# 22e NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

# EINDTOETS THEORIE

## opgaven

##### dinsdag 12 juni 2001, 8.30 − 12.30 u

### Zetmeelconcern AVEBE

**Research & Development**

## Foxhol



1. **Deze eindtoets bestaat uit 36 vragen verdeeld over 7 opgaven.**
2. **Gebruik per opgave één antwoordblad. Laat een ruime marge aan alle kanten open. Schrijf dus niet in de kantlijn! Vermeld op elk antwoordblad je naam.**
3. **De toets duurt maximaal 4 klokuren.**
4. **Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en gegevensblad**
5. **Gebruik van Binas is niet toegestaan.**
* **Bij elke opgave is de score vermeld die juiste antwoorden op de vragen opleveren. De maximum score voor dit werk bedraagt 120, uiteindelijk genormeerd op 60 punten.**
1. Zure regen (20 punten)

Zuiver water heeft een pH van 7,0. Natuurlijk regenwater is zwak zuur. Dat komt door oplossen van koolstofdioxide uit de atmosfeer. In veel streken is het regenwater veel sterker zuur door natuurlijke en menselijke activiteit. In de atmosfeer worden zwaveldioxide en stikstofmonooxide respectievelijk omgezet in zwaveltrioxide en stikstofdioxide. Deze vormen met water zwavelzuur en salpeterzuur. De ontstane ‘zure regen’ heeft een gemiddelde pH van 4,5. Er worden ook wel waarden tot 1,7 gemeten.

Zwaveldioxide is, in water opgelost, een zuur dat twee protonen kan afsplitsen (een diprotisch zuur). Bij 25 °C zijn de zuurconstanten

SO2(aq) + H2O(l) →← HSO3−(aq) + H+(aq) *K*z1 = 10−1,92

HSO3−(aq) →← SO32−(aq) + H+(aq) *K*z2 = 10−7,18

Bij de volgende vragen is de temperatuur steeds 25 °C.

De oplosbaarheid van zwaveldioxidegas is 33,9 L in 1 L water bij een partiële druk van zwaveldioxide van 1 bar.

i. Bereken de totale concentratie van zwaveldioxide in water dat verzadigd is met zwaveldioxidegas
 (volumeverandering t.g.v. het oplossen van het gas mag verwaarloosd worden). 5

ii. Bereken de pH van de oplossing en het percentage zwaveldioxide dat is omgezet in watersofsulfietionen.

Bereken de concentratie waterstofionen in een 0,0100 M oplossing van natriumsulfiet in water. 3

Het belangrijkste evenwicht in een oplossing in water van natriumwaterstofsulfiet is:

2 HSO3−(aq) →← SO2(aq) + SO32−(aq) + H2O(l)

i. Bereken de evenwichtsconstante van dit evenwicht. 4

ii. Bereken de zwaveldioxideconcentratie in een 0,0100 M oplossing van natriumwaterstofsulfiet in water (Je hoeft alleen maar met dit evenwicht rekening te houden).

Aan een 0,0100 M oplossing van zwaveldioxide wordt druppelsgewijs broom in overmaat toegevoegd. Hierdoor wordt alle zwaveldioxide geoxideerd tot sulfaat. De overmaat broom wordt verdreven door spoelen met stikstofgas.

i. Geef de reactievergelijking van deze omzetting.

ii. Bereken de waterstofionenconcentratie in de verkregen oplossing. Er treedt geen volumeverandering op tijdens de chemische processen en bij de handelingen. p*K*z (HSO4−) = 1,99. 4

Na een vulkaanuitbarsting werd in regenwater een pH van 3,20 gemeten.

Bereken de totale concentratie van zwavelzuur in dat regenwater. (De verzuring wordt alleen door zwavelzuur veroorzaakt. Je mag aannemen dat de eerste dissociatiestap volledig verloopt.) 4

1. Humus (16 punten)

In de meeste Deense grondsoorten zijn zowel mangaan als ijzer afkomstig van dood organisch materiaal. Onder zure, reducerende omstandigheden zijn deze elementen als mangaan(II) en ijzer(II) aanwezig. Op plaatsen waar het grondwater naar het oppervlak komt (bij een bron), worden deze ionen geoxideerd door luchtzuurstof: 2 Mn2+(aq) + O2(g) + 2 H2O(l) →← 2 MnO2(s) + 4 H+(aq)

De volgende redoxkoppels spelen daarbij een rol.

MnO2(s)/Mn2+(aq) = 1,21 V

O2(g)/H2O(l)  = 1,23 V

Bereken bij 25 °C voor deze reactie met behulp van de bovenstaande gegevens. 6

Bereken de evenwichtsconstante *K*1 bij 25 °C voor deze reactie. 3

Men veronderstelt dat mangaan(II) complexen vormt met organisch materiaal in humusbevattende grond. De vormingsconstante van het mangaan(II)humuscomplex is 105 en de ligandconcentratie is 10−4.

De vergelijking voor de oxidatie van het mangaan(II)humuscomplex tot mangaan(IV)oxide kan als volgt worden weergegeven.

2 Mn(hum)2+(aq) + O2(g) + 2 H2O(l) →← 2 MnO2(s) + 2 hum(aq) + 4 H+(aq)

Bereken de evenwichtsconstante voor deze reactie: 4

Een zure grondsoort kan een pH van 5 hebben en een alkalische grondsoort een pH van 8. Mangaan wordt als humus*complex* opgenomen door planten. In één van beide grondsoorten treedt er een mangaantekort op in planten.

