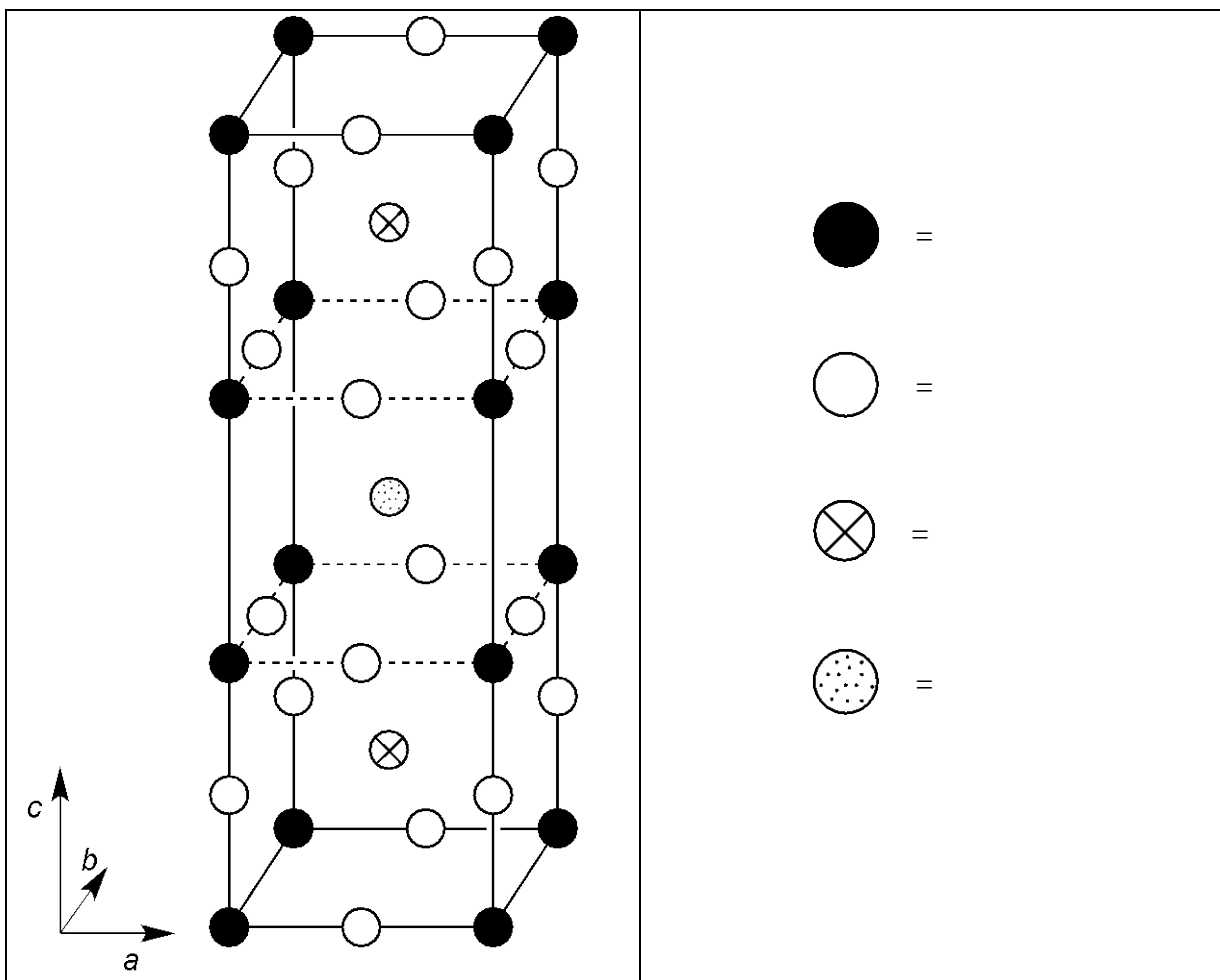
Opgave 4

8,4% van het totaal

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Opgave 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	8,4%

In de jaren tachtig van de vorige eeuw is een groep keramische verbindingen ontdekt die supergeleiding vertoonden bij de ongewoon hoge temperatuur van 90 K. Eén van die materialen is een verbinding van yttrium, barium, koper en zuurstof. Het wordt vaak 'YBCO' genoemd. De basisformule is $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, maar het zuurstofgehalte kan variëren. De eigenlijke formule wordt weergegeven met $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}$, waarbij $0 < \delta < 0,5$.

- a. Hieronder is de eenheidscel weergegeven van de ideale structuur van YBCO. Geef voor elke bol **aan** welk element die bol in de structuur voorstelt.



Naam:

Code:

De werkelijke structuur is eigenlijk orthorhombisch ($a \neq b \neq c$), maar bij benadering tetragonaal, met $a \approx b \approx (c/3)$.

- b.** Een monster YBCO, met $\delta = 0,25$ werd onderworpen aan röntgendiffractie, waarbij Cu $K\alpha$ straling werd gebruikt met $\lambda = 154,2$ pm. De diffractiepiek die bij de kleinste diffractiehoek hoort, werd waargenomen bij $2\theta = 7,450^\circ$. **Bereken** de waarden van a en c , als je aanneemt dat $a = b = (c/3)$.

Berekeningen:

$a =$

$c =$

- c.** **Bereken** de dichtheid van dit monster YBCO (met $\delta = 0,25$) in g cm^{-3} . Als je er in vraag **b.** niet in bent geslaagd waarden voor a en c te berekenen, gebruik dan $a = 500$ pm en $c = 1500$ pm.

Berekeningen:

dichtheid =

- d.** Als YBCO wordt opgelost in 1,0 M zoutzuur, treedt gasontwikkeling op. Met behulp van gaschromatografie werd aangetoond dat dit gas O_2 is. Als de oplossing gedurende 10 minuten wordt gekookt, om de opgeloste gassen te verwijderen, en daarna overmaat KI oplossing wordt toegevoegd, treedt een reactie op waarbij de oplossing geelbruin kleurt. Deze oplossing kan worden getitreerd met een thiosulfaatoplossing met stijfsel (zetmeel) als indicator.

Als YBCO, onder een Ar atmosfeer, meteen wordt toegevoegd aan een oplossing die 1,0 M is in zowel HCl als KI, wordt de oplossing ook geelbruin, maar treedt geen gasontwikkeling op.

- i.** Geef een kloppende vergelijking in ionen voor de reactie die optreedt als vast $YBa_2Cu_3O_{(7-\delta)}$ oplost in het zoutzuur, waarbij onder andere O_2 ontstaat.

- ii.** Geef een kloppende vergelijking in ionen voor de reactie die optreedt als de oplossing van **i.** reageert met overmaat KI in de zure oplossing nadat alle opgeloste zuurstof is verwijderd.

- iii.** Geef een kloppende vergelijking in ionen voor de reactie die optreedt als de oplossing uit **ii.** wordt getitreerd met thiosulfaat ($S_2O_3^{2-}$).

Naam:

Code:

- iv. **Geef** een kloppende vergelijking in ionen voor de reactie die optreedt als het vaste $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}$ oplost in het zoutzuur, met overmaat KI, in een Ar atmosfeer.

