

**42nd International Chemistry Olympiad
Japan, 2010**

**Theoretical
Examination
Problems**



**Chemistry : the key to our future
The University of Tokyo, July 24**

Country	
Name	
Student Code	
Language	

Instructies

- Schrijf je **naam en studentcode** in de daarvoor gereserveerde ruimte bovenaan elk antwoordblad.
- Je krijgt 5 klokuren om aan de theorietoets te werken.
- Gebruik uitsluitend de pen en de rekenmachine die verstrekt is.
- Alle resultaten moeten worden geschreven binnen de daarvoor bestemde kaders. Alles wat daarbuiten wordt geschreven zal niet worden beoordeeld en je krijgt er ook geen punten voor. Gebruik de achterkant van de bladen als je eventueel kladpapier nodig hebt.
- Als dat gevraagd wordt, schrijf dan de relevante berekeningen binnen de daarvoor bestemde kaders. Als je dan slechts een correct eindresultaat voor een weliswaar complex probleem vermeldt, dan levert dat geen punten op.
- Numerieke antwoorden zijn waardeloos zonder de juiste eenheden. Als je op plaatsen waar dat vereist is geen eenheden vermeldt, levert dat veel strafpunten op.
- Je moet ogenblikkelijk na het STOP-signaal stoppen met je werk. Als je nog langer doorgaat, kan dit leiden tot diskwalificatie voor de toets.
- Als je met de theorietoets klaar bent, moet je de bladen in de daarvoor bestemde envelop doen. Verzegel zelf de envelop.
- Je mag je plaats pas verlaten wanneer je daarvoor toestemming hebt gekregen van de surveillanten.
- Deze theorietoets heeft 20 bladzijden. Het antwoordenboekje omvat 17 bladzijden.
- Een officiële Engelstalige versie is –alleen ter verduidelijking– bij de surveillant(e) op verzoek ter inzage te krijgen.

Fysische constanten en formules

naam	symbool	waarde		
constante van Avogadro	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	algemene gaswet	$pV = nRT$
algemene gasconstante	R	$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	gibbsenergie	$G = H - TS$
constante van Faraday	F	96485 C mol^{-1}	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cel}}$	
constante van Planck	h	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	vergelijking van Nernst	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
lichtsnelheid	c	$2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	energie van een foton	$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$
0 °C		273,15 K	wet van Lambert-Beer	$E = 10 \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

In berekeningen met evenwichtsconstanten zijn alle concentraties uitgedrukt in de eenheidsconcentratie 1 mol L^{-1} . In deze theorietoets mogen alle gassen als ideaal beschouwd worden.

Periodiek systeem met relatieve atoommassa's

1 H 1.01																	18 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											13 B 10.81	14 C 12.01	15 N 14.01	16 O 16.00	17 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Opgave 1 8% van het totaal

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	totaal
2	4	2	1	1	1	3	2	1	17

In 1894 publiceerde Lord Rayleigh dat de massa van stikstofgas op een chemische manier bereid, verschillend was van stikstofgas geëxtraheerd uit de atmosfeer, zoals te zien is in Tabellen 1 en 2. Later werd dit verschil toegeschreven aan de aanwezigheid van argon in *atmosferisch stikstofgas*. De massa's van de gasen werden gemeten door gebruik te maken van een glazen vat met bekend volume onder atmosferische druk ($1,013 \cdot 10^5$ Pa).

Tabel 1. Massa van *atmosferisch stikstofgas* aanwezig in het vat

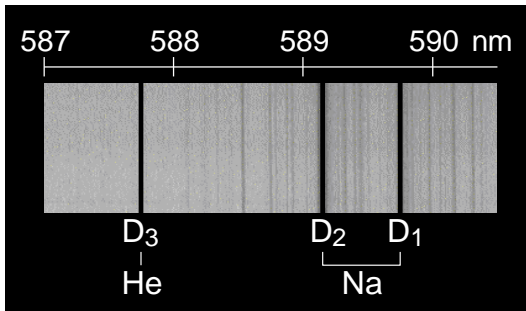
Uit stikstof(V)oxide	2,3001 g
Uit stikstof(III)oxide	2,2990 g
Uit ammoniumnitriet gezuiverd bij hoge T (roodgloeiend)	2,2987 g
Uit ureum	2,2985 g
Uit ammoniumnitriet koud gezuiverd	2,2987 g
Gemiddelde	2,2990 g

Tabel 2. Massa van *atmospheric stikstofgas* aanwezig in het vat

O ₂ werd verwijderd door heet koper (1892)	2,3103 g
O ₂ werd verwijderd door heet ijzer (1893)	2,3100 g
O ₂ werd verwijderd door een ijzerhoudend hydraat (1894)	2,3102 g
Gemiddelde	2,3102 g

- a) Bereken het volume V (m³) van het vat aangewend door Rayleigh door gebruik te maken van de gemiddelde massa van *chemisch stikstofgas*. Dit gas werd beschouwd als zuiver stikstofgas. Ga ervan uit dat de metingen werden uitgevoerd bij 15 °C.
- b) Bereken de molfractie x van argon aanwezig in Rayleigh's *atmosferisch stikstofgas* door aan te nemen dat argon en stikstofgas de enige bestanddelen zijn. Maak bij de berekeningen gebruik van de gemiddelde massa's van *atmosferisch* en *chemisch stikstofgas*.

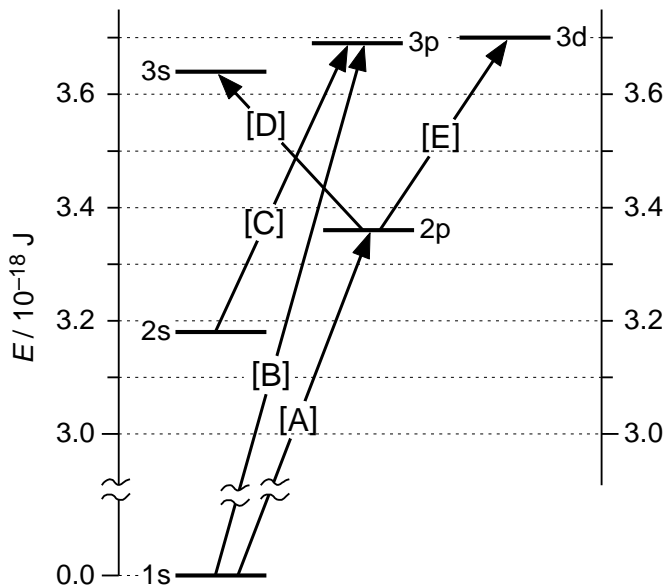
Ramsay en Clève ontdekten in 1895 nagenoeg tegelijk en onafhankelijk van elkaar helium in cleviet. (Dit is een mineraal –een onzuivere variëteit van uraniniet - dat bestaat uit uraanoxide en uit oxiden van lood, thorium en zeldzame aarden). Het gas geëxtraheerd uit dit mineraal vertoonde een unieke spectraallijn bij ongeveer 588 nm (in Fig. 1 aangeduid met D₃). Dit werd voor het eerst waargenomen in het spectrum van de zon tijdens een volledige zonsverduistering in 1868. Deze spectraallijn bevindt zich naast de bekende spectraallijnen D₁ en D₂ van natrium.