Ga (met de gegevens hierboven) door berekening van de concentratie Mn(hum)2+ bij pH 5 en 8 na welk type cultuurgrond (zuur of alkalisch) een mangaantekort oplevert ondanks de aanwezigheid van grote hoeveelheden mangaan in de grond. Ga ervan uit dat *p*(O2) 0,2 bar is en de grondsoort een overmaat MnO2 bevat. 3

1. Cayenne (17 punten)

Een natuurlijk product **A** wordt geïsoleerd uit cayennepeper. **A** is een kleurloze verbinding met een scherpe smaak.

Elementenanalyse levert de volgende samenstelling. Geen andere atoomsoorten werden gedetecteerd.

|  |  |
| --- | --- |
| atoom | massapercentage |
| C | 70,8 |
| H | 8,9 |
| N | 4,6 |
| O | 15,7 |

Geef de verhoudingsformule van **A**. 3

Na zure hydrolyse met zoutzuur konden twee producten **B** en **C** geïsoleerd worden. Product **C** is een isomeer van decaanzuur, nl. (*E*)-8-methyl-6-noneenzuur.

Geef de structuurformule van **C**. 3

**B** werd als volgt gekarakteriseerd:



Figuur 1 1H-NMR-spectrum \* Ofwel een resonantie t.g.v. het oplosmiddel of een verontreiniging



Figuur 2 Berekend 1H-NMR-spectrum

Het 1H-NMRspectrum bij 60 MHz staat in figuur 1. Als oplosmiddel werd een mengsel van CDCl3 en dimethylsulfoxide-d6 (volledig gedeutereerd DMSO) gebruikt (in fig. 2 staat het berekende spectrum).

Men kan laten zien dat toevoeging van een druppel D2O ervoor zorgt dat de resonanties bij  9,1 en 8,55 ppm (zie fig. 1) verdwijnen.

Men lost 0,378 g **B** op in 20 mL water en titreert met 0,10 M NaOH. Dit geeft equivalentiepunten bij 20,0 en 40,0 mL.

Leid met behulp van de gegevens de structuurformule van **B** af. 8

Geef de structuurformule van **A**. 3

1. Platina in de strijd (10 punten)

Verbindingen van tweewaardig platina met de algemene formule PtX2(amine)2 (X2 = Cl2, SO4, malonaat, etc.) genieten al een aantal jaren een toenemende belangstelling vanwege hun biologische activiteit, in het bijzonder de eigenschappen als tumorgeneesmiddel.

De meest bekende en klinisch op grote schaal toegepaste verbinding is

PtCl2(NH3)2 (X = Cl; amine is hier NH3). Van deze verbinding −waarin het platina-ion vlakvierkant is gecoördineerd− bestaan twee geometrische isomeren, waarvan er één antitumoractiviteit bezit.

Geef in een tekening de structuren van deze twee isomeren ruimtelijk weer. 2

Het is mogelijk om de beide amineliganden te vervangen door één ligand met twee donoratomen (N), bijvoorbeeld 1,2-ethaandiamine (afgekort als en) Hierdoor heeft men een verbinding met een chelaatvormend ligand verkregen.

1. Laat d.m.v. een tekening zien dat PtBrCl(en) slechts één stabiele structuur heeft. 2

De verbinding PtC12(NH3)2 hydrolyseert langzaam in water tot o.a. [Pt(NH3)2(H2O)2]2− en 2 Cl−. De niet gehydrolyseerde verbinding, wordt toegediend aan patiënten via injectie in de bloedbaan. De werking ervan in de tumorcel blijkt te berusten op het feit dat op een speciale manier een binding met het DNA optreedt. In cellen is de C1-ionenconcentratie laag, terwijl die in bloed vrij hoog is (0,1 mol dm−3).

1. Laat aan de hand van evenwichtsvergelijkingen zien dat de hydrolyse van de verbinding nauwelijks optreedt in het bloed, maar wel in de cellen. 3

Na hydrolyse in de tumorcel is een reactief platina-ion ontstaan, waaraan nog twee NH3 groepen zijn gebonden. Deze groepen blijken ook nog aan Pt gebonden aanwezig te zijn in urine van patiënten behandeld met deze verbinding. Het reactieve platina-ion blijkt in cellen aan het DNA te kunnen binden, waarbij hoofdzakelijk binding plaats vindt via guanine op één van de N-atomen.



Omdat het platina-ion ( naast de twee niet-reactieve NH3 liganden) twee reactieve plaatsen heeft, kan er naast de hierboven getekende binding, nog een tweede binding -gevormd worden.

Biochemisch onderzoek heeft aangetoond dat dit vooral gebeurt aan een tweede guanine base uit *dezelfde* streng van het DNA.



Laat door berekening zien welke van de twee isomeren van vraag 14 deze binding kan vormen. (N.B. Pt−N = 210 pm, base afstand in DNA = 320 pm). 3

1. De deeltjesdoos (24 punten)

De kwantummechanica leert, dat deeltjes, zoals elektronen opgevat kunnen worden als golven, waarbij geldt: , waarin  de golflengte, *m* de massa, *v* de snelheid en *p* de impuls van het deeltje is en *h* de constante van Planck. De golflengte van de elektronen moet passen op de “doos” waarin zij zich bevinden. We kunnen hiervan gebruik maken voor een ruwe berekening van het ultraviolet spectrum van benzeen, dat tot stand komt, doordat elektronen van één orbitaal naar een andere worden gebracht onder invloed van het licht.

Leg uit, dat benzeen in totaal 42 elektronen heeft, waarvan er 30 aan de chemische binding deelnemen. 2

1. Leg uit dat er 6 -electronen zijn en maak een perspectivische tekening van hun verdeling over het molecuul. 3

De energetisch laagste -orbitaal van benzeen is die, waarbij de amplitudes van de elektronengolf op alle atomen gelijk zijn en van hetzelfde teken.