- e. Men heeft de beschikking over twee identieke monsters YBCO, met onbekende δ . Het eerste monster werd opgelost in 5 mL 1,0 M HCl oplossing. Er ontstond O_2 . Na koken om de gassen te verwijderen en toevoeging van 10 mL 0,7 M KI oplossing onder Ar atmosfeer werd de uiteindelijk ontstane oplossing getitreerd met een thiosulfaatoplossing. Er was $1,542 \cdot 10^{-4}$ mol thiosulfaat nodig om het eindpunt van de titratie te bereiken. Het tweede YBCO monster werd, in een Ar atmosfeer, direct toegevoegd aan 7 mL van een oplossing die 1,0 M was in KI en 0,7 M in HCl. Bij de titratie van deze oplossing was $1,696 \cdot 10^{-4}$ mol thiosulfaat nodig.

- i. **Bereken** het aantal mol Cu in elk van deze YBCO monsters.

Berekeningen:

Naam:

Code:

ii. **Bereken** de waarde van δ voor deze YBCO monsters.

Berekeningen:

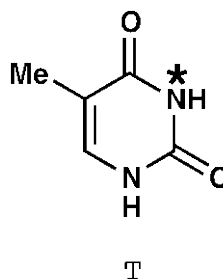
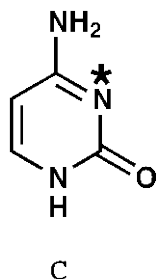
Opgave 5

7,0 % van het totaal

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Opgave 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7,0%

Deoxyribonucleïnezuur (DNA) is een van de moleculen die bepalend is voor het leven. Deze opgave zal zich bezig houden met manieren waarop de moleculaire structuur van DNA kan worden gewijzigd, zowel door natuurlijke oorzaken als door manieren bedacht door mensen.

- a. Beschouw de pyrimidine-basen cytosine (C) en thymine (T). Het N-3 atoom, aangegeven met een sterretje (*) van een van deze basen is een gebruikelijke nucleofiele plaats bij een enkelstrengs DNA-alkylering, terwijl dat bij de andere base niet het geval is.
- i. **Omcirkel** welke base, C of T, het meest nucleofiele N-3 atoom heeft.



(i)

C

T

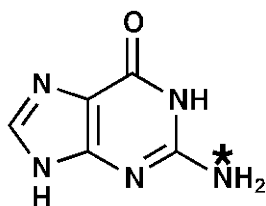
- ii. **Teken** twee mesomere structuren van het door jou geselecteerde molecuul die je keuze bij i. rechtvaardigen. Geef daarbij de formele ladingen aan bij de betreffende atomen.

(ii)

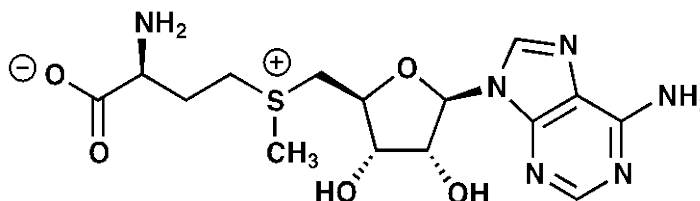
Naam:

Code:

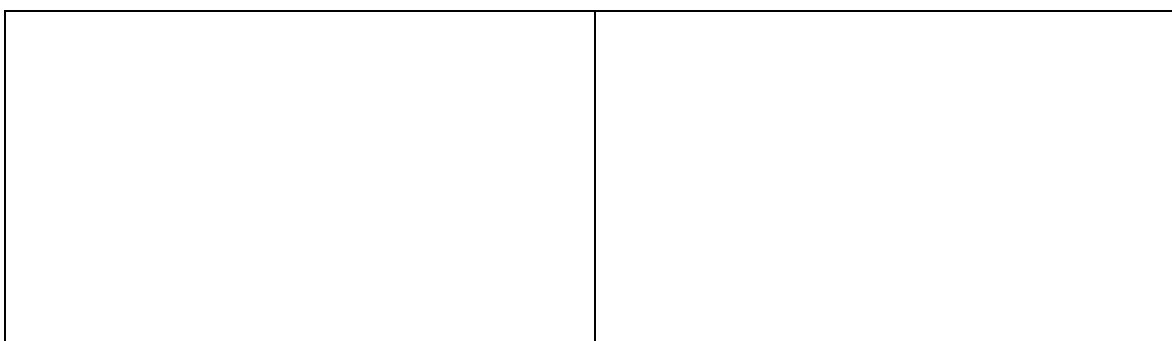
- b. Een in de natuur gebruikelijke modificatie van DNA is de methylering van de met een sterretje (*) aangegeven plaats op guanine (G) door S-adenosylmethionine (SAM). **Teken** de structuurformules van beide producten die ontstaan bij de reactie tussen guanine en SAM.



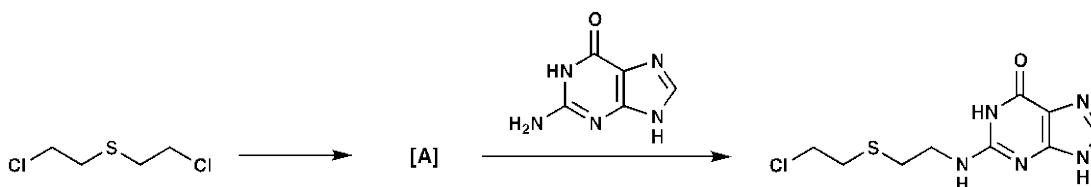
G



SAM

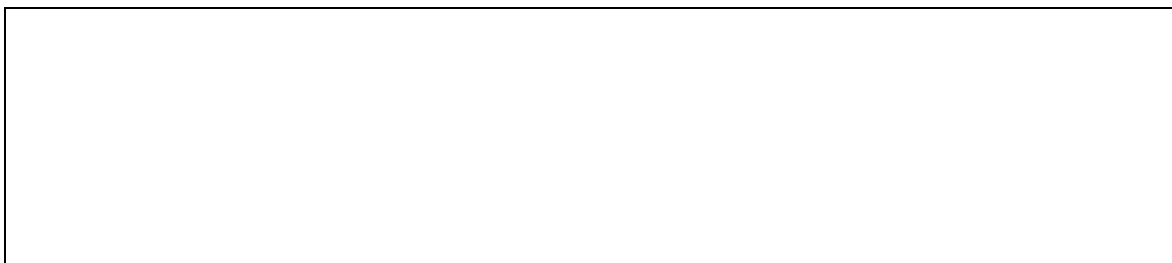


- c. Een van de eerste door de mens gemaakte DNA alkylerende stoffen was mosterdgas.



Mosterdgas reageert eerst onder vorming van een intermediair A dat DNA direct alkyleert, waarbij een nucleïnezuur gevormd wordt zoals in de vergelijking hierboven weergegeven is.

Teken de structuurformule van het reactieve intermediair A.



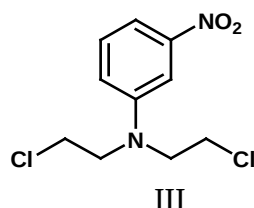
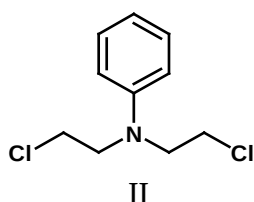
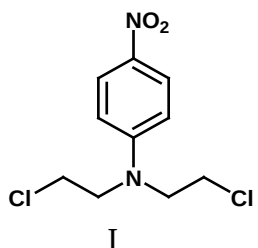
Naam:

Code:

- d. Het zwavelatoom in het mosterdgasmolecuul kan vervangen zijn door stikstof. De stikstof van dit molecuul (stikstofmosterdgas) reageert op een soortgelijke wijze als de zwavel in mosterdgas zoals weergegeven in onderdeel c. De reactiviteit van de verbinding kan worden aangepast afhankelijk van de derde substituent op het stikstofatoom. De reactiviteit van stikstofmosterdgas neemt toe met toenemende nucleofiliciteit van het centrale stikstofatoom.

