

CHEMISTRY: ART, SCIENCE, FUN

CHEMIE: KUNST, KUNDE en de KICK



THEORIETOETS OPGAVEN

**20 juli 2007
MOSKOU, RUSLAND**

*21053 tekens in deze theorietoets en 6603 in de antwoordbladen
61 pagina's theorietoets + 22 antwoordpagina's*

Algemene aanwijzingen

- Schrijf je naam en codenummer op elke pagina van het antwoordformulier.
- Binnen 5 uur moet deze theorietoets afgelegd worden. Als je niet stopt na het stopsein, krijg je nul punten voor de toets.
- Geef je antwoorden en berekeningen binnen de aangegeven kaders.
- Gebruik alleen de verstrekte pen en het rekenapparaat.
- Er zijn 61 pagina's met theorieopgaven (inclusief titelblad en periodiek systeem) en 22 pagina's antwoordformulier.
- Een Engelstalige versie is beschikbaar op aanvraag als dat nodig is. Die moet je weer teruggeven na gebruik.
- Je kunt naar het toilet na toestemming.
- Stop, als je klaar bent, alle opgaven- en antwoordbladen in de verstrekte envelop en sluit hem af.
- Blijf zitten tot je toestemming krijgt de zaal te verlaten.

constanten en nuttige formules

algemene gasconstante	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
getal van Avogadro	$N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
constante van Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
	$\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
lichtsnelheid	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
onzekerheidsrelatie	

gibbsenergie van een gecondenseerde fase bij druk p
overdruk veroorzaakt door oppervlaktespanning
betrekking tussen evenwichtsconstante en gibbsenergie
gibbsenergie bij constante temperatuur
isotherm van een chemische reactie

arrheniusvergelijking
osmotische druk van een oplossing
wet van Lambert-Beer

$$V(\text{cilinder}) = \pi r^2 h$$

$$A(\text{bol}) = 4 \pi r^2$$

$$V(\text{bol}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$G = pV + \text{const.}$$

$$\Delta p_{\text{in}} = 2\sigma / r$$

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{\text{product van } c(\text{producten})}{\text{product van } c(\text{reactanten})}$$

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\Pi = cRT$$

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l \quad (\text{extinctie } E = \text{absorbance } A)$$

Opgave 1. Protontunneling

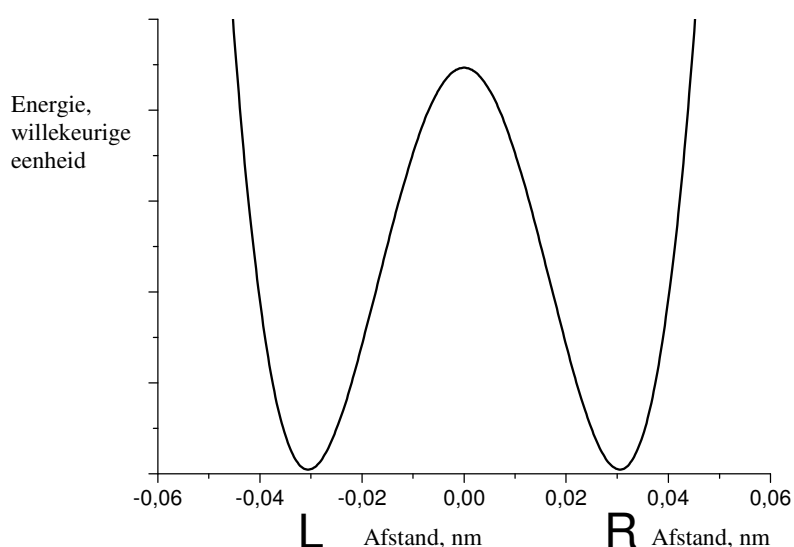
Protontunneling door energiebarrières is een belangrijk verschijnsel. Het kan worden waargenomen in veel complexe deeltjes met H-bruggen (DNA, eiwitten, etc.). Propaandial (malonaldehyd) is een van de eenvoudigste moleculen waarbij intramoleculaire protonoverdracht kan plaatsvinden.

1.1.1. Geef de structuurformules van propaandial en twee van zijn isomeren, die in evenwicht kunnen zijn met propaandial.

Propaandial is in een oplossing in water een zwak zuur. De sterkte is vergelijkbaar met die van azijnzuur.

1.1.2. Geef aan welk waterstofatoom zich zuur gedraagt. Leg uit waarom dit waterstofatoom zuur gedrag vertoont (Geef op je antwoordblad uitleg voor één van de drie isomeren in evenwicht).

In de grafiek hieronder wordt het energieverloop gegeven van de intramoleculaire protonoverdracht (de energie als functie van de afgelegde protonafstand (in nm)). De energiekromme heeft een symmetrische vorm met twee minima.