Figuur 1. De spectraallijnen rond 588 nm

- c) Bereken de energie E [J] van een foton met de golflengte van de spectraallijn D_3 van helium zoals aangeduid in Figuur 1.

Figuur 2 toont een energiediagram van de atoomorbitalen van helium. De pijlen duiden de “toegelaten” overgangen aan die in overeenstemming zijn met het spectroscopisch principe.



Figuur 2. Energiediagram van de atoomorbitalen van helium wanneer een elektron zich in het 1s orbitaal bevindt.

- d) Identificeer de overgang die hoort bij de spectraallijn D_3 van helium. Haal deze uit de overgangen [A] tot en met [E] aangegeven in Fig. 2. Vink op het antwoordblad één van onderstaande mogelijkheden aan:

[A] [B] [C] [D] [E]

e) Welke reactievergelijking verklaart het voorkomen van helium in cleviet? Vink op het antwoordblad één van onderstaande mogelijkheden aan:

- [A] $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$
- [B] $\text{UHe}_2 \rightarrow \text{U} + 2\text{He}$
- [C] $^{240}\text{U} \rightarrow ^{240}\text{Np} + \beta^-$
- [D] $^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{95}\text{Y} + ^{139}\text{I} + 2n$

Argon wordt ook teruggevonden in mineralen zoals *malacon*.

f) Welke reactievergelijking verklaart het voorkomen van argon in mineralen? Vink op het antwoordblad één van onderstaande mogelijkheden aan:

- [A] $\text{ArF}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{F}_2$
- [B] $\text{ArXe} \rightarrow \text{Ar} + \text{Xe}$
- [C] $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \epsilon/\beta^+$ (elektronvangst / positronemissie)
- [D] $^{126}\text{I} \rightarrow ^{126}\text{Ar} + \beta^-$

De verhouding van de warmtecapaciteit bij constante druk tot deze bij constant volume is één van de sterkste bewijzen van het eenatomig karakter van argon en helium. Deze verhouding, $\gamma = C_p / C_v$, bedraagt $5/3$ ($1,67 \pm 0,01$) voor een monoatomisch gas. De verhouding werd afgeleid uit de meting van de geluidssnelheid v_s door gebruik te maken van onderstaande formule. f en λ zijn respectievelijk de frequentie en de golflengte van het geluid; R , T , en M zijn respectievelijk de gasconstante, de absolute temperatuur en de molaire massa.

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

De golflengte λ van het geluid van een onbekend gasmonster werd gemeten. Deze bedroeg $0,116$ m bij een frequentie f van 3520 Hz ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$), een temperatuur van $15,0$ °C en onder atmosferische druk ($1,013 \cdot 10^5$ Pa). De dichtheid ρ van het gas bij deze omstandigheden bedroeg $0,850 \pm 0,005$ kg m⁻³.

g) Bereken de molaire massa M [kg mol⁻¹] van dit gas.

h) Bereken de verhouding van de warmtecapaciteit γ voor dit gasmonster.

i) Welk gas is dit? Vink op het antwoordblad één van onderstaande mogelijkheden aan:

[A] HCl

[B] HF

[C] Ne

[D] Ar

Opgave 2 6% van het totaal

2a	2b	2c	2d	2e	totaal
4	4	4	3	5	20

Kristalstructuur van alkalimetaalhaliden

In de kristallen van de ionverbindingen bevinden de kationen zich meestal in de interstitiële holtes van het dichtstgestapeld rooster van de anionen. Wanneer de kationen in contact komen met de dichtstbijzijnde anionen, wordt de structuur van het ionkristal stabiel. Dit is het geval bij bijvoorbeeld natriumchloride.

In het kristal van natriumchloride vormen zowel de Na^+ - als de Cl^- -ionen een vlakgecentreerde kubus.

- a) Geef het aantal Na^+ - en Cl^- -ionen die aanwezig zijn in de eenheidscel. Geef eveneens het coördinatiegetal van de Na^+ en Cl^- -ionen aanwezig in een natriumchloridekristal.

De ionstraal van Na^+ - en Cl^- -ionen in het kristal van natriumchloride bedragen respectievelijk 0,102 nm en 0,181 nm.

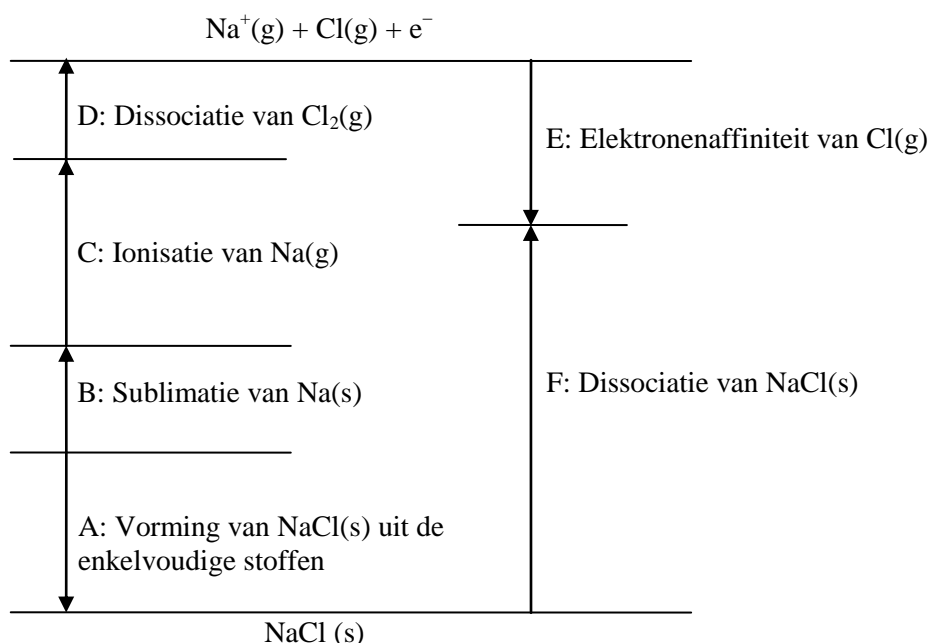
- b) Bereken de dichtheid [kg m^{-3}] van het natriumchloridekristal.