Kies het meest en het minst reactieve molecuul uit de onderstaande drie stikstofmosterdgasmoleculen. (Gebruik in je antwoord de eronderstaande Romeinse cijfers.)

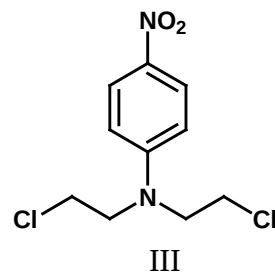
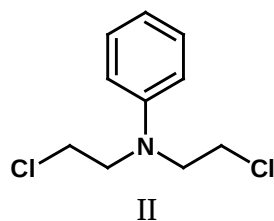
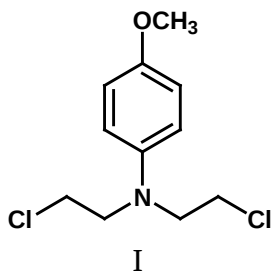
i.



Meest reactief:

Minst reactief:

ii.



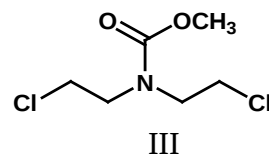
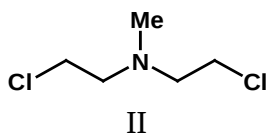
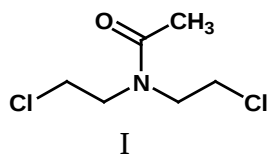
Meest reactief:

Minst reactief:

Naam:

Code:

iii.

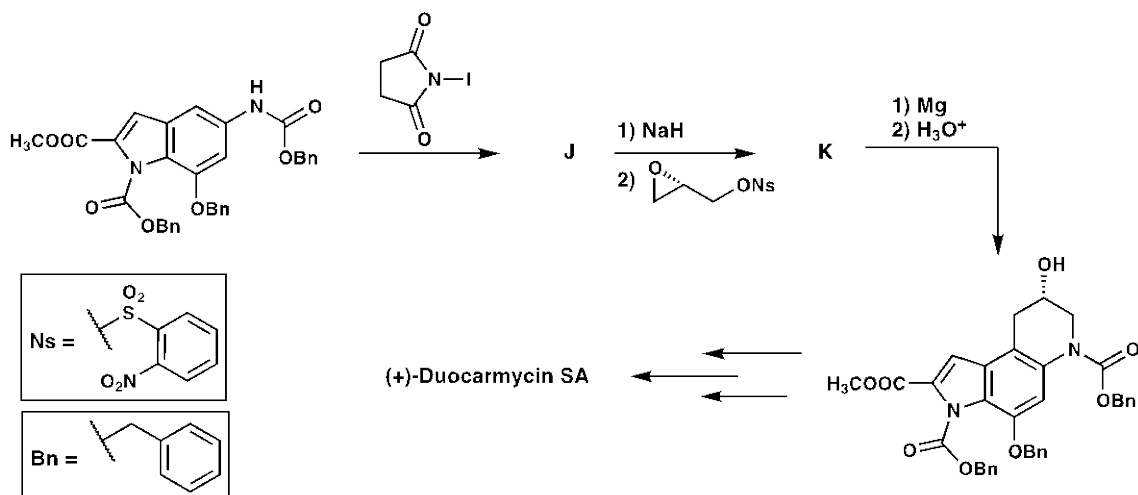


Meest reactief:

Minst reactief:

- e. Sommige klassen van natuurlijke producten treden op als DNA alkyleerders. Op die manier kunnen ze mogelijk gebruikt worden bij kankertherapie vanwege hun anti-tumoractiviteit. Een van die klassen is de duocarmycinen. Hieronder staat een asymmetrische totaalsynthese van het natuurproduct weergegeven in stappen.

Teken de structuren van de isoleerbare verbindingen **J** en **K**.



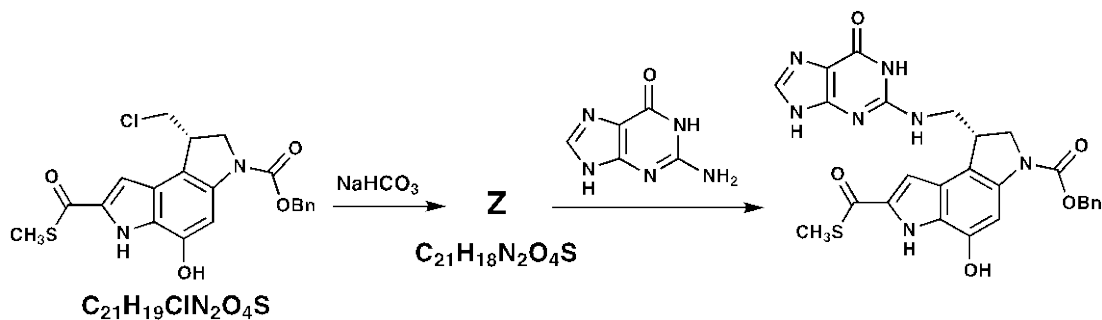
J

K

Naam:

Code:

- f. Kleine erop lijkende moleculen werden gesynthetiseerd om de werking van duocarmycinen te onderzoeken. Een voorbeeld hiervan is d hieronderstaande thioester. **Teken** de structuurformule van het reactieve intermediair **Z**.