1. Leid af dat, vanwege de eis van het passen voor de hogere -orbitalen moet gelden  met :*n* = ±1, ±2, ±3,… (Vat benzeen op als een cirkel met straal *r*). 2

De gehele getallen *n* worden kwantumgetallen genoemd.

1. Welk getal krijgen de elektronen in de energetisch laagste -orbitaal? 1
2. Laat zien dat voor de kinetische energieën van de elektronen in de -orbitalen geldt:  en bereken de eerste vijf waarden voor *r* = 0,139 nm 4

Vul de -orbitalen met elektronen, en leid af, dat we op deze eenvoudige grondslag de laagst energetische ultraviolet-absorptie verwachten bij *E* = *h* =  4

Bereken de golflengte van deze overgang. 3

Zal de laagst liggende absorptie van het molecuul biphenyl:  naar hogere of naar lagere energie verschoven zijn t.o.v. de laagst liggende absorptie van benzeen? Verklaar je antwoord. 3

Welke van de volgende twee moleculen heeft de laagst liggende absorptie?

2-2’-dimethyl-biphenyl of 4-4’-dimethyl-biphenyl. Verklaar je antwoord. 2

1. Schep orde (22 punten)

Veel verbindingen ontleden in de gasfase volgens een eerste orde reactie, met ‘overall’ reactievergelijking

A B

Geef een uitdrukking voor de reactiesnelheid van deze ontleding. 1

1. Laat door integratie van deze vergelijking zien hoe de concentratie van A van de tijd afhangt. 3

De vergelijking die je bij vraag hebt afgeleid, heeft dezelfde vorm als die voor radioactief verval. Radioactief verval is onafhankelijk van druk en temperatuur van de radioactieve isotoop.

1. Hoe hangt de reactiesnelheid bij een chemische ontleding van de druk en van de temperatuur af? 2

Om de chemische ontleding goed te begrijpen moeten we tevens de activering en deactivering van de moleculen door botsingen met elkaar aan het reactieschema toevoegen.

Geef de schematische vergelijkingen, die respectievelijk de activering, de deactivering en de ontleding van de moleculen aangeeft. 3

Laat met de benadering van de stationaire toestand voor het geactiveerde molecule A\* zien, dat voor de vormingssnelheid van B kan worden afgeleid, dat



waarin *k*1 = reactiesnelheidsconstante voor activering, *k*2 = reactiesnelheidsconstante voor deactivering,

*k*3 = reactiesnelheidsconstante voor ontleding zijn. 4

Wanneer gaat de uitdrukking voor de vormingssnelheid over in die voor een eerste orde reactie? 1

Welke van de drie reactiesnelheidsconstanten zijn in ieder geval afhankelijk van de temperatuur? Welke vorm van temperatuurafhankelijkheid verwacht je daarvoor? 3

N2O5 werd bij 45°C in de gasfase gebracht, waar het ontleedt volgens de reactie N2O5 → N2O4 + ½ O2

De begindruk van het N2O5 op *t* = 0 was 348,4 mm.

Op de navolgende tijden werd gemeten dat de (partiële) druk van het overblijvende N2O5 de volgende waarden had:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *t* = 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 150 min |
| 185,2 | 105,4 | 58,6 | 33,1 | 18,6 | 2,8 mm |

Laat met behulp van een grafiek zien, dat dit systeem zich als een eerste orde reactie gedraagt. 5

1. Omleggen met een lach (11 punten)

Onder een Smiles-omlegging verstaat men een intramoleculaire reactie van het volgende type:



Dit type reacties is ook in het spel bij de volgende omzetting:

De reactiesnelheid stijgt met toenemende NaOH concentratie. Wanneer de reactie wordt uitgevoerd onder mildere condities in 30% aceton-water, kan een oranje gekleurd tussenproduct worden geïsoleerd. Het infrarood spectrum van deze verbinding vertoont een absorptie die kan worden toegeschreven aan een NH-groep. Uit een elementanalyse volgt de molecuulformule C14H14N2O3. Behandeling van dit tussenproduct met natronloog bij 100°C levert stof B.

Verklaar waarom NaOH de reactie versnelt. 4

Geef reactievergelijkingen voor de reactiestappen van de omzetting **A** → **B 7**

# 22e NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

# EINDTOETS THEORIE

## antwoordmodel

##### dinsdag 12 juni 2001, 8.30 − 12.30 u

### Zetmeelconcern AVEBE

**Research & Development**

## Foxhol



1. **Deze eindtoets bestaat uit 36 vragen verdeeld over 7 opgaven.**
* **Bij elke opgave is de score vermeld die juiste antwoorden op de vragen opleveren.**
* **De maximum score voor dit werk bedraagt 120, uiteindelijk genormeerd op 60 punten.**
* **Bij de correctie van het werk moet bijgaand antwoordmodel worden gebruikt. Daarnaast gelden de algemene regels, zoals die bij de correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt.**
1. Zure regen (20 punten)
2. **maximaal 5 punten**

i.

*  1
*  1

*n* = 1,368 mol ⇒ [SO2] = 1,368 M

ii.

* SO2(aq) + H2O(l) →← H+(aq) + HSO3−(aq); [H+] = [HSO3−] = *x* 1
* ; [H+] = [HSO3−] = 0,12(2) M 1
* pH = −log 0,122 = 0,91 en  als HSO3− 1

**maximaal 3 punten**

* SO32−(aq) + H2O(l) →← OH−(aq) + HSO3−(aq); [OH−] = [HSO3−] = *x* 1
* ; *x* = [OH−] = 3,9⋅10−5 M 1
* [H+][OH−] = 10−14,00 M2; [H+] = 2,6⋅10−10 M 1

**maximaal 4 punten**

i.

*  2

ii.