Born-Habercyclus en roosterenthalpie

Bij ionverbindingen zoals natriumchloride is de warmteontwikkeling bij de vorming van een rooster uit de gasvormige ionen zeer hoog en de entropieverandering juist klein. Daarom wordt de roosterenthalpie m.b.v. een Born-Habercyclus berekend uit gegeven enthalpiewaarden.

Onderstaande figuur geeft de Born-Haber cyclus van NaCl. “g” en “s” staan respectievelijk voor “gas” en “vast” (aggregatietoestand).

- c) Geef de reactievergelijking voor stap A en voor stap F.



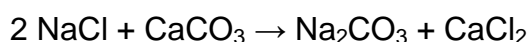
- d) Bereken de roostervormingsenthalpie van NaCl [kJ mol^{-1}].
Maak daarbij gebruik van onderstaande enthalpiewaarden die horen bij reacties aanwezig in de Born-Haber cyclus.

Vorming van NaCl(s)	Sublimatie van Na(s)	Ionisatie van Na(g)	Dissociatie van Cl ₂ (g)	Elektronen-affiniteit van Cl(g)
-411 kJ mol^{-1}	109 kJ mol^{-1}	496 kJ mol^{-1}	242 kJ mol^{-1}	-349 kJ mol^{-1}

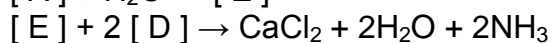
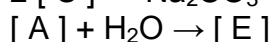
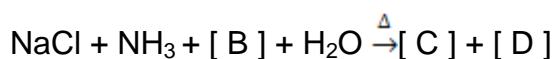
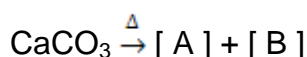
Synthese van natriumcarbonaat via het ammonia-soda proces (Solvay proces)

Natriumcarbonaat (watervrij) is een grondstof die gebruikt wordt bij de bereiding van glas, medicijnen, alkalische detergents en dergelijke.

De totale chemische reactie bij het ammonia-sodaproces, is:



De reactie tussen natriumchloride en calciumcarbonaat gebeurt niet in één stap. Het proces bestaat uit vijf opeenvolgende stappen. Bij dit proces wordt ammonia gebruikt.



Δ verwijst naar het gebruik van warmte tijdens het proces.

- e) Geef de formules van de verbindingen [A] tot en met [E] die voorkomen in bovenstaande reacties.

Opgave 3 7% van het totaal

3a	3b	3c	3d	totaal
2	3	1	3	9

Het chemisch zuurstofverbruik (COD) heeft betrekking op de hoeveelheid oxideerbare stof, zoals organische verbindingen, in een monsteroplossing. Het wordt gebruikt als indicator voor de waterkwaliteit in zeeën, meren en moerassen. Het COD van kraanwater moet bijvoorbeeld lager zijn dan 1 mg L^{-1} . Het COD (mg L^{-1}) is de massa O_2 (mg) die hetzelfde aantal mol elektronen opneemt als bij behandeling van 1 L monsteroplossing met een sterke oxidator nodig is. Een voorbeeldbepaling staat hieronder.

Werkwijze van de bepaling

1000 mL van een monsteroplossing wordt met een voldoende hoeveelheid zwavelzuur aangezuurd. De chloride-ionen worden verwijderd door toevoegen van een zilvernitraatoplossing. Aan de monsteroplossing wordt 100 mL $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ kaliumpermanganaatoplossing toegevoegd en dit mengsel wordt gedurende 30 minuten verwarmd. Daarna wordt 100 mL $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ standaard natriumoxalaatoplossing ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaOOC-COONa) toegevoegd. Het mengsel wordt flink geroerd. De oxalaationen die niet reageren worden getitreerd met $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ kaliumpermanganaatoplossing; voor de titratie werd 30,0 mL van de oplossing gebruikt.

- a) Geef de vergelijking van de redoxreactie tussen kaliumpermanganaatoplossing en natriumoxalaatoplossing.
- b) Bereken de hoeveelheid O_2 (mg) die hetzelfde aantal mol oxideerbare stof kan oxideren als 1,00 mL $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ kaliumpermanganaat.
- c) Kies uit onderstaande opties de beste reden om de chloride-ionen te verwijderen:
- [A] Een gedeelte van de chloride-ionen reageert met kaliumpermanganaat en dat leidt tot een fout in het COD.
 - [B] Een gedeelte van de chloride-ionen reageert met natriumoxalaat en dat leidt tot een fout in het COD.
 - [C] Een gedeelte van de chloride-ionen reageert met organische verbindingen in de monsteroplossing en dat leidt tot een fout in het COD.
 - [D] Er ontstaat een kleur tijdens de titratie en dat leidt tot een fout in het COD.
- d) Bereken het COD (mg L^{-1}) van de monsteroplossing, zoals beschreven in bovenstaande werkwijze.

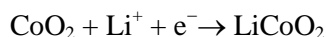
Opgave 4 6% van het totaal

4a	4b	4c	4d	totaal
2	3	2	1	8

De herlaadbare lithiumionbatterij is in Japan ontwikkeld.

De standaard bronspanning van de batterij is 3,70 V.

Neem aan dat de halfreactie aan de kathode is:



en de halfreactie aan de anode:



- a) Geef de reactievergelijking van de totaalreactie van de batterij en Bereken de waarde van de standaard gibbsenergie (in kJ mol^{-1}) van de reactie.

De elektrodematerialen in de batterij zijn LiCoO_2 en grafiet (C).

- b) Bereken de massa van de anode in volledig opgeladen toestand en in de volledig ontladen toestand, als in het begin 10,00 g LiCoO_2 en 10,00 g grafiet (C) aanwezig is.
- c) Bereken de energiedichtheid (de maximaal geproduceerde energie per massa-eenheid) van de lithiumionbatterij in kJ kg^{-1} .
Neem aan dat het kathode- en anodemateriaal in de juiste verhouding worden gebruikt en dat de som van de massa's van de elektroden 50,0% van de totale massa van de batterij is.
Ter vergelijking: de energiedichtheid van een loodaccu in een auto is ongeveer 200 kJ kg^{-1} .

Men gebruikt in de lithiumionbatterij een organisch oplosmiddel, omdat water hier niet kan worden gebruikt als oplosmiddel.

- d) Geef de formule van het gas dat ontstaat als water aanwezig is in het elektrolyt.