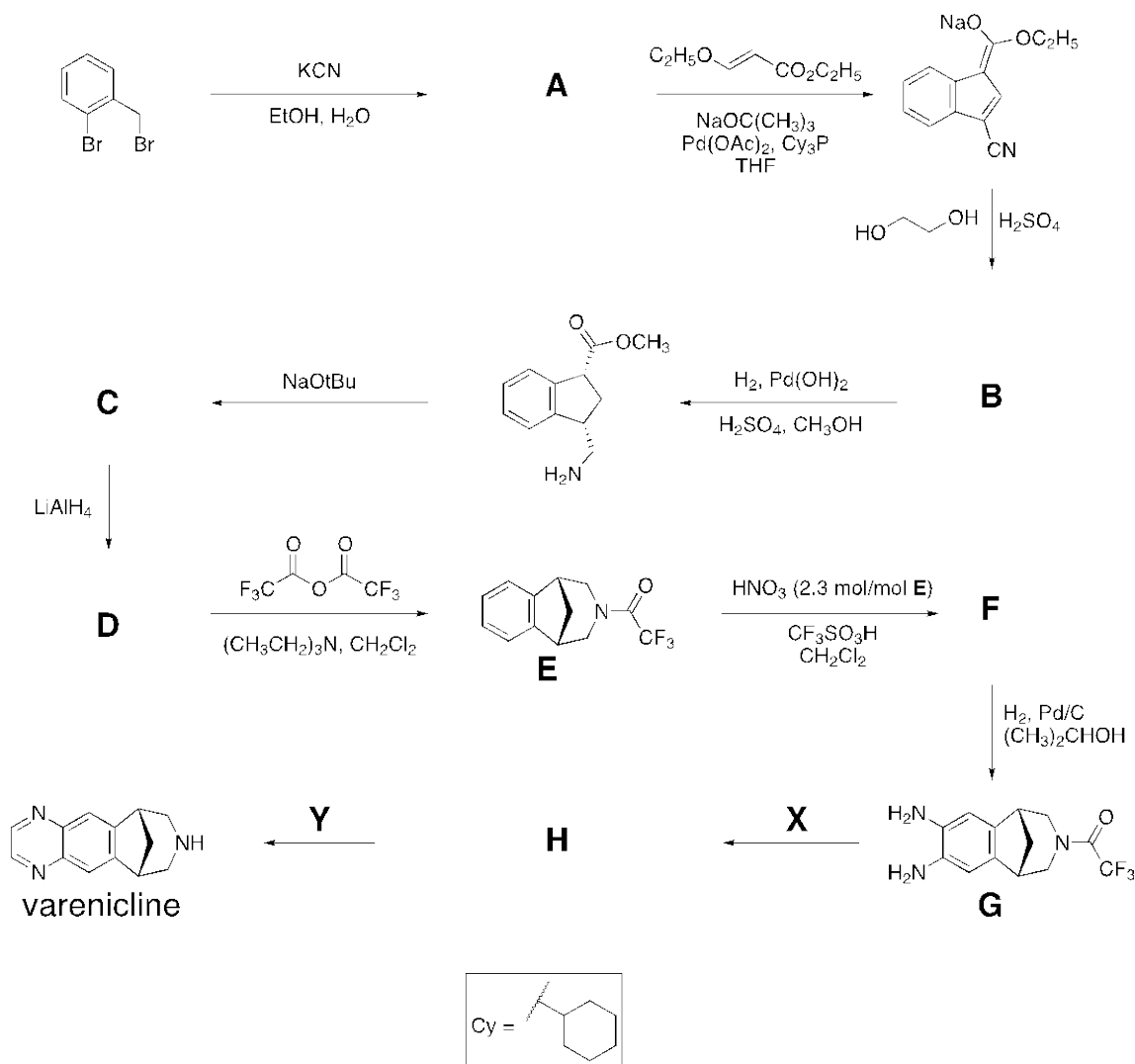
Z

Opgave 6

6,6 % van het totaal

a	b	c	d	Opgave 6	
2	4	6	8	20	6,6%

Varenicline is een stof die ontwikkeld werd voor orale behandeling tegen rookverslaving. De stof kan worden gesynthetiseerd via de onderstaande route. Alle verbindingen aangegeven met de letters **A** t/m **H** zijn ongeladen en ook isoleerbaar.



Naam:

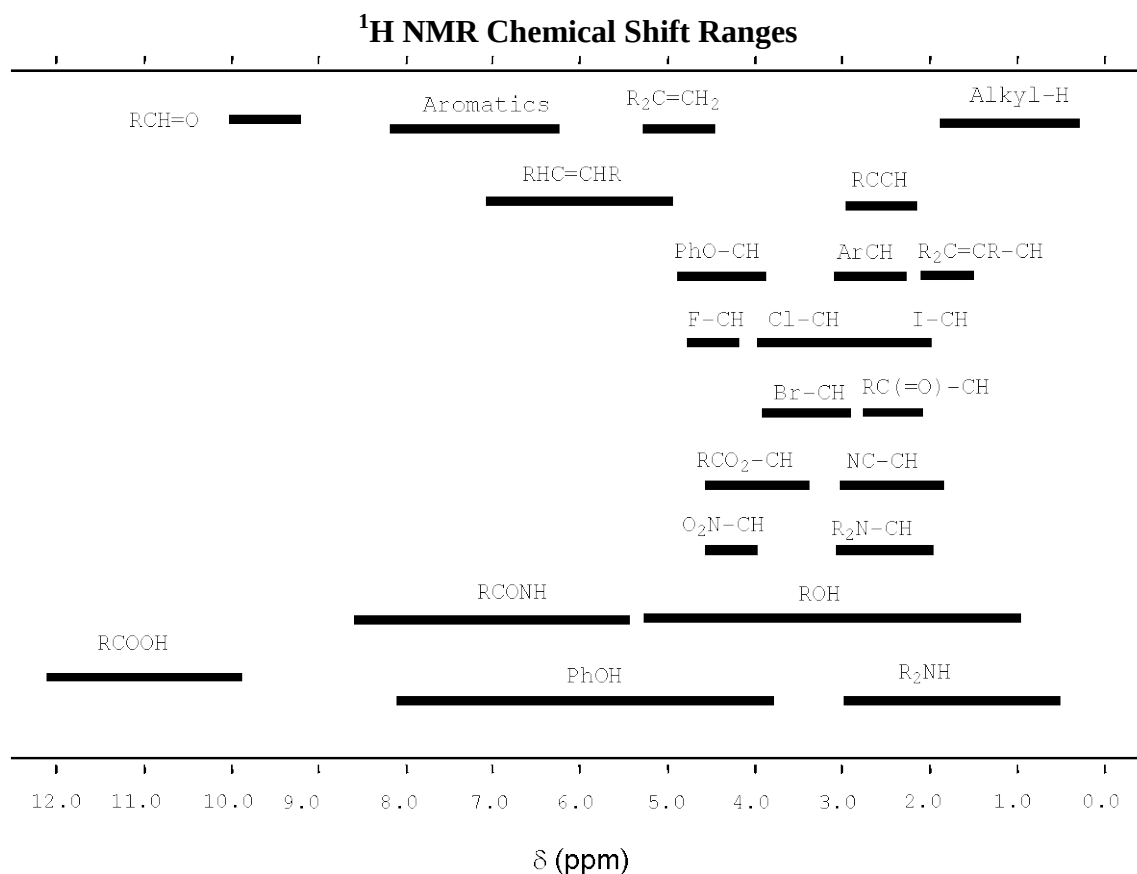
Code:

a. Geef een mogelijke structuurformule voor verbinding A.

A

b. Geef een mogelijke structuurformule voor verbinding B rekening houdend met de volgende ^1H -NMR data: δ 7,75 (singlet, 1H), 7,74 (doublet, 1H, $J = 7,9$ Hz), 7,50 (doublet, 1H, $J = 7,1$ Hz), 7,22 (multiplet, 2 niet-equivalente H's), 4,97 (triplet, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,85 (triplet, 2H, $J = 7,8$ Hz).

B



Naam:

Code:

c. **Geef** voor elk van de verbindingen **C**, **D** en **F** een mogelijke structuurformule.

C	D
F	

d. **Geef** mogelijke reagentia **X** en **Y** die geschikt zijn om verbinding **G** om te zetten tot varenicine.

Geef de structuurformule voor het isoleerbare intermediair **H** in deze syntheseroute.

X	Y
H	

Opgave 7

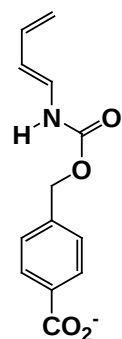
7,5 % van het totaal

a	b	c	d	e	f	Opgave 7	
9	15	8	6	8	6	52	7,5%

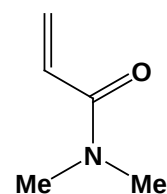
Een kunstmatig enzym was ontworpen om de twee hieronderstaande substraatmoleculen (dieen en diënofiel) te binden en de diels-alderreactie tussen deze twee te katalyseren

a. Bij de diels-alderreactie zonder katalysator tussen deze twee moleculen kunnen in principe acht mogelijke producten ontstaan.