* [SO2] + [HSO3−] + [SO32−] = 0,0100 M en [SO2] = [SO32−] 1
* ; [SO2] = 2,3⋅10−5 1

**maximaal 4 punten**

i. reactie: 2 H2O(l) + SO2(aq) + Br2(aq) → SO42−(aq) + 2 Br−(aq) + 4 H+(aq) 2

ii. evenwicht: HSO4−(aq) →← SO42−(aq) + H+(aq) *K*z = 10−1,99 M

* [SO42−] + [HSO4−] = 0,01 M en [H+] + [HSO4−] = 0,04 M 1
* [HSO4−] = 0,04 M − [H+] en [SO42−] = [H+] − 0,03 M; [H+] = 0,0324 M 1

**maximaal 4 punten**

[H+] = 10−3,20 M; *K*z = 10−1,99 M

* [HSO4−] = 10−1,21 [SO42−] 1
* [H+] = 10−3,2 M = [HSO4−] +2 [SO42−] + [OH−] 1
* 10−3,2 M = 10−1,21 [SO42−] +2 [SO42−] + 10−10,8 M 1
* *c*(H2SO4) = [HSO4−] + [SO42−]; *c*(H2SO4) = 3,25⋅10−4 M 1
1. Humus (16 punten)

**maximaal 6 punten**

* *G*2o−*F*− kJ mol−1 2
* *G*3o−*F*− kJ mol−1 2
* *G*1o−*G*2o*G*3o− kJ mol−1 2

**maximaal 3 punten**

* *G*1o−*RT* ln *K*1 1
* ln *K*1 =  = 3,106 1
* *K*1 = 22,3 1

**maximaal 4 punten**

* Mn2+(aq) + hum(aq) →← Mn(hum)2+(aq);  = 105 1

2 Mn(hum)2+(aq) + O2(g) + 2 H2O(l) →← 2 MnO2(s) + 4 H+(aq) + 2 hum(aq)

*  2
* = 2,24⋅10−9 1

**maximaal 3 punten**

* zure grond, pH = 5 1

2,24⋅10−9 M4 bar−1 = 

[Mn(hum)2+] = 4,7⋅10−10 M

* alkalische grond, pH = 8 1

2,24⋅10−9 M4 bar−1 = 

[Mn(hum)2+] = 4,7⋅10−16 M

* In alkalische grond is het mangaan-humusgehalte veel te laag. 1
1. Cayenne (17 punten)

**maximaal 3 punten**

* C : H : N : O =  = 1
* 5,90 : 8,90 : 0,329 : 0,981 = 1
* 17,9 : 27,0 : 1,0 : 3,0 ⇒ C18H27NO3 1

**maximaal 3 punten**



* *E* juist aangegeven 1
* methyl en dubbele binding op juiste plaats 1
* stam juist + zuurgroep juist 1

**maximaal 8 punten**

* C18H27NO3 (**A**) + HCl + H2O − C10H18O2 (**C**) = C8H12NO2Cl (**B**) 2
* **B** iseen tweebasisch zuur met molaire massa  1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | aantal H | type |
| 3,85 | 3 | Ar−OCH3 |
| 4,05 | 2 | Ar−CH2−N |
| 6,6 − 6,7 | 3 | Ar−H |
| 7,8 | 4 | O,N−H |

* -waarden juist geïnterpreteerd 3
* De 3 aromatische H geven elk een ander signaal ⇒ positie substituënten 1
*  1

**maximaal 3 punten**

(Zure hydrolyse geeft amine en zuur ⇒ **A** moet amide geweest zijn)



* peptidebinding juist 2
* rest formule in overeenstemming met **B** en **C**. 1
1. Platina in de strijd (10 punten)

**maximaal 2 punten**



**maximaal 2 punten**

 omdat  Pt maar van één kant kan naderen.

**maximaal 3 punten**

* PtCl2(NH3)2 + 2 H2O →← (PtCl(H2O)(NH3)2)+ + H2O + Cl− →← Pt(H2O)2(NH3)2)2+ + 2 Cl− 2
* In bloed treedt de hydrolyse niet op, omdat de Cl−-concentratie tamelijk hoog is en het evenwicht naar links ligt. 1

**maximaal 3 punten**

* Het *cis*-isomeer kan binden, 1
* omdat in dat geval de afstand tussen de basen (320 pm) slechts hoeft te veranderen naar 210√2 = 297 pm, 1
* terwijl het *trans*-isomeer een afstand zou hebben van 210 ⋅ 2 = 420 pm. 1
1. De deeltjesdoos (24 punten)

**maximaal 2 punten**

benzeen = 6 × (H−C<)

elk C−H-fragment heeft

C: 1s2, 2s2, 2p2 = 6

H: 1s = 7 elektronen

* Er zijn 6 C−H-fragmenten, totaal 42 elektronen. 1
* De 1s2 elektronen doen niet mee aan de binding (zijn gelokaliseerd om de C-kern). Dus er doen 42 − 6 × 2 = 30 elektronen mee aan de binding. 1

**maximaal 3 punten**

* C vormt -bindingen met 2 andere C’s en met één H. Dat neemt per C 3 elektronen. 1
* Er blijft er dus één in een p-orbitaal over. Deze elektronen in de p-orbitalen vormen de -bindingen. 1
*  1

**maximaal 2 punten**

De golflengte van de elektronen moet passen op de ‘ring’.

* De omtrek van de ring is 2*r*. 1
* Daarop moeten een geheel aantal halve golflengten passen: *n* × /2 = 2 *r*, waar *n* een geheel getal is (±1, ±2, ±3, …) 1

**maximaal 1 punt**

De elektronen van de laagste energetische orbitaal krijgen *n* = 0.