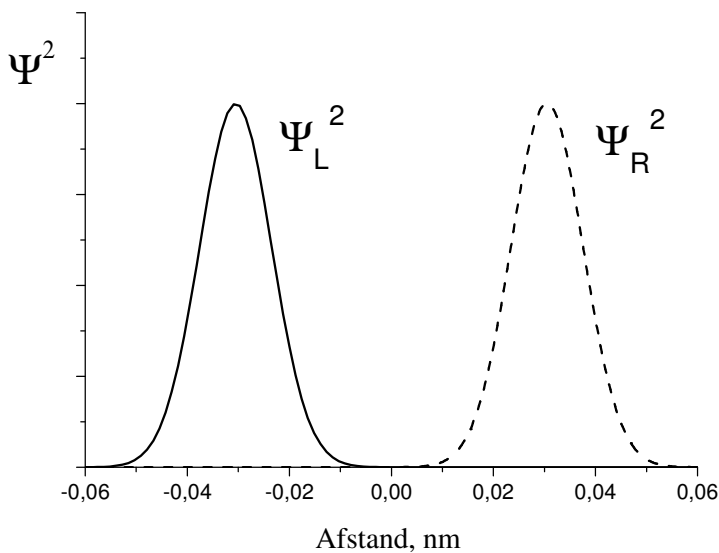


1.2.1. Geef de structuurformules die overeenkomen met de twee minima in deze kromme.

Een proton is gelokaliseerd tussen twee atomen en oscilleert tussen twee minima L en R met een frequentie $\omega = 6,48 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. De waarschijnlijkheidsdichtheid voor een proton is tijdsafhankelijk:

$$\Psi^2(x,t) = \frac{1}{2} \left[\Psi^2_L(x) + \Psi^2_R(x) + (\Psi^2_L(x) - \Psi^2_R(x)) \cos(\omega t) \right]$$

De golf functies $\Psi_L(x)$ en $\Psi_R(x)$ beschrijven respectievelijk een proton dat gelokaliseerd is in het linker- of rechterminimum.



1.3.1 Leid voor drie momenten de uitdrukkingen af voor de waarschijnlijkheidsdichtheid:

(a) $t = 0$,

(b) $t = \pi/(2\omega)$

en

(c) $t = \pi/\omega$

Teken de grafieken van deze drie functies.

1.3.2. Hoe groot is de waarschijnlijkheid om het proton aan te treffen in het linkerminimum op $t = \pi/(2\omega)$? Geef geen berekening.

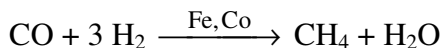
1.3.3 Hoeveel tijd heeft het proton nodig om van het ene minimum naar het andere te gaan? Bereken de protonsnelheid gedurende de overgang.

1.3.4 Geef met behulp van bovenstaande grafiek een schatting van de onzekerheid in de plaats van het proton dat een H-brug vormt.

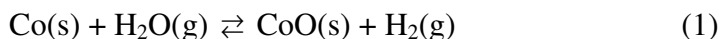
Bereken de minimale onzekerheid in de protonsnelheid. Vergelijk deze waarde met die verkregen in **1.3.3** en trek je conclusie omtrent protontunneling (kies een van de conclusies op het antwoordblad).

Opgave 2. Nanochemie

Metalen uit de ijzer-subgroep zijn effectieve katalysatoren voor de hydrogenering van CO (Fischer-Tropschreactie)



Een katalysator (bijv. kobalt) wordt vaak gebruikt in de vorm van vaste-stof nanodeeltjes met een bolvormige structuur (fig. 1). Het verkleinen van de bolletjes (katalysatorgrootte) verhoogt de katalytische activiteit aanzienlijk. De ongewenste nevenreactie (die er ook plaatsvindt) is de oxidatie van de katalysator:



Er wordt vast kobaltoxide (bulk) gevormd in het reactievat. Dit zorgt voor een irreversibel verlies van katalysatormassa. Vast kobaltoxide slaat ook neer op het oppervlak van Co(s). In dit geval vormt zich een nieuwe concentrische laag rondom het oppervlak van de katalysator (zie fig. 2) en daalt de katalytische activiteit.