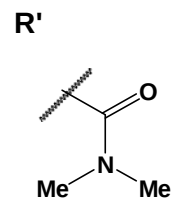
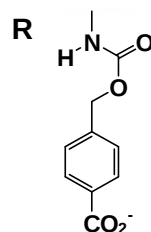
- i. **Teken** de structuurformules van twee van de mogelijke reactieproducten die elkaars **regio-isomeren** zijn (d.i. de substituenten zitten niet op dezelfde plaatsen aan de ring). **Geef** daarbij de stereo-isomerie van iedere regio-isomeer **aan** in de structuurformule door gebruik te maken van '—' (binding boven het vlak van papier) en '.....' (binding onder het vlak van papier). Gebruik **R** en **R'** zoals hieronder staat weergegeven om de substituenten aan te geven die niet direct betrokken zijn bij deze reactie.



diene



dienophile



--	--

Naam:

Code:

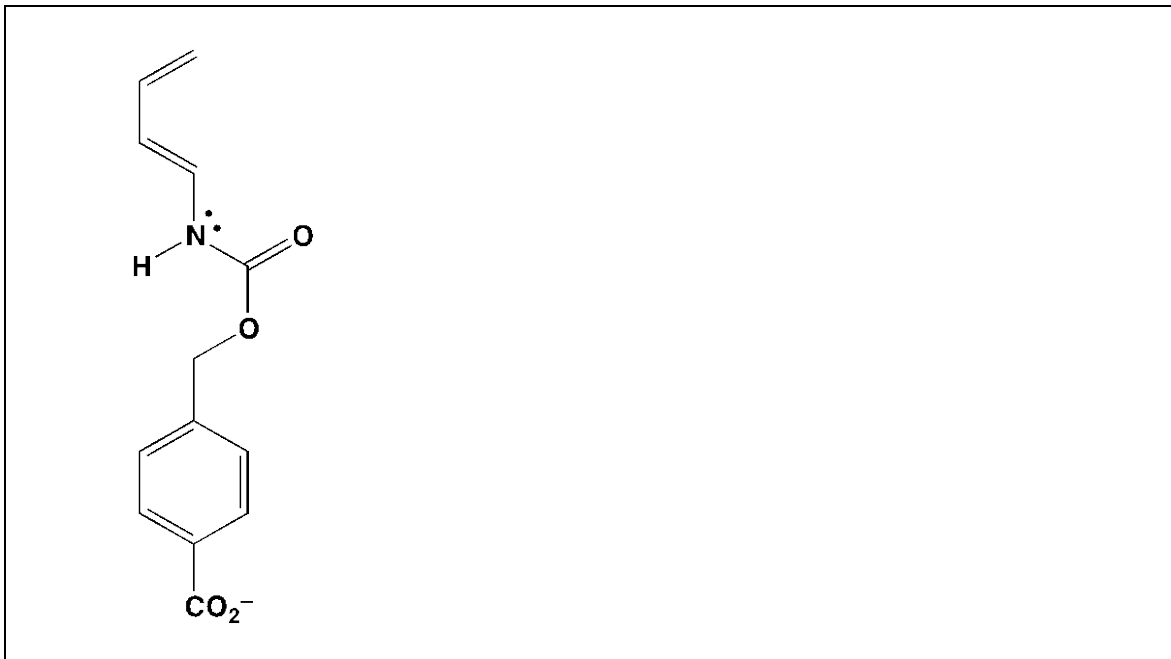
- ii. Teken** de structuurformules van twee van de mogelijke reactieproducten die elkaars **enantiomeren** zijn. **Geef** daarbij de stereo-isomerie van iedere enantiomeer **aan** in de structuurformule door gebruik te maken van ‘**—**’ en ‘**.....**’. Gebruik **R** en **R'** zoals in onderdeel **i**.

--	--

- iii. Teken** de structuurformules van twee van de mogelijke reactieproducten die elkaars **diastereomeren** zijn. **Geef** daarbij de stereo-isomerie van iedere diastereomeer **aan** in de structuurformule door gebruik te maken van ‘**—**’ en ‘**.....**’. Gebruik **R** en **R'** zoals in onderdeel **i**.

--	--

- b.** De snelheid en regioselectiviteit van een diels-alderreactie hangt samen met de elektronische complementariteit tussen de twee reactanten. De structuren van het dieen en het diënofiel van onderdeel **a.** zijn hieronder gegeven.
- i. Omcirkel** het koolstofatoom in het dieen dat een toegenomen elektronendichtheid heeft en daarom dienst kan doen als elektronendonor tijdens de reactie. **Teken** een mesomere structuur van het dieen in de box om je antwoord te ondersteunen. **Geef** alle aanwezige formele ladingen op de atomen aan in de mesomere structuur die je hebt getekend.



- ii. Omcirkel** het koolstofatoom in het diënofiel dat een afgenomen elektronendichtheid heeft en daarom kan dienst doen als een elektroneacceptor tijdens de reactie. **Teken** een mesomere structuur van het diënofiel in de box om je antwoord te ondersteunen. **Geef** alle aanwezige formele ladingen op de atomen aan in de mesomere structuur die je hebt getekend.



Naam:

Code:

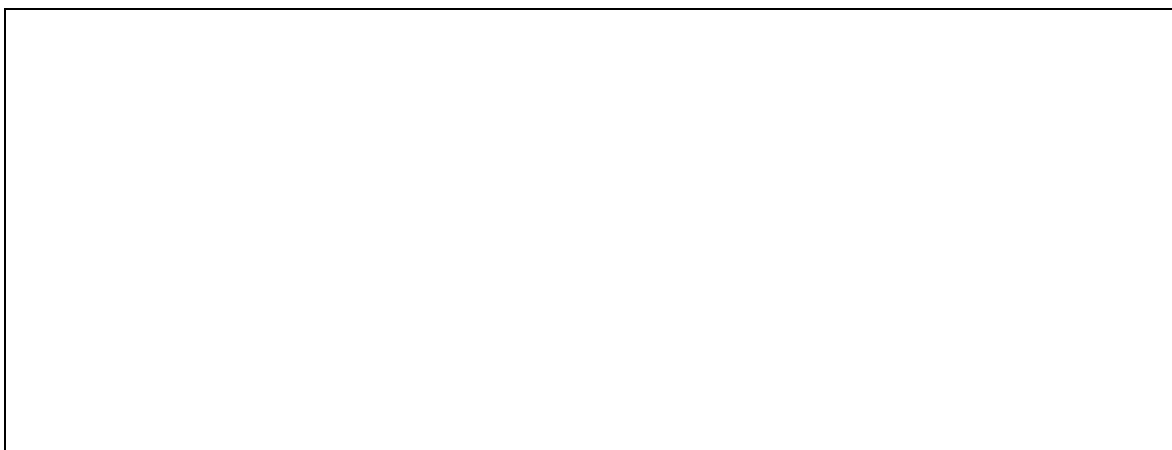
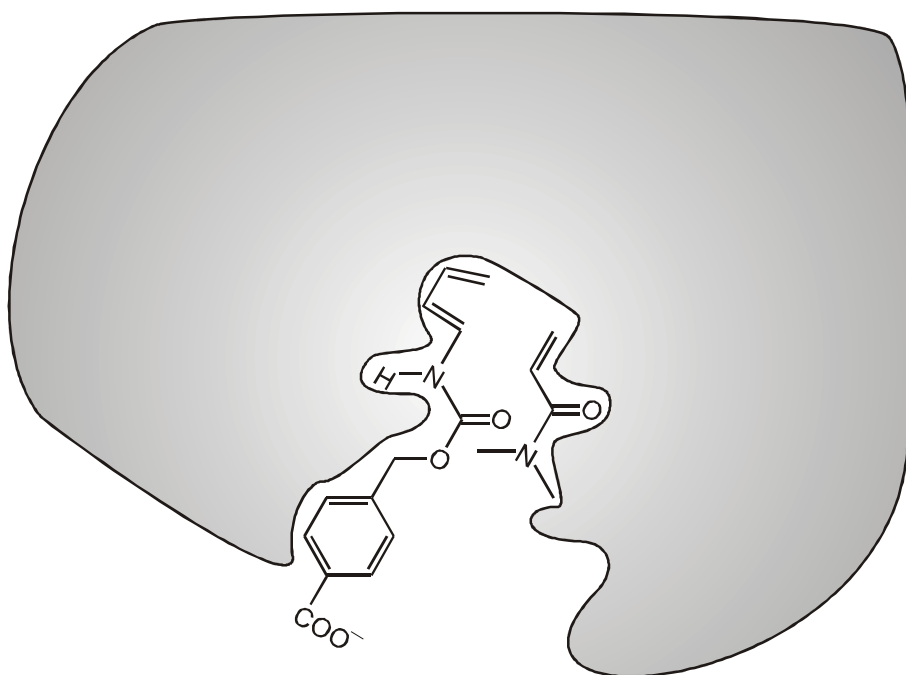
iii. Voorspel de regiochemie van de niet-gekatalyseerde diels-alderreactie van het dieen en het diënofiel op basis van je toewijzingen bij de onderdelen **i.** en **ii.** door de structuurformule van het hoofdproduct te tekenen. Je hoeft hier niet de stereochemie aan te geven in de structuurformule.