**maximaal 4 punten**

* De kinetische energie is  1
*  en volgens 3) is  =  1
* Dan is  1
* *E*0 = 0

*E*1 = *E*−1 = 0,79⋅10−19 J

*E*2 = *E*−2 = 3,17⋅10−19 J 1

**maximaal 4 punten**

*  2
* Laagst energetische overgang van *n* = 1 naar *n* = 2 1
* ****−** 1

**maximaal 3 punten**

*  1
* *E* = *h* =  1
*  = 8,38⋅10−7 m = 838 nm 1

**maximaal 3 punten**

Naar lagere energie, want

* a) De ‘doos’ is meer dan tweemaal zo groot en daarin is  kwadratisch 1
* b) Hoewel het aantal elektronen óók twee maal groter is, gaat de golflengte daarin lineair. 1
* De golflengte van de laagst liggende absorptie van bifenyl ligt bij grotere golflengte, dus bij lagere energie. 1

**maximaal 2 punten**

* Bij 2-2’-dimethylbifenyl worden de ringen door de methyl-methylrepulsie min of meer loodrecht op elkaar gedwongen. Daardoor wordt de overlap tussen de -systemen van de ringen klein en zal het effect van de grotere ‘doos’ beperkt worden. De absorptie lijkt op die van benzeen (of tolueen). 1
* Bij 4-4’-dimethylbifenyl is er slechts repulsie van H-atomen, de ringen kunnen (bijna) parallel staan, het effect van de vergrote ‘doos’ is wèl aanwezig! 4-4’-dimethylbifenyl heeft de laagst energetische absorptie. 1
1. Schep orde (22 punten)

**maximaal 1 punt**



**maximaal 3 punten**

*  1
*  1
*  of [ A] = [A]o e−*kt* 1

**maximaal 2 punten**

* Hogere temperatuur, reactiesnelheid hoger 1
* Hogere druk, geen effect op 1e orde reactie 1

**maximaal 3 punten**

* A + A A\* 1
* A + A\*  A + A 1
* A\*  B 1

**maximaal 4 punten**

Stationaire toestand:

*  = *k*1[A]2 − *k*2[A][A\*] − *k*3[A\*] = 1
* 0 ⇒ 1
* A\* =  1
*  = *k*3[A\*] = *k*3  1

**maximaal 1 punt**

Als *k*3 << *k*2[A], d.w.z. bij hogere druk van A

**maximaal 3 punten**

* *k*1, want in de activering moet de energie opgebracht worden. 1
* *k*2, *k*3 kùnnen, maar hoeven niet temp. afhankelijk te zijn. 1
* Voor *k*1: *k*1 =  1

**maximaal 5 punten**

Voor 1e orde reactie geldt: 

* We moeten  tegen *t* uitzetten (⇒ rechte lijn) 1
*  3
* Inderdaad (vrijwel) een rechte lijn, dus inderdaad eerste orde. 1
1. Omleggen met een lach (11 punten)

**maximaal 4 punten**



* Met de base wordt het zure proton (alcohol) onttrokken 2
* O− is een beter nucleofiel dan OH 2