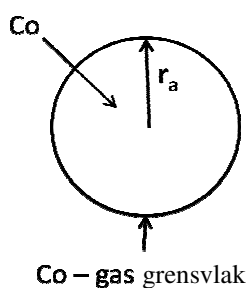


Fig. 1

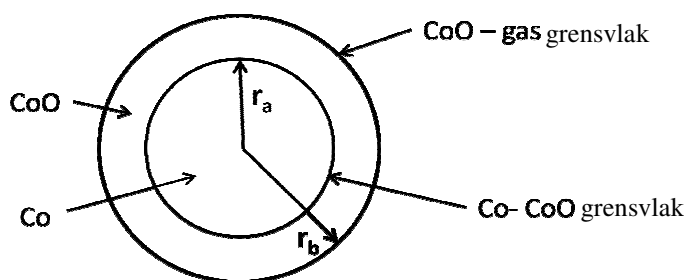


Fig. 2

Laten we kijken hoe de vorming van nanodeeltjes het evenwicht van reactie(1) beïnvloedt.

(Nuttige vergelijking) $G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$

2.1.1 Bereken de standaard gibbsenergie $\Delta_r G^0(1)$ en de evenwichtsconstante voor reactie (1) bij $T = 500 \text{ K}$.

2.1.2 Bereken de evenwichtsconstante voor reactie (1) wanneer de katalysator gedispergeerd wordt in de vorm van bolvormige deeltjes (fig. 1) met straal

- (a) $1,00 \cdot 10^{-8} \text{ m}$,
- (b) $1,00 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

De oppervlaktespanning van het kobalt-gasoppervlak is $0,160 \text{ J m}^{-2}$. CoO vormt een bulkfase.

Het mengsel van de gassen (CO, CH₄, H₂, H₂O) die betrokken zijn bij de Fischer-Tropschreactie wordt in een reactievat gebracht met de kobaltkatalysator. De totale druk $p = 1,00 \text{ bar}$, de temperatuur $T = 500 \text{ K}$. De molfractie waterstof (%) in het mengsel is 0,150%.

2.2.1 Bij welke minimale molfractie water(%) in het gasmengsel wordt de ongewenste spontane oxidatie van de katalysator mogelijk zodat er zich bulk CoO kan vormen in het systeem? Neem aan dat de kobaltkatalysator zit in de vorm van

- (a) een bulkfase
- (b) bolvormige nanodeeltjes met $r_a = 1,00 \text{ nm}$ (fig. 1).
- (c) de verandering van r_a heeft geen effect.

2.2.2 Doe een voorstel om Co-nanodeeltjes te beschermen tegen spontane oxidatie (en dus vorming van bulk CoO) bij een constante verhouding $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ en een constante temperatuur:

- (a) toename van r_a ?
- (b) afname van r_a ?
- (c) de verandering van r_a heeft geen effect.

Veronderstel nu dat vast kobaltoxide een concentrische laag vormt rond een nanodeeltje kobalt. In dit geval bevat het nanodeeltje zowel een reactant (Co) als een product (CoO) (fig. 2).

Geef in de onderstaande vragen de oppervlaktespanningen aan met $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, stralen met r_a , r_b en molaire volumes met $V(\text{Co})$, $V(\text{CoO})$.

2.3.1 Geef de uitdrukking voor de standaard molaire gibbsfunctie van CoO.

2.3.2 Geef de uitdrukking voor de standaard molaire gibbsfunctie van Co.

Aanwijzing: Als twee concentrische oppervlakken een nanodeeltje omgeven, wordt de overdruk bij zijn middelpunt gegeven door $p_{\text{in}} - p_{\text{uit}} = \Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$ r_i en σ_i zijn respectievelijk straal en oppervlaktespanning bij het concentrische oppervlak i .

2.3.3 Druk de standaard gibbsenergie van reactie (1) $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$ uit in termen van $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, r_a , r_b , $V(\text{Co})$, $V(\text{CoO})$ en $\Delta_r G^0(1)$.

Als de spontane oxidatie van Co begint, zijn de stralen van de twee lagen in het nanodeeltje (fig. 2) bijna gelijk ($r_a = r_b = r_o$) en is $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_o)$. Neem aan dat $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$.

2.3.4 Welke grafiek op het antwoordblad geeft de afhankelijkheid van $\Delta_r G^0(1, r_o)$ van r_o juist weer?

2.3.5 Welke mogelijkheid zou je kiezen om Co-nanodeeltjes te beschermen tegen spontane vorming van een buitenste laag CoO bij een constante verhouding $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ en een constante temperatuur:

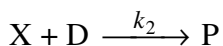
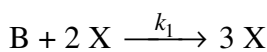
- (a) toename van r_o ?
- (b) afname van r_o ?
- (c) de verandering van r_o heeft geen effect?

referentiegegevens

stof	ρ , g cm ⁻³	$\Delta_v G^0_{500}$, kJ mol ⁻¹
Co(s)	8,90	
CoO(s)	5,68	-198,4
H ₂ O(g)		-219,1

Opgave 3. Instabiele chemische reacties

Veel reacties vertonen onstabiel kinetisch gedrag. Onder verschillende omstandigheden (concentratie en temperatuur) kunnen zulke reacties verlopen op verschillende manieren: stabiel, oscillerend of chaotisch. De meeste reacties van dit soort hebben ook autokatalytische deelstappen. Neem een eenvoudig reactiemechanisme met een autokatalytische deelstap:



(B en D zijn reactanten, X is een intermediair en P is een product).