Naam:

Code:

- c. De figuur hieronder laat de diels-alderreactanten zien als zij aankomen op de overgangstoestand voor de productvorming in de actieve plaats van het kunstmatige enzym. Het grijze gebied stelt een doorsnede voor van het enzym. Het diënofiel bevindt zich **onder** het vlak van de doorsnede en het dieen **boven** het doorsnedevlak wanneer de twee moleculen worden gebonden in de actieve plaats zoals wordt getoond.

Teken in het vak hieronder de structuurformule van het product van de enzymgekatalyseerde reactie. Geef daarbij de stereo-isomerie van het reactieproduct aan in de structuurformule. Gebruik **R** en **R'** zoals je deed bij vraag a.



Naam:

Code:

- d.** Beschouw de onderstaande beweringen over enzymen (kunstmatig en natuurlijk). Geef bij elke bewering aan of het waar (= **True**) of onwaar (= **False**) is door het betreffende woord te **omcirkelen**.
- i.** Enzymen zijn steviger gebonden aan de overgangstoestand dan de reactanten of de reactieproducten.
- True False**
- ii.** Enzymen verschuiven het evenwicht van de reactie ten gunste van het product.
- True False**
- iii.** Enzymatische katalyse laat altijd de activeringsentropie toenemen vergeleken met de niet-gekatalyseerde reactie.
- True False**

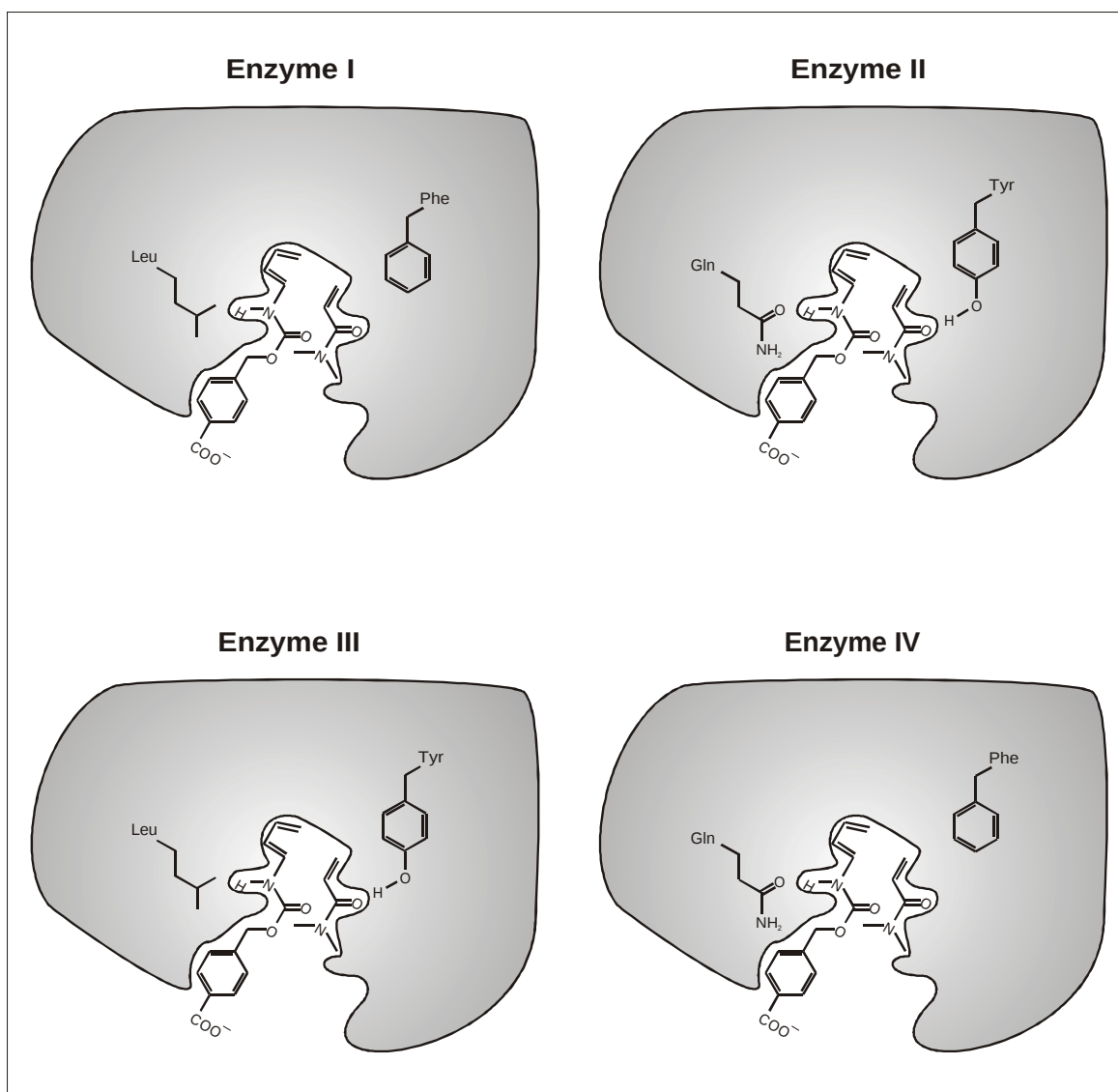
Naam:

Code:

- e. Gemodificeerde versies van kunstmatige enzymen met verschillende katalytische activiteit zijn gemaakt (enzymen I, II, III en IV, zoals in de figuur hieronder wordt weergegeven). Twee stukjes van aminozuren die verschillen bij de verschillende enzymen zijn er aangegeven. Neem aan dat de getoonde functionele groepen van de enzymen zijn gepositioneerd vlakbij de corresponderende fragmenten van de reagentia wanneer zij de overgangstoestand vormen in de actieve plaats van het enzym.

Welke van deze vier enzymen zal de grootste toename geven van de snelheid van de diels-alderreactie vergeleken met de niet-gekatalyseerde reactie?