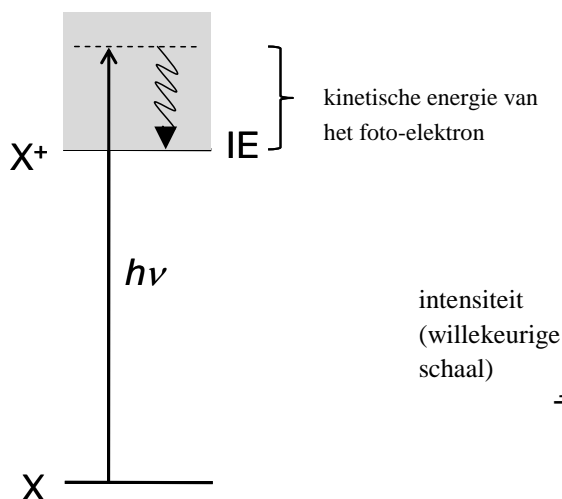
Opgave 5 7% van het totaal

5a-1	5a-2	5b	5c	5d	5e	5f	totaal
1	1	2	2	3	4	5	18

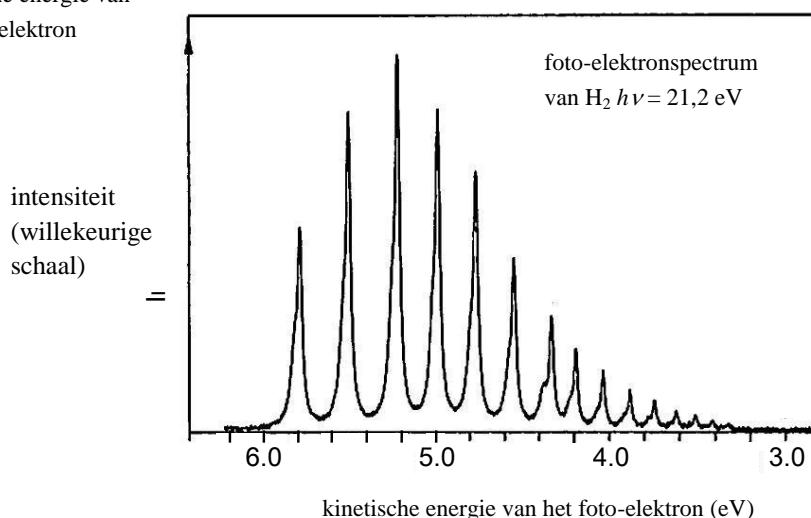
Als een atoom X straling absorbeert met een fotonenergie groter dan de ionisatie-energie van een atoom, wordt het atoom geïoniseerd tot X^+ . Het elektron (foto-elektron) wordt tegelijkertijd uitgezonden. Bij dit proces is sprake van energiebehoud (zie Fig. 1), d.w.z.:

fotonenergie ($h\nu$) = ionisatiepotentiaal (IP) van X + kinetische energie van het foto-elektron

Wanneer bijvoorbeeld een molecuul H_2 kortgolvig licht absorbeert, wordt een foto-elektron uitgestoten en een H_2^+ ion geproduceerd met verschillende vibratietoestanden. Een foto-elektronspectrum is een grafiek van het aantal foto-elektronen als functie van de kinetische energie van de foto-elektronen. In Fig. 2 zie je een karakteristiek foto-elektronspectrum als H_2 in de laagste vibratieniveau wordt bestraald door monochromatisch licht van 21,2 eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). Boven 6,0 eV worden geen foto-elektronen gedetecteerd.



Figuur 1. Schematisch diagram van foto-elektronspectroscopie.



Figuur 2. Foto-elektronspectrum van H_2 . De energie van het invallend licht is 21,2 eV.

- a-1)** Bepaal in één decimaal nauwkeurig het energieverval ΔE_{A1} (eV) tussen H_2 ($\nu = 0$) en H_2^+ ($\nu_{\text{ion}} = 0$). ν en ν_{ion} staan respectievelijk voor de vibratiekwantumgetallen van H_2 en H_2^+ .
- a-2)** Bepaal in één decimaal nauwkeurig het energieverval ΔE_{A2} (eV) tussen H_2^+ ($\nu_{\text{ion}} = 0$) en H_2^+ ($\nu_{\text{ion}} = 3$).

De energieniveaus E_n^H van een waterstofatoom worden gegeven door de vergelijking

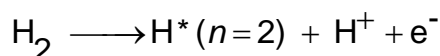
$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Hierin is n het hoofdkwantumgetal en Ry is een constante met energiedimensie. De energie van $n = 1$ naar $n = 2$ van het waterstofatoom is 10,2 eV.

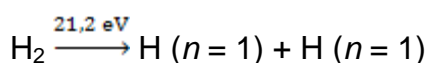
- b)** Bepaal in één decimaal nauwkeurig de ionisatie-energie E_B (eV) van het waterstofatoom.

In een experiment heeft men gemeten dat de drempelenergie voor de vorming van twee aangeslagen waterstofatomen H^* ($n = 2$) uit H_2 24,9 eV is.

- c)** Bepaal in één decimaal nauwkeurig de bindingsenergie E_C (eV) van H_2 .
- d)** Bepaal aan de hand van een energiecyclus in één decimaal nauwkeurig de bindingsenergie E_D (eV) van H_2^+ . Als je de waarden van E_B en E_C niet hebt, gebruik dan 15.0 eV voor E_B en 5.0 eV voor E_C .
- e)** Bereken in één decimaal nauwkeurig de drempelenergie E_E (eV) van de volgende dissociatieve ionisatiereactie:



Als H_2 monochromatisch licht van 21,2 eV absorbeert, vindt tegelijkertijd het volgende dissociatieproces plaats.



Twee waterstofatomen bewegen met dezelfde snelheid in tegengestelde richting.

- f)** Bereken de snelheid v (m s^{-1}) van de waterstofatomen gevormd in bovenstaande reactie. Neem aan dat H_2 in rust is. Als je de waarde van E_C niet hebt, moet je voor E_C 5,0 eV nemen.

Opgave 6

7% van het totaal

6a	6b	6c	6d	totaal
5	4	6	11	26

Hieronder staat een beschrijving van vier soorten isomere organische verbindingen **A**, **B**, **C** en **D**. Ze hebben allemaal de formule $C_8H_{10}O$ en bevatten een benzeenring; die noemen we verzameling *X*. Als er stereo-isomeren zijn, moet je alle ruimtelijke structuurformules geven.

- Bij kamertemperatuur wordt een stukje natrium toegevoegd⁽¹⁾ aan **A**, **B** en **C** in reageerbuizen. Alleen bij **C** treedt waterstofgasontwikkeling op.
- Als een waterige oplossing van ijzer(III)chloride wordt toegevoegd aan **C** en **D**, wordt geen kleuring waargenomen bij **C** terwijl **D** wel wordt gekleurd.
- **A** wordt geoxideerd als een waterige oplossing van kaliumpermanganaat eraan wordt toegevoegd en het mengsel wordt verhit; aanzuring van het verhitte mengsel en de opwerking ervan⁽²⁾ levert benzeencarbonzuur op.
- Stel je voor dat een waterstofatoom aan de benzeenring wordt vervangen door een chlooratoom⁽³⁾, dan is het in principe mogelijk om vier soorten monochloor-structuurisomeren te krijgen, terwijl slechts twee van zulke isomeren kunnen worden verkregen uit **D**.
- Hydrogenering van de benzeenring in **C** en **D** bij gebruik van een katalysator geeft een verzadigd alcohol/verzadigde alcoholen. Het verzadigd alcohol/de verzadigde alcoholen uit **C** heeft/hebben geen asymmetrisch(e) koolstofat(o)m(en), maar die uit **D** heeft/hebben dat wel.