3.1.1 Leid de vergelijking van de totaalreactie voor dit twee-stapsmechanisme af. Geef de snelheidsvergelijking van X.

3.1.2 Leid de snelheidsvergelijking af met de steady-state benadering. Bepaal de orde van:

(i) de deelstap waarin B reageert,

(ii) de deelstap waarin D reageert

en

(iii) de totaalreactie.

De reactie verloopt in een open systeem waarbij voortdurend reactanten B en D toegevoegd worden aan het mengsel zodat hun concentraties constant en gelijk blijven ($[B] = [D] = \text{const.}$).

3.2.1 Teken, zonder oplossen van de snelheidsvergelijking, het snelheidsverloop $[X]_t$ voor de gevallen

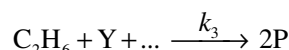
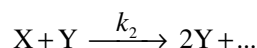
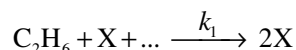
(1) $[X]_0 > \frac{k_2}{k_1}$;

(2) $[X]_0 < \frac{k_2}{k_1}$

3.2.2 Teken, zonder oplossen van de snelheidsvergelijking, het snelheidsverloop $[X]_t$ voor het geval dat de reactie verloopt in een gesloten vat met beginconcentraties $[B]_0 = [D]_0$, $[X]_0 > k_2/k_1$.

Het kinetisch gedrag wordt veel ingewikkelder in geval van reacties met meerdere intermediairen.

Neem een vereenvoudigd reactiemechanisme voor koud verbranden van ethaan in zuurstof:



Onder specifieke omstandigheden vertoont deze reactie oscillerend gedrag:

Intermediairen zijn het peroxide $C_2H_6O_2$ en het aldehyd C_2H_4O . P is een stabiel product.

3.3.1 Geef de molecuulformules van de stoffen X, Y en P. Vul tevens in het reactiemechanisme de molecuulformules van de ontbrekende stoffen op de stippeltjes in.

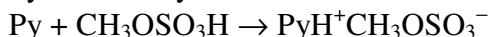
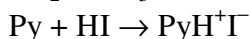
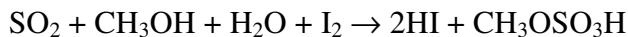
Het gedrag van instabiele reacties wordt vaak beheerst door de temperatuur die de reactieconstanten beïnvloedt. Bij het bovenbeschreven oxidatiemechanisme zijn oscillaties in de concentratie alleen mogelijk als $k_1 \geq k_2$. De volgende parameters in de arrheniusvergelijking van de deelstap 1 en 2 werden experimenteel bepaald.

stap	A, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	E_A , kJ mol^{-1}
1	$1,0 \cdot 10^{11}$	90
2	$3,0 \cdot 10^{12}$	100

3.4.1 Wat is de hoogste temperatuur waarbij oscillerende reacties mogelijk zijn? Geef je berekeningen.

Opgave 4. Bepaling van watergehaltes met behulp van een Fischertitratie

De bepaling van watergehaltes met de Fischermethode is gebaseerd op een titratie van een oplossing (of suspensie) in methanol met een joodoplossing in methanol, die een overmaat aan SO₂ en pyridine (C₅H₅N, Py) –Fischerreagens– bevat. Bij deze titratie treden de volgende reacties op:



Het joodgehalte wordt vaak uitgedrukt in het aantal mg water dat reageert met 1 mL titreervloeistof (symbool *T*, eenheid mg/mL). *T* wordt experimenteel bepaald door middel van een titratie van een monsteroplossing met een bekende hoeveelheid water. Het monster kan bijvoorbeeld een oplossing van een hydraat zijn of een standaardoplossing van water in methanol. Bij deze opgave moet er ook rekening mee gehouden worden dat het oplosmiddel methanol zelf ook een bepaalde hoeveelheid water kan bevatten.

Gebruik bij de berekeningen in deze opgave de atoommassa's op twee decimalen nauwkeurig.

4.1. *Soms wordt de titratie van water uitgevoerd in pyridine zonder methanol. Geef de kloppende reactievergelijking van de reactie van I₂ met SO₂ en H₂O die dan verloopt.*

4.2. *Bereken de waarden van T van de joodoplossing in elk van de onderstaande gevallen:*

4.2.1. 12,20 mL Fischerreagens wordt gebruikt voor