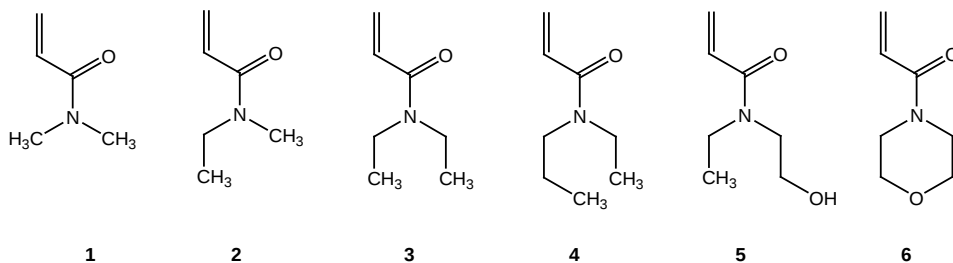
Enzym ...



Naam:

Code:

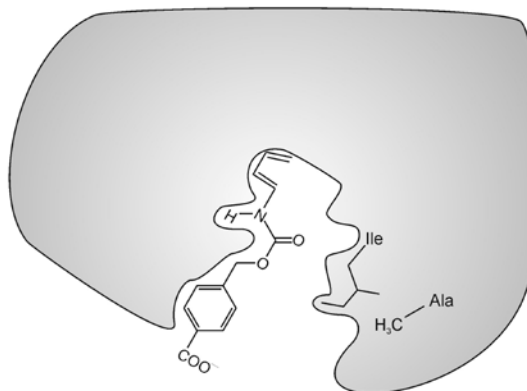
- f. De specificiteit van het substraat van kunstmatige enzymen werd getest door gebruik te maken van de diënofiele reactanten **1** t/m **6**, hieronder aangegeven.



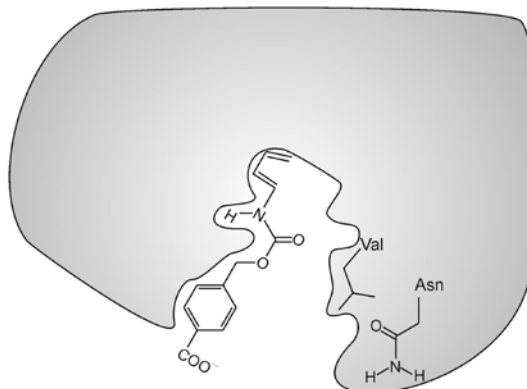
Diënofiel **1** reageert het snelst in de reactie gekatalyseerd door de kunstmatige **enzym V** (zie hieronder). Maar de kunstmatige **enzym VI** katalyseert veel sneller met een andere diënofiel. Welke van de hierboven weergegeven diënofielen reageert het snelst in de door **enzym VI** gekatalyseerde diels-alderreactie?

Diënofiel ...

Enzyme V



Enzyme VI

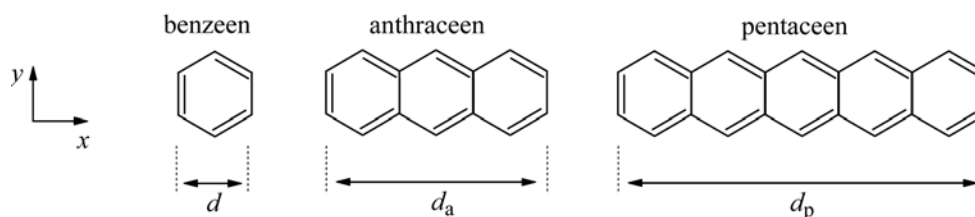


Opgave 8

8,3% van het totaal

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Opgave 8	8,3%
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen, PAKs, zijn luchtverontreinigers, ze zitten in organische lichtuitzendende diodes en in de interstellaire ruimte. Deze opgave gaat over de zogenoemde lineaire PAKs, dat wil zeggen dat de moleculen één benzeenring dik zijn terwijl de lengte varieert. Specifieke voorbeelden zijn benzeen, anthraceen en pentaceen. Hun structuurformules zijn hieronder afgebeeld. Hun fysische en chemische eigenschappen hangen af van de mate waarin de π elektronenwolk is uitgesmeerd over het molecuul.



- a. De afstand over de benzeenring is $d = 240$ pm. Gebruik deze informatie om de afstanden te **berekenen** over de horizontale as (x) voor een molecuul anthraceen en een molecuul pentaceen, respectievelijk d_a en d_p .

Voor anthraceen $d_a =$

Voor pentaceen $d_p =$

- b. Neem voor het gemak aan dat de π elektronen in een benzeenmolecuul opgesloten zitten in een vierkant. Dan kunnen de geconjugeerde π elektronen van PAKs worden beschouwd als vrije deeltjes in een tweedimensionale rechthoekige doos in het x - y vlak.

Voor elektronen in een tweedimensionale doos langs de x - en y -as worden de gekwantiseerde energietoestanden door de volgende vergelijking beschreven:

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

In deze vergelijking zijn n_x en n_y de kwantumgetallen voor de energietoestand, het zijn gehele getallen tussen 1 en ∞ ; h is de constante van Planck, m_e is de massa van het elektron en L_x en L_y zijn de afmetingen van de doos.

Behandel voor dit probleem de π elektronen van de PAKs als deeltjes in een tweedimensionale doos. In dit geval zijn de kwantumgetallen n_x en n_y **onafhankelijk** van elkaar.

- i. Neem voor dit probleem aan dat de x en y dimensies van de benzeeneenheid allebei een lengte d hebben. **Leid** een algemene formule **af** voor de gekwantiseerde energieën van lineaire PAKs als een functie van de kwantumgetallen n_x en n_y , de lengte d , het aantal gekoppelde ringen w en de fundamentele constanten h en m_e .

- ii. In het onderstaande diagram voor de energieniveaus van pentaceen staan kwalitatief de energieën en kwantumgetallen n_x en n_y voor alle niveaus, die zijn bezet met π elektronen, en het laagste onbezette energieniveau. Elektronen met tegengestelde spin zijn weergegeven met pijlen die naar boven of naar beneden wijzen. De niveaus zijn aangegeven met de kwantumgetallen $(n_x; n_y)$.

Pentaceen:

— (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

Naam:

Code:

Het diagram voor de energieniveaus van anthraceen is hieronder weergegeven. Merk op dat sommige niveaus dezelfde energie hebben. **Vul** dit diagram **in** met het juiste aantal naar boven en naar beneden wijzende pijlen om de π elektronen in anthraceen weer te geven. In dit diagram staan lege plekken tussen de haakjes; hier moeten de kwantumgetallen n_x en n_y komen te staan die jij moet bepalen. **Vul** de lege plekken **in** met de juiste waarden voor n_x en n_y voor elk bezet niveau en het laagste onbezette energieniveau(s).

Anthraceen:

— (— ; —)
— (— ; —) — (— ; —)
— (— ; —)
— (— ; —)
— (— ; —)
— (— ; —)
— (— ; —)
— (— ; —)
— (— ; —)

- iii. Gebruik dit model om een diagram voor de energieniveaus van benzeen te maken en vul de juiste energieniveaus met elektronen. Neem energieniveaus op tot en met het laagste onbezette energieniveau. Zet bij elk energieniveau de corresponderende waarden voor n_x en n_y . Ga er niet van uit dat het ‘deeltje in een doos’ model dat hier wordt gebruikt dezelfde energieniveaus oplevert als andere modellen.