Beantwoord de volgende vragen. Denk erom dat elk verkeerd isomeer wordt afgestraft.

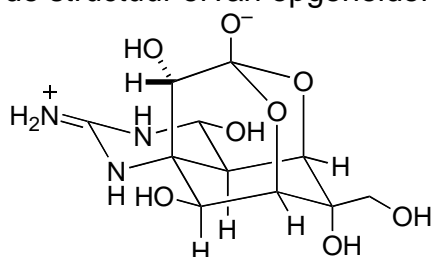
- Geef van bovengenoemde verzameling *X* de structuurformules van alle isomeren die GEEN waterstofgas leveren bij de onderstreepte procedure (1), waarbij een stukje natrium wordt toegevoegd aan zuivere monsters (indien het vloeistoffen zijn) of aan een geconcentreerde oplossing van een monster in een aprotisch oplosmiddel (bij een vaste stof).
- Geef van de verzameling *X* de structuurformules van alle isomeren die benzeencarbonzuur opleveren bij de onderstreepte procedure (2).
- Geef van de verzameling *X* de structuurformules van alle isomeren die vier verschillende monochloor-structuurisomeren kunnen opleveren bij de onderstreepte procedure (3).
- Geef de structuurformules van **A**, **B**, **C** en **D**. In het geval er meer mogelijkheden zijn, moet je alle mogelijke structuurformules geven.

Opgave 7 7% van het totaal

7a	7b	7c	7d	totaal
4	9	6	5	24

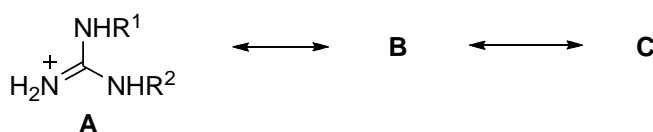
Bepaalde soorten kogelvis, *Fugu* in het Japans, worden in Japan zeer gewaardeerd als voedsel. Omdat de ingewanden (in het bijzonder de eierstokken en de lever) van de vis een krachtig gif (tetrodotoxine) bevatten, leidt het eten van deze vis na onjuiste bereiding tot voedselvergiftiging.

Vanaf het begin van de 20^e eeuw heeft men tetrodotoxine (**1**) bestudeerd. In 1964 is de structuur ervan opgehelderd.



tetrodotoxine (**1**)

De guanidinegroep in tetrodotoxine is sterk basisch. Het guanidiniumion dat bij protonering van de guanidinegroep ontstaat, wordt gestabiliseerd door de volgende mesomere structuren.



a) Teken de twee mesomere structuren **B** en **C**.

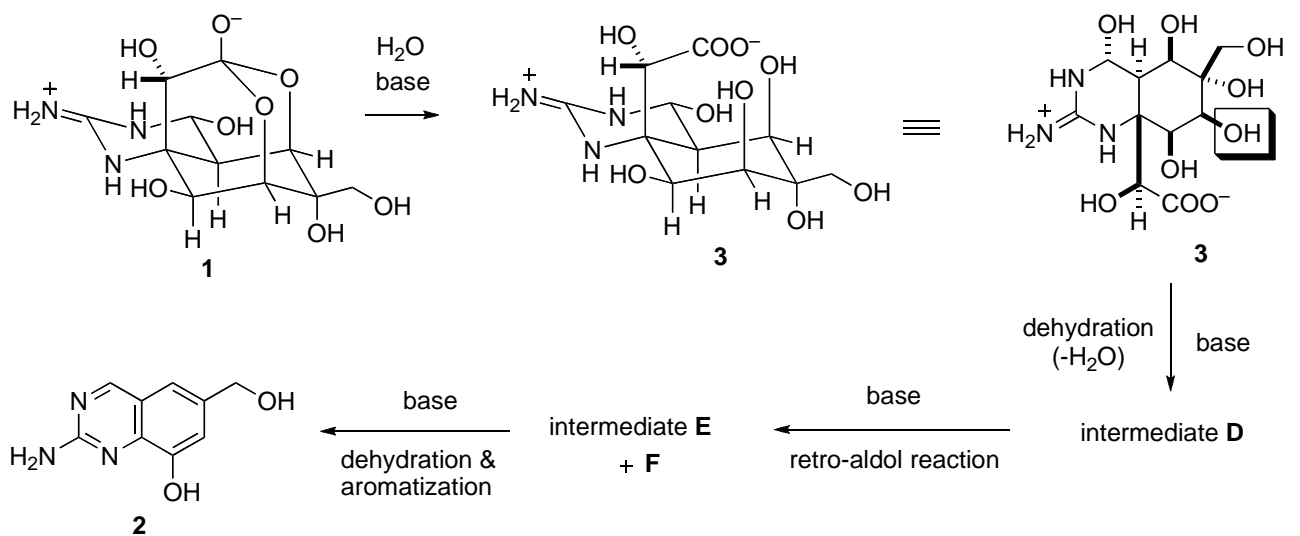
Bij de studie naar de structuur van tetrodotoxine werden veel derivaten gemaakt. Behandeling van tetrodotoxine (**1**) met kaliumhydroxide in ethanol en verhitting levert een chinazolinederivaat **2**. Deze geeft inzicht in de aard van het basisskelet van tetrodotoxine.

Het reactiemechanisme kan als volgt worden beschreven:

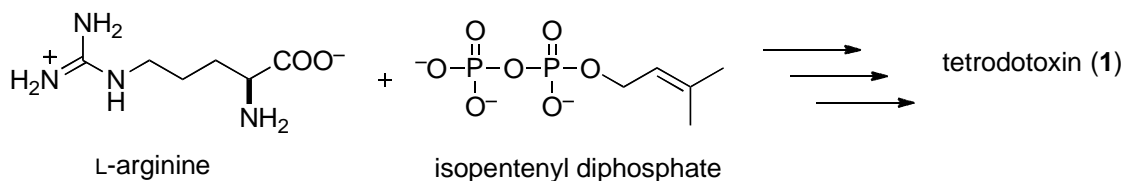
Eerst wordt tetrodotoxine gehydrolyseerd tot een carboxylaat. Dan wordt de hydroxylgroep die met een kader is aangegeven, geëlimineerd door een base, waarbij intermediair **D** ontstaat. Een retro-aldolreactie van **D** splitst een koolstof-koolstofbinding waarbij de intermediairen **E** en **F** ontstaan.