**maximaal 7 punten**



* 1e Smile-omlegging 2
* hydrolyse van sulfiet 3
* 2e Smile-omlegging 2

# Gegevensblad 1

# Periodiek systeem der elementen met relatieve atoommassa’s en elektronenconfiguraties

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | groep | 1 | 2 | 3 |  | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| periode |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1 |  | 1,008 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 4,003 |
|  |  | 1H |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 2He |
|  |  | waterstof |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | helium |
|  |  | 1 |  |  |  |  | relatieve atoommassa |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 2 |
| 2 |  | 6,941 | 9,012 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 10,81 | 12,01 | 14,01 | 16,00 | 19,00 | 20,18 |
|  |  | 3Li | 4Be |  |  |  | atoomnummer Symbool |  |  |  |  |  |  |  | 5B | 6C | 7N | 8O | 9F | 10Ne |
|  |  | lithium | beryllium |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | boor | koolstof | stikstof | zuurstof | fluor | neon |
|  |  | 2,1 | 2,2 |  |  |  | naam |  |  |  |  |  |  |  | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 2,6 | 2,7 | 2,8 |
| 3 |  | 22,99 | 24,31 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 26,98 | 28,09 | 30,97 | 32,06 | 35,45 | 39,95 |
|  |  | 11Na | 12Mg |  |  |  | elektronenconfiguratie |  |  |  |  |  |  |  | 13Al | 14Si | 15P | 16S | 17Cl | 18Ar |
|  |  | natrium | magnesium |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | aluminium | silicium | fosfor | zwavel | chloor | argon |
|  |  | 2,8,1 | 2,8,2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 2,8,3 | 2,8,4 | 2,8,5 | 2,8,6 | 2,8,7 | 2,8,8 |
| 4 |  | 39,10 | 40,08 | 44,96 |  | 47,90 | 50,94 | 52,00 | 54,94 | 55,85 | 58,93 | 58,71 | 63,55 | 65,38 | 69,72 | 72,59 | 74,92 | 78,96 | 79,90 | 83,80 |
|  |  | 19K | 20Ca | 21Sc |  | 22Ti | 23V | 24Cr | 25Mn | 26Fe | 27Co | 28Ni | 29Cu | 30Zn | 31Ga | 32Ge | 33As | 34Se | 35Br | 36Kr |
|  |  | kalium | calcium | scandium |  | titaan | vanadium | chroom | mangaan | ijzer | kobalt | nikkel | koper | zink | gallium | germanium | arseen | seleen | broom | krypton |
|  | 2,8, | 8,1 | 8,2 | 9,2 |  | 10,2 | 11,2 | 13,1 | 13,2 | 14,2 | 15,2 | 16,2 | 18,1 | 18,2 | 18,3 | 18,4 | 18,5 | 18,6 | 18,7 | 18,8 |
| 5 |  | 85,47 | 87,62 | 88,91 |  | 91,22 | 92,91 | 95,94 | 97 | 101,1 | 102,9 | 106,4 | 107,9 | 112,4 | 114,8 | 118,7 | 121,8 | 127,6 | 126,9 | 131,3 |
|  |  | 37Rb | 38Sr | 39Y |  | 40Zr | 41Nb | 42Mo | 43Tc | 44Ru | 45Rh | 46Pd | 47Ag | 48Cd | 49In | 50Sn | 51Sb | 52Te | 53I | 54Xe |
|  |  | rubidium | strontium | yttrium |  | zirkonium | niobium | molybdeen | technetium | ruthenium | rhodium | palladium | zilver | cadmium | indium | tin | antimoon | telluur | jood | xenon |
|  | 2,8,18, | 8,1 | 8,2 | 9,2 |  | 10,2 | 12,1 | 13,1 | 13,2 | 15,1 | 16,1 | 18 | 18,1 | 18,2 | 18,3 | 18,4 | 18,5 | 18,6 | 18,7 | 18,8 |
| 6 |  | 132,9 | 137,3 | 138,9 |  | 178,5 | 180,9 | 183,9 | 186,2 | 190,2 | 192,2 | 195,1 | 197,0 | 200,6 | 204,4 | 207,2 | 209,0 | 209 | 210 | 222 |
|  |  | 55Cs | 56Ba | 57La |  | 72Hf | 73Ta | 74W | 75Re | 76Os | 77Ir | 78Pt | 79Au | 80Hg | 81Tl | 82Pb | 83Bi | 84Po | 85At | 86Rn |
|  |  | cesium | barium | lanthaan |  | hafnium | tantaal | wolfraam | renium | osmium | iridium | platina | goud | kwik | thallium | lood | bismut | polonium | astaat | radon |
|  | 2,8,18, | 18,8,1 | 18,8,2 | 18,9,2 |  | 32,10,2 | 32,11,2 | 32,12,2 | 32,13,2 | 32,14,2 | 32,15,2 | 32,17,1 | 32,18,1 | 32,18,2 | 32,18,3 | 32,18,4 | 32,18,5 | 32,18,6 | 32,18,7 | 32,18,8 |
| 7 |  | 223 | 226 | 227 |  | 259 | 262 | 263 | 262 | 265 | 265 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  | 87Fr | 88Ra | 89Ac |  | 104Rf | 105Db | 106Sg | 107Bh | 108Hs | 109Mt |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  | francium | radium | actinium |  | rutherfordium | dubnium | seaborgium | bohrium | hassium | meitnerium |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 2,8,18,32, | 18,8,1 | 18,8,2 | 18,9,2 |  | 32,10,2 | 32,11,2 | 32,12,2 | 32,13,2 | 32,14,2 | 35,15,2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  | lanthaniden | 140,1 | 140,9 | 144,2 | 145 | 150,4 | 152,0 | 157,3 | 158,9 | 162,5 | 164,9 | 167,3 | 168,9 | 173,0 | 175,0 |
|  |  |  |  |  |  | 58Ce | 59Pr | 60Nd | 61Pm | 62Sm | 63Eu | 64Gd | 65Tb | 66Dy | 67Ho | 68Er | 69Tm | 70Yb | 71Lu |
|  |  |  |  |  |  | cerium | praseodymium | neodymium | promethium | samarium | europium | gadolinium | terbium | dysprosium | holmium | erbium | thulium | ytterbium | lutetium |
|  |  |  |  |  |  | 2,8,18, | 19,19,2 | 21,8,2 | 22,8,2 | 25,8,2 | 25,9,2 | 27,8,2 | 28,8,2 | 29,8,2 | 30,8,2 | 31,8,2 | 32,8,2 | 32,9,2 |  |  |
|  |  |  |  |  | actiniden | 232,0 | 231 | 238,0 | 237 | 244 | 243 | 247 | 247 | 251 | 252 | 257 | 257 | 255 | 257 |
|  |  |  |  |  |  | 90Th | 91Pa | 92U | 93Np | 94Pu | 95Am | 96Cm | 97Bk | 98Cf | 99Es | 100Fm | 101Md | 102No | 103Lr |
|  |  |  |  |  |  | thorium | protactinium | uraan | neptunium | plutonium | americium | curium | berkelium | californium | einsteinium | fermium | mendelevium | nobelium | lawrencium |
|  |  |  |  |  |  | 2,8,18,32, | 18,10,2 | 20,9,2 | 21,9,2 | 22,9,2 | 24,8,2 | 25,8,2 | 25,9,2 | 27,8,2 | 28,8,2 | 29,8,2 | 30,8,2 | 31,8,2 | 32,8,2 | 32,9,2 |