Benzeen:

Naam:

Code:

- iv** De reactiviteit van PAKs hangt samen met het energieverschil ΔE tussen het hoogste met π elektronen bezette energieniveau en het laagste onbezette energieniveau. Vaak is het zo dat hoe groter dit energieverschil, hoe lager de reactiviteit is. **Bereken** het energieverschil ΔE (in Joules) tussen het hoogste bezette energieniveau en het laagste onbezette energieniveau voor benzeen, anthraceen en pentaceen. Gebruik je antwoorden uit de onderdelen **ii.** en **iii.** voor respectievelijk anthraceen en benzeen; of, indien je die antwoorden niet hebt, gebruik (2,2) voor het hoogste bezette energieniveau en (3,2) voor het laagste onbezette energieniveau voor deze twee moleculen (dit hoeven niet de juiste waarden te zijn). Geef ook aan welke stof het meest reactief is en welke het minst.

ΔE voor benzeen:

ΔE voor anthraceen:

ΔE voor pentaceen:

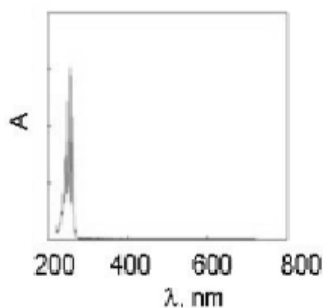
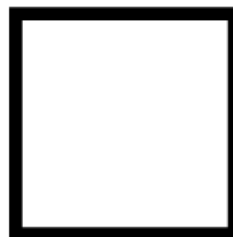
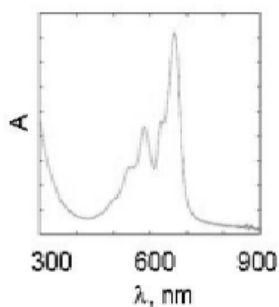
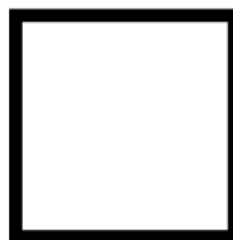
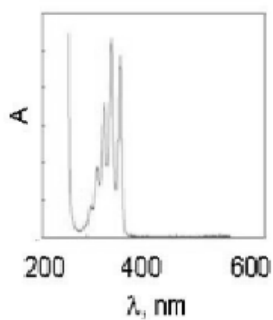
Naam:

Code:

Rangschik benzeen (**B**), anthraceen (**A**) en pentaceen (**P**) volgens opklimmende reactiviteit, door van links naar rechts de corresponderende letters te plaatsen in onderstaand vak.

Minst reactief ----- → meest reactief

- v. De elektronabsorptiespectra (molaire extinctie A tegen golflengte λ) voor benzeen (**B**), anthraceen (**A**) en pentaceen (**P**) staan hierna. **Geef aan** welk spectrum hoort bij welke stof door de juiste letter te zetten in het vak rechts van het spectrum. Gebruik hierbij een kwalitatief begrip van het 'deeltje in een doos' model.

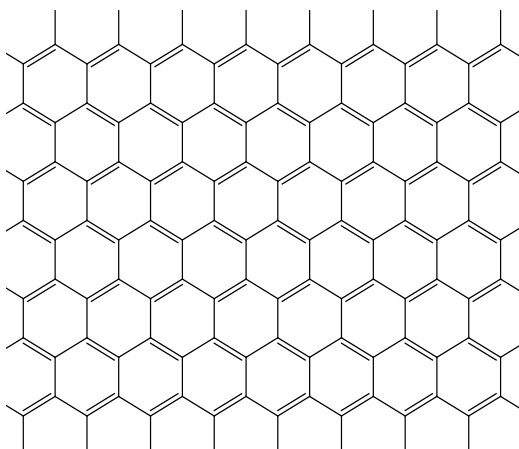


Naam:

Code:

- c. Grafeen is een vorm van koolstof die opgebouwd is uit vlakken koolstofatomen die een tweedimensionaal honingraatpatroon vormen. Grafeen kan worden beschouwd als een extreme polyaromatische koolwaterstof met in essentie oneindig lange dimensies. De Nobelprijs voor Natuurkunde werd in 2010 toegekend aan André Geim en Konstantin Novoselov voor hun baanbrekende werk aan grafeen.

Beschouw een vlak stuk grafeen met dimensies $L_x = 25 \text{ nm}$ en $L_y = 25 \text{ nm}$. Een deel van dit vlak is hieronder afgebeeld.

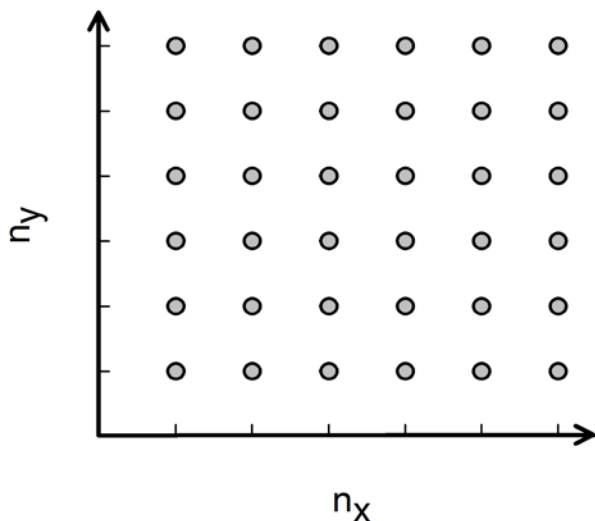


- i. De oppervlakte van één hexagonale eenheid van zes koolstofatomen is $\sim 52400 \text{ pm}^2$. **Bereken** het aantal π elektronen in een $(25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm})$ vlak van grafeen. Houd bij deze vraag geen rekening met randelektronen (dat zijn de elektronen buiten de gevulde zeshoeken in de afbeelding).

Berekeningen:

- ii. We kunnen de elektronen in grafeen opvatten als vrije elektronen in een tweedimensionale doos.

In systemen met grote aantallen elektronen is er niet één hoogste bezette energieniveau. In plaats daarvan zijn er veel toestanden met ongeveer dezelfde energie terwijl de niveaus daarboven onbezet blijven. De hoogste bezette toestanden bepalen het zogenoemde ferminiveau. Het ferminiveau in grafeen bestaat uit veel combinaties van de kwantumgetallen n_x en n_y . **Bereken** de energie van het ferminiveau voor het $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ vierkant van grafeen ten opzichte van het laagste bezette niveau. De energie van het laagste bezette niveau is weliswaar niet nul, maar verwaarloosbaar klein en mag op nul worden gesteld. Om dit probleem op te lossen, helpt het om de (n_x, n_y) kwantumtoestanden weer te geven als punten in een tweedimensionaal rooster (zoals hieronder) en te overwegen hoe de energieniveaus worden gevuld met elektronenparen. Gebruik je antwoord op onderdeel i. voor het aantal elektronen of, indien je dit antwoord niet hebt, gebruik dan de waarde 1000 (dit hoeft niet de juiste waarde te zijn).



Naam:

Code:

Berekeningen:

- iii. Het geleidingsvermogen van grafeenachtige materialen hangt samen met het energieverval tussen het laagste onbezette energieniveau en het hoogste bezette energieniveau. Hoe groter dit verschil, hoe kleiner het geleidingsvermogen. **Voorspel** of het geleidingsvermogen van een grafeenvierkant van $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ groter of kleiner is dan het geleidingsvermogen van een grafeenvierkant van $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ (het tot nu toe grootste stuk dat is gemaakt) of dat die geleidingsvermogens aan elkaar gelijk zijn. Maak gebruik van je analyse en begrip van π elektronen in PAKs. **Omcirkel** het juiste antwoord.

kleiner

even groot

groter