Tenslotte ontstaat er door dehydratering en aromatisering van **E** het chinalozinederivaat **2**.

b) Teken de ruimtelijke structuurformules van de genoemde intermediairen **D**, **E** en **F**.



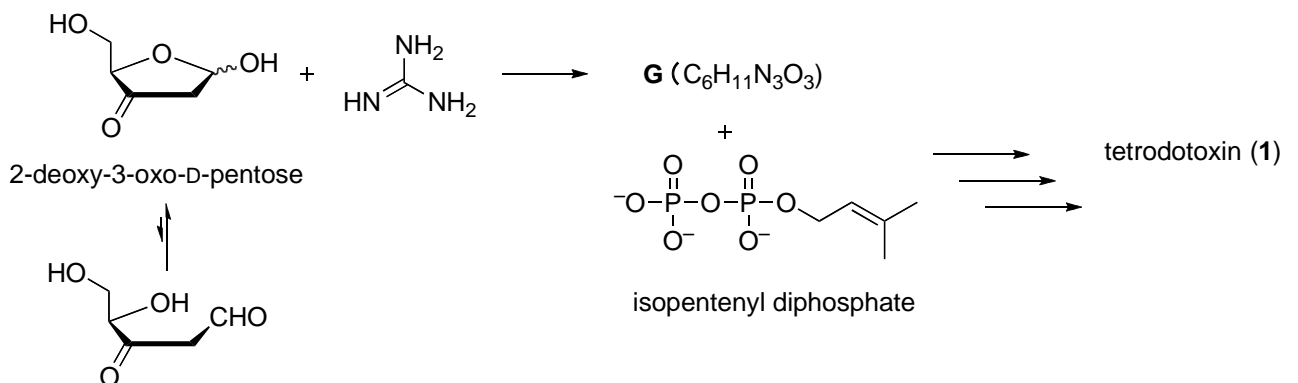
Hoewel de biosynthese van tetrodotoxine nog steeds moet worden opgehelderd, stelt men zich voor dat de biosynthese plaatsvindt uit L-arginine en isopentenylidifosfaat.



- c) Omcirkel alle koolstofatomen in tetrodotoxine die oorspronkelijk aanwezig waren in L-arginine.

In de jaren 1990 werd een alternatieve biosynthese geopperd.

Een condensatiereactie tussen 2-deoxy-3-oxo-D-pentose en guanidine levert intermediair **G** met een cyclisch guanidinedeelte (molecuulformule $C_6H_{11}N_3O_3$). Tetrodotoxine kan dan biologisch gesynthetiseerd worden uit intermediair **G** en isopentenylidifosfaat.

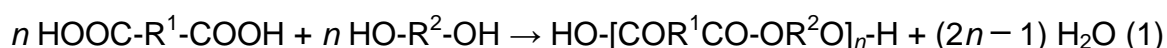


- d) Geef de ruimtelijke structuurformule van het voorgestelde intermediair **G**.

Opgave 8 6% van het totaal

8a-1	8a-2	8a-3	8b-1	8b-2	totaal
2	4	3	4	7	20

De veresteringsreactie tussen bifunctionele moleculen geeft door polycondensatie (condensatiepolymerisatie) één van de typisch lineaire kettingpolymeren zoals weergegeven is in vergelijking (1). De omstandigheden bij de polymerisatie bepalen de lengte van de polymeerketens; dus *de gemiddelde polymerisatiegraad X* (let op: $X = 2n$ in dit geval). Omdat X (en ook n) een gemiddeld getal voorstelt, is het niet altijd een geheel getal, maar een getal met decimalen.



X kan berekend worden uit het aantal gereageerde functionele groepen (in dit geval -COOH en -OH). De polymerisatiegraad p is gedefinieerd als $p = (N_0 - N) / N_0 (\leq 1)$, waarin N_0 en N respectievelijk het totaal aantal functionele groepen voor en na de polymerisatie voorstellen.

Bij iedere functionele groep van de dicarbonzuurmoleculen (**A**) en de diolmoleculen (**B**), voegen we de indices "A" of "B" toe, zoals bijvoorbeeld N_{0A} , N_{0B} en N_A of N_B en bijvoorbeeld $N_0 = N_{0A} + N_{0B}$ en $N = N_A + N_B$.

Als de beginhoeveelheden van beide monomeren ongelijk zijn, zoals bijv. $N_{0A} \leq N_{0B}$, wordt X uitgedrukt in p_A en r zoals weergegeven is in vergelijking (2). Hierin is $r = N_{0A} / N_{0B} (\leq 1)$ en $p_A = (N_{0A} - N_A) / N_{0A}$. Als $r = 1$, dan geldt dat p_A gelijk is aan p en vergelijking (2) wordt dan hetzelfde als de vergelijking van Carothers.

$$X = (1 + r) / (1 + r - 2p_A r) \quad (2)$$

a) Een hoeveelheid van een bepaalde nylon-6,6 wordt gemaakt door polycondensatie van *equimolaire* hoeveelheden adipinezuur (hexaandizuur) en hexamethyleendiamine (hexaan-1,6-diamine).

a-1) Teken de structuurformule van dit bepaalde nylon-6,6. (Let op: Wat zijn de eindgroepen als de polycondensatie begint met een *equimolair* mengsel?)

a-2) Bepaal in twee decimalen nauwkeurig de waarde van X , als de gemiddelde molecuulmassa M van dit nylon-6,6 gelijk is aan $5507,25 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$.

a-3) Bepaal in vijf decimalen nauwkeurig de waarde van p die noodzakelijk is om dit nylon-6,6 met $M = 5507,25 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ te maken. Als je geen antwoord gevonden hebt bij a-2), dan moet je daarvoor in de plaats 52,50 gebruiken.

b) De polyester met laagmoleculaire massa (oligo-ester) wordt bereid uit een mengsel van 36,54 gram adipinezuur (hexaandizuur) en een onbekende hoeveelheid (W (g)) van butaan-1,4-diol (Bdiol). Wanneer $p_A \rightarrow 1$, wordt de oligo-ester met $X = 11,00$ gevormd, waarbij Bdiol eenheden aan beide ketenuiteinden zitten.