# Gegevensblad 2

### NMR-spectroscopie (alleen met 1H)

**enkele -waarden1)**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 0,9 | CH3-C | 2,3 | CH3-N | 3,3 | -C-CH-CO-Ar |
| 1,1 | CH3-C-C=C | 2,3 | -C-CH2-C=C | 3,3 | CH3-O-R |
| 1,3 | CH3-C-O | 2,3 | -C-CH2-C≡N | 3,3 | CH3-N+ |
| 1,4 | -C-CH2-C | 2,4 | CH3-CO-O-Ar | 3,4 | -C-CH2-O-R |
| 1,5 | -C-CH-C | 2,4 | -C-CH2-CO-R | 3,5 | -C-CH2-Br |
| 1,6 | CH3-C=C | 2,4 | -C-CH2-S | 3,6 | -C-CH2-OH (voor CH2) |
| 1,6 | CH3-C-NO2 | 2,4 | -C-CH2-C=C-CO | 3,6 | -C-CH2-Cl |
| 1,7 | -C-CH2-C-C=C | 2,4 | C=C(CH2)-CO | 3,7 | CH3-O-CO-R |
| 1,8 | C=C(CH3)-CO | 2,5 | -C-CH2-N | 3,7 | -C-CH-O-R |
| 1,9 | -C-CH2-C-O | 2,6 | CH3-CO-Ar | 3,8 | CH3-O-Ar |
| 2,0 | CH3-CO-N-R | 2,7 | -C-CH2-Ar | 3,9 | -C-CH-OH (voor CH) |
| 2,0 | CH3-CO-OR | 2,7 | -C-CH-CO-R | 4,1 | -C-CH2-O-CO-R |
| 2,0 | -C-CH-C-O | 2,7 | -C-CH-C≡N | 4,1 | -C-CH-N-CO-R |
| 2,1 | CH3-S | 2,8 | -C-CH-N | 4,3 | -C-CH2-O-Ar |
| 2,1 | -C-CH2-C-NO2 | 2,9 | CH3-N-CO-R | 4,4 | -C-CH2-NO2 |
| 2,2 | CH3-CO-R | 3,0 | CH3-N-Ar | 4,7 | -C-CH-NO2 |
| 2,2 | -C-CH2-CO-N-R | 3,0 | -CH-Ar | 4,8 | -C-CH-O-CO-R |
| 2,2 | -C-CH2-CO-O-R | 3,2 | -C-CH-S | 7,3 | C6H6 (benzeen) |
| 2,3 | CH3-Ar | 3,2 | -C-CH2-I |  |  |

**De volgende -waarden variëren met de pH, temperatuur en oplosmiddel (Ar = arylgroep)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 0,5-4,51-54,5-103-69-135-12 | R-OHR-NH2; RNHRAr-OHAr-NH2; Ar-NHRRCOOHRCONH2; RCONR | 4,5-5,5 |  |
|  |  | 7-10 |  |

1) (chemische verschuiving in ppm ten opzichte van TMS-piek)

## Waarden van enige constanten

*p*o 1,01325⋅105 Pa

0 °C 273,15 K

*N*A 6,02214⋅1023 J mol−1 K−1

*R* 8,3145 J mol−1 K−1 = 8,3145⋅10−2 L bar mol−1 K−1

*h* 6,62607⋅10−34 J s

*c* 2,99792458⋅108 m s−1

*e* 1,6021765⋅10−19 C

*F* 9,64853⋅104 C mol−1

*m*e 9,10939⋅10−31 kg

# 22e NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

## EINDTOETS PRACTICUM

*woensdag 13 juni 2001, 13.00 - 17.00 u*

Zetmeelconcern AVEBE

Research & Development

Foxhol



1. **Deze practicumtoets bestaat uit drie onderdelen: een synthese en twee analyses.**
* **Voor de drie onderdelen heb je, inclusief het invullen van de antwoordbladen, in totaal vier klokuren.**
* **Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en periodiek systeem.**
* **De score voor de praktische vaardigheid is maximaal 10 punten.**
* **De maximumscore voor de synthese en de actieve-chloorbepaling is 11 punten, voor de zure-groepenbepaling 8 punten.**
* **Lever de antwoordbladen en het syntheseproduct op tijd bij de zaalassistent in.**

### Toets 1. Bepaling van het actief chloorgehalte van een chloorbleekloog oplossing

Het meest gebruikte reagens om aardappelzetmeel af te breken is natriumhypochloriet

(NaOCl in chloorbleekloog). Om een goed verloop van de oxidatie te verkrijgen is het van

belang dat er voldoende actief chloor aanwezig is, d.w.z. chloor dat in staat is om te oxideren.

Met actief chloor wordt het aantal gram Cl2 per 100 mL van de oplossing bedoeld.

#### Benodigdheden

- zwavelzuur 2,6 M

- kaliumjodide 1 M

- natriumthiosulfaat 0,1000 M

- 0,5 % zetmeeloplossing

#### Werkwijze

Pipetteer 10,00 mL hypochloriet oplossing in een maatkolf van 100 mL en vul aan tot de streep. Dit is de gebruiksoplossing. Breng in een erlenmeyer van 250 mL ca 50 mL demiwater. Pipetteer 10,00 mL uit de maatkolf en breng dit over in de erlenmeyer. Voeg 20 mL 2,6 M zwavelzuur toe. Voeg vervolgens 15 mL 1 M kaliumjodide toe. Titreer snel met 0,1000 M natriumthiosulfaat tot een lichtgele kleur. Voeg 2 mL stijfseloplossing toe en titreer

tot kleurloos. Voer de bepaling in triplo uit vanaf de gebruiksoplossing.

#### Vragen

- Stel de reactievergelijking(en) op van de reactie(s) die optreedt (optreden).

* Bereken het actief chloorgehalte in chloorbleekloog..

### Toets 2. Bepaling van het gehalte aan carboxyl groepen in geoxideerd zetmeel

#### 1. Inleiding

Bij de oxidatie van zetmeel m.b.v. natriumhypochloriet worden er carboxylgroepen gevormd.

In dit voorschrift wordt een methode gegeven voor de bepaling van het gehalte aan carboxylgroepen van geoxideerd zetmeel.

De carboxylgroepen worden door suspenderen in zoutzuur in de zure vorm gebracht, waarna het gewassen monster wordt geresuspendeerd en getitreerd met natriumhydroxide.

#### 2. Benodigdheden

- zoutzuur 1 M.

- natriumhydroxide 0,1000 M.

- fenolftaleïen oplossing.

#### 3. Werkwijze

Weeg 5 g van het monster tot op 0,1 mg nauwkeurig in een bekerglas van 100 mL. Voeg 25 mL zoutzuur 1 M toe aan het bekerglas en roer gedurende minimaal 15 minuten.

Filtreer de suspensie onder vacuüm door een gesinterd glazen filterkroes. Was de verkregen filterkoek met water totdat het filtraat geen chloride ionen meer bevat. Hiervoor zal minimaal 300 mL water nodig zijn. Breng de verkregen koek kwantitatief met spatel en ca. 100 mL water over in een erlenmeyer van 300 mL. Titreer de oplossing met 0,1000 M natriumhydroxide tot blijvend roze met fenolftaleïen als indicator. Voer de bepaling in duplo uit.

#### 4. Vragen

* Bereken het gehalte aan carboxyl groepen in het monster (µmol/g).

#### Toets 3. De synthese van *par*a-nitroaceetanilide uit aceetanilide

#### Reactie



#### Benodigdheden

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Aceetanilide | Mw=135,17 g/mol |  |  |
| Azijnzuur | Mw=60,0 g/mol | R: 10, 35 | S: 2, 23, 26 |
| Salpeterzuur | Mw=63,0 g/mol | R: 8, 35 | S: 23, 26, 36 |
| Zwavelzuur | Mw=98,1 g/mol | R: 35 | S: 2, 26, 30 |
| Natriummonowaterstoffosfaat(oplossing) | Mw=84,0 g/mol |  |  |
| Diethylether | Mw=74 g/mol | R: 11 | S: 7, 16 |

#### Procedure

Doe 6,5 g aceetanilide in een 100 mL erlenmeyer en voeg 10 mL azijnzuur toe (pas op: bijtende vloeistof) en verwarm het geheel op een verwarmingsplaatje in de zuurkast totdat de aceetanilide is opgelost. Koel de erlenmeyer tot kamertemperatuur in een ijsbad en voeg daarna 10 mL geconcentreerd zwavelzuur toe. Hierdoor zal de temperatuur van het mengsel weer toenemen tot ca. 60 o C. Koel het geheel daarna tot ca. 10 o C in een ijsbad (dit geeft een visceuze oplossing).

Voeg een mengsel van 3,5 mL salpeterzuur en 5 mL zwavelzuur voorzichtig toe aan de aceetanilide-oplossing, maximaal 1 mL in één keer. Houd beide erlenmeyers hierbij in het ijsbad, zodat de temperatuur van het reactiemengsel tussen 10 en 20 o C blijft. Meng het geheel goed door na elke additie. Het toevoegen zal zo’n 15 minuten in beslag nemen.

Na additie laten we het reactiemengsel opwarmen tot kamertemperatuur en gedurende 30 minuten bij kamertemperatuur staan. Controleer hierbij de temperatuur. Loopt deze op tot boven 25° C, koel de erlenmeyer dan weer in het ijsbad. Mocht koelen noodzakelijk zijn laat dan na koelen het mengsel nog 30 minuten bij kamertemperatuur staan.

Giet het reactiemengsel in een bekerglas met 100 mL water en 25 g ijs. Filtreer het lichtgele precipitaat dat hierbij ontstaat af over een büchnertrechter onder vacuüm. Druk zoveel mogelijk zuur uit de filterkoek met behulp van een spatel (Draag beschermende handschoenen in verband met de giftigheid van nitro-verbindingen). Het precipitaat is volumineus. Wees dus voorzichtig bij het overbrengen in de büchnertrechter.

Was de filterkoek met 100 mL 15%-ige natriummonowaterstoffosfaat-oplossing en was vervolgens met drie porties ijskoud water van 30 mL. Druk zoveel mogelijk water uit de filterkoek met behulp van een spatel. Was het ruwe product met ijskoude ether zodat het sneller droogt. Overhandig het product op een van te voren gewogen horlogeglas aan de zaalassistent. Het product moet minimaal 1 uur drogen in de vacuümstoof.

#### Bepaal de opbrengst

Bepaal de opbrengst door het gedroogde product te wegen.

#### Zuiverheid

De zuiverheid zal d.m.v. TLC bepaald worden door de zaalassistenten.

#### Vragen

* Geef de elektronenformule van het reactieve deeltje in de nitrering.
* Geef de structuurformule van het voornaamste bijproduct van de reactie..

### Antwoordblad practicum bepaling van het actief chloorgehalte

Naam:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 1e bepaling | 2e bepaling | 3e bepaling |
| Beginstand buret in mL |  |  |
| Eindstand buret in mL |  |  |
| Verbruik in mL |  |  |

Ø Het actief chloorgehalte in het verstrekte monster: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ gram Cl2 / 100 mL

#### Berekening:

Ø Reactievergelijking(en) op van de reactie(s) die optreedt (optreden):.

### Antwoordblad practicum bepaling van zure groepen

Naam:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 1e bepaling | 2e bepaling | 3e bepaling |
| Ingewogen in g |  |  |
| Beginstand buret in mL |  |  |
| Eindstand buret in mL |  |  |
| Verbruik in mL |  |  |

Het gehalte aan zure groepen is: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ mmol/g

Berekening:.

### Antwoordblad practicum synthese van *par*a-nitroaceetanilide

Naam:

Ø De electronenformule van het reactieve deeltje in de nitrering is:

Ø De structuurformule van het voornaamste bijproduct van de reactie is:

paraaf

Ø Opbrengst en berekening

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Massa ingewogen aceetanilide | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ g |  |
| Massa leeg horlogeglas | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ g |  |
| Massa ruw product en horlogeglas | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ g |  |
| Opbrengst | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ mol % |  |

#### Berekening:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Paraaf zaalassistent voor ingeleverd product | Voor drogen | gedroogd product |

Verder gegeven:

Periodiek systeem der elementen met relatieve atoommassa’ s en elektronenconfiguraties