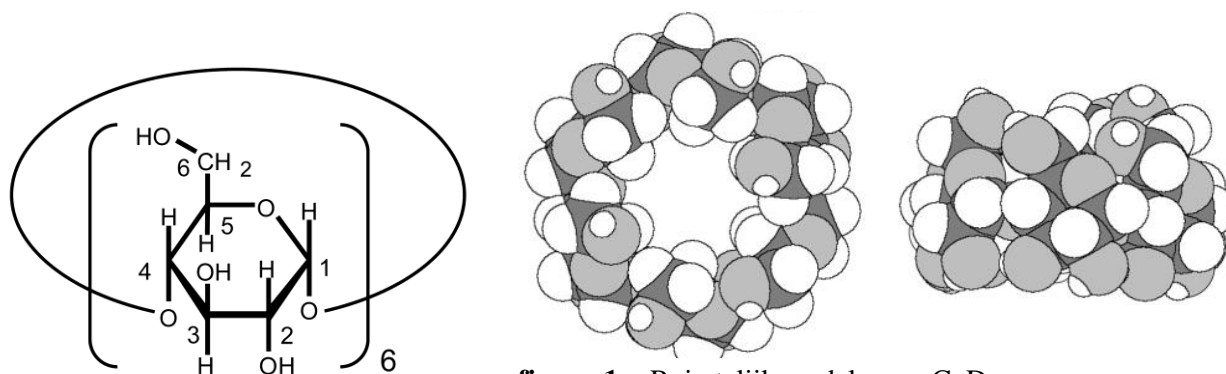
b-1) Teken de structuurformule van dit oligo-ester met $X = 11,00$.

b-2) Bereken op één decimaal nauwkeurig de onbekende hoeveelheid W (g).

Opgave 9 7% van het totaal

9a	9b	9c	9d	9e	9f	totaal
4	2	8	4	8	8	34

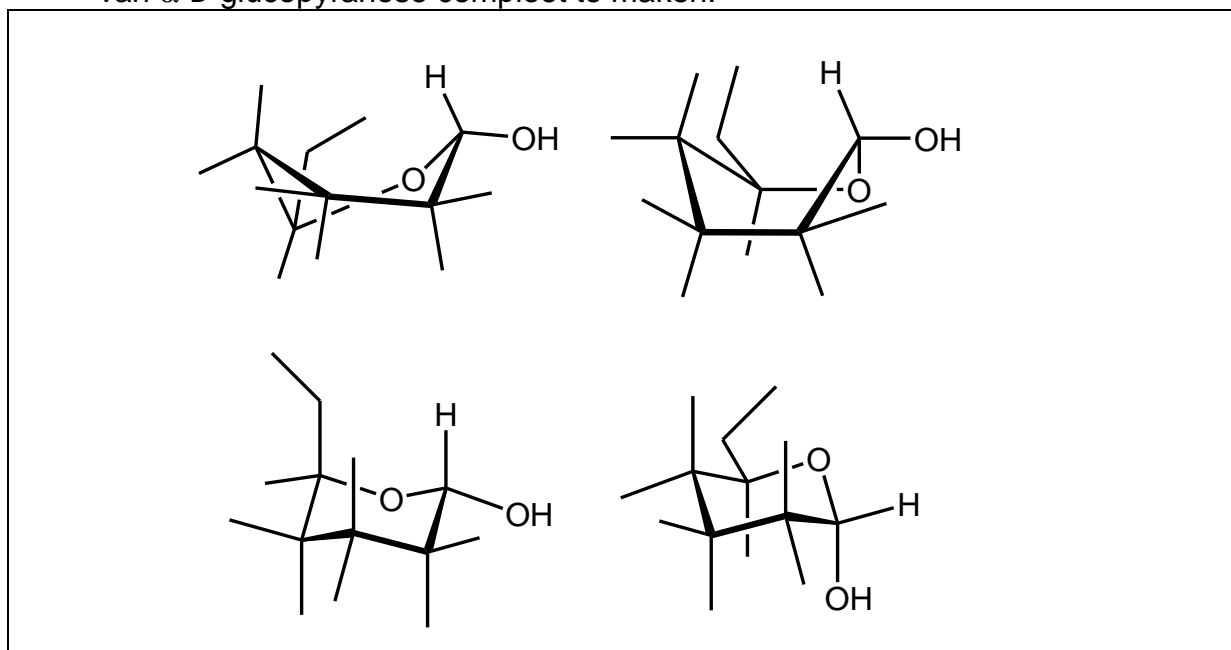
α -Cyclodextrine (α CyD), is een cyclisch oligosaccharide met zes $\alpha(1\rightarrow4)$ gekoppelde α -D-glucopyranose-eenheden. Dit kan ruimtelijk weergegeven worden als toroïde (zie figuur 1). α -D-glucopyranose-eenheden in α CyD komen vrijwel altijd voor in de meest stabiele stoelconformatie.



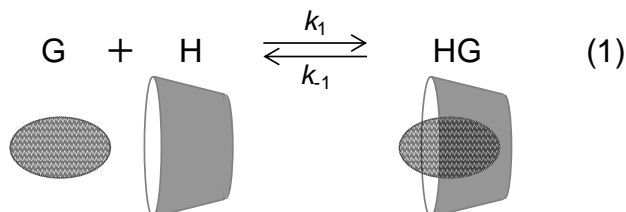
figuur 1. Ruimtelijk model van α CyD.
Links: bovenaanzicht. Rechts: zijaanzicht.

α CyD

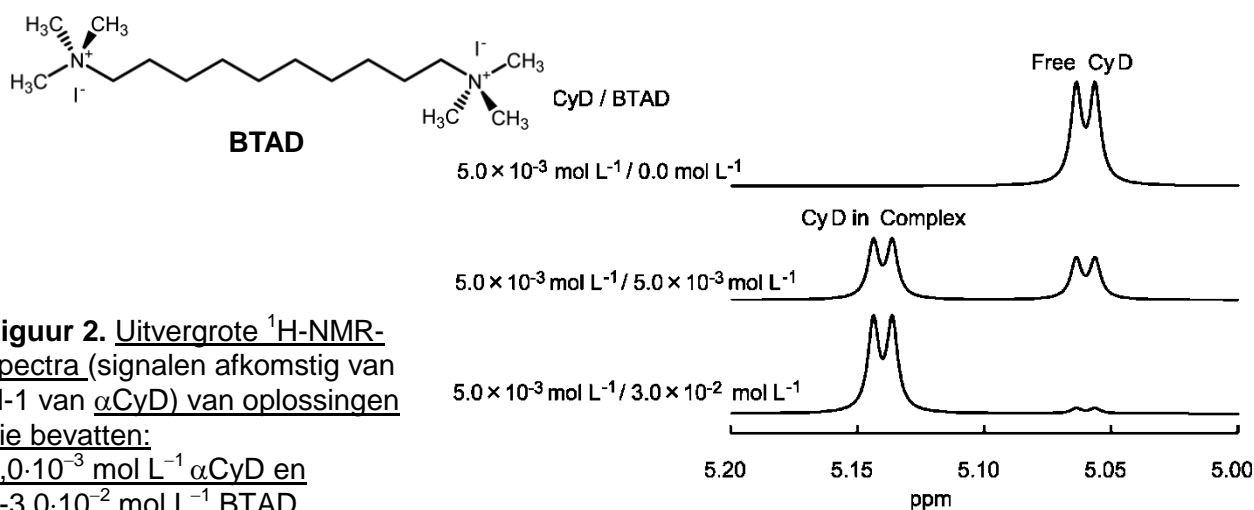
- a) Bepaal de absolute configuratie (*R* of *S*) van de asymmetrische koolstofatomen C-2 en C-5 van D-glucose. Teken ook de ruimtelijke structuurformule van de open ketenvorm van D-glucose.
- b) Kies de meest stabiele conformatie van de onderstaande vier incomplete structuurformules van α -D-glucopyranose en omcirkel deze in het desbetreffende kader op het antwoordblad. Teken hierin ook vier OH groepen en vier H atomen om de structuurformule van α -D-glucopyranose compleet te maken.



α CyD in water kan hydrofobe moleculen opsluiten. Als de stoichiometrie gastheer/gast (H/G) gelijk is aan 1/1, kan de opsluitingscomplexering weergegeven worden met het volgende evenwicht



waarin k_1 de reactieconstante van de heenreactie is en k_{-1} die van de terugreactie. De complexering van een gast met α CyD veroorzaakt een verandering in de chemische verschuiving (chemical shift) in het ^1H -NMR-spectrum. Figuur 2 toont een gedeelte van het ^1H -NMR-spectrum (signalen afkomstig van H-1 van α CyD), waarin de verandering wordt weergegeven van de chemische verschuiving in aanwezigheid van verschillende hoeveelheden 1,10-bis(trimethylammonium)decaandi-jodide (BTAD). De doubletpiek bij 5,06 ppm hoort bij H-1 van vrij α CyD, terwijl het doublet bij 5,14 ppm hoort bij H-1 van het met BTAD gecomplexeerde α CyD. (Denk erom dat de spectra die weergegeven zijn in figuur 2, in een toestand gemeten zijn waarbij de complexeringsreactie in evenwicht is.)



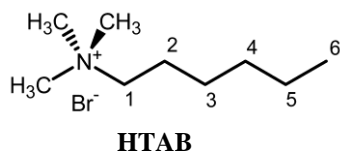
Figuur 2. Uitvergroete ^1H -NMR-spectra (signalen afkomstig van H-1 van α CyD) van oplossingen die bevatten:
 $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \alpha\text{CyD}$ en
 $0-3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{BTAD}$.

In het spectrum van $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} / 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$ zijn de relatieve piekoppervlaktes van de doubletten bij 5,06 en 5,14 ppm zijn respectievelijk 0,41 en 0,59.

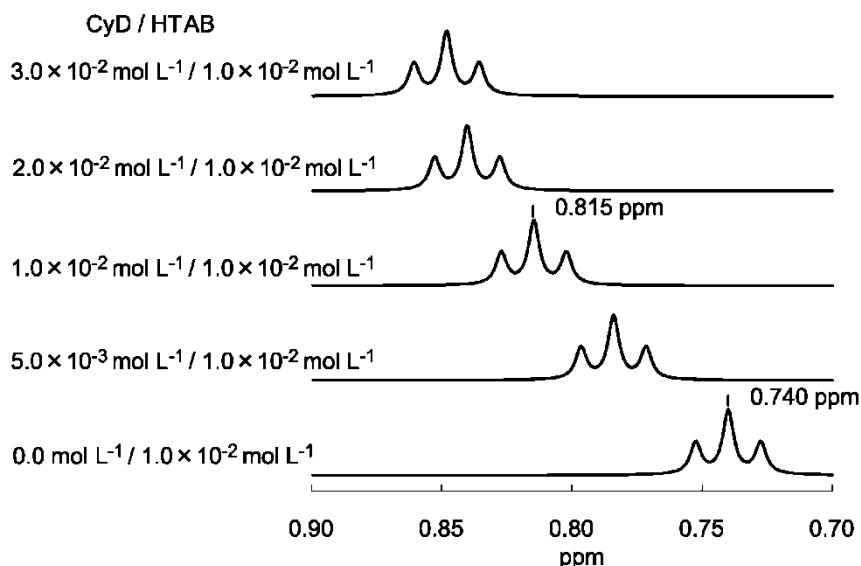
- c) Bereken in twee significante cijfers de evenwichtsconstante K van de opsluitingscomplexering van $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$.

Complexering van α CyD met hexyltrimethylammoniumbromide (HTAB) verschijnt in NMR-spectra op een manier die verschilt met die van de complexering van α CyD/BTAD. Figuur 3 geeft een gedeelte weer van ^1H -NMR-spectra (H-6 signaal van HTAB) in α CyD/HTAB-oplossingen. Het signaal verschijnt als één triplet (dus niet twee tripletten), dat afhankelijk van de concentratie van α CyD verschuift van de

positie van vrij HTAB naar de positie van α CyD/HTAB, waarbij deze verschuiving evenredig is met de fractie van het complex in de oplossing. De H-6 signalen van vrij HTAB en van HTAB dat gecomplexeerd is met α CyD, zijn triplekken bij respectievelijk 0,740 ppm en 0,860 ppm.



Figuur 3. Uitvergroete ^1H -NMR-spectra (H-6 signaal van HTAB) van oplossingen die bevatten: $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ HTAB en $0-3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ α CyD.



d) Het signaal van HTAB in α CyD/HTAB oplossingen verschijnt als een triplet, welke verschuift afhankelijk van de concentratie van α CyD.

Kies de juiste interpretatie(s) die past (passen) bij deze spectra:

- k_1 van α CyD/HTAB $>$ k_1 van α CyD/BTAD
- k_1 van α CyD/HTAB $<$ k_1 van α CyD/BTAD
- K van α CyD/HTAB $>$ K van α CyD/BTAD
- K van α CyD/HTAB $<$ K van α CyD/BTAD

hint: Als een gastmolecuul snel en herhaaldelijk in en uit het α CyD beweegt, wordt slechts één signaal van de gast waargenomen bij het gewogen gemiddelde van de chemische verschuiving van de vrije gast en die van de gast opgesloten in α CyD.

De signalen van HTAB in $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ α CyD/HTAB worden gevonden bij 0,815 ppm.

e) Bereken in twee significante cijfers de K van de complexering van α CyD/HTAB.

Bij $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$ en $60,0 \text{ }^\circ\text{C}$ is K van de complexering van α CyD/HTAB respectievelijk $3,12 \cdot 10^2$ en $2,09 \cdot 10^2$.

f) Bereken in twee significante cijfers de enthalpieverandering ΔH° [kJ mol^{-1}] en de entropieverandering ΔS° [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]. (Verwaarloos hierbij de temperatuurafhankelijkheid van ΔH° en ΔS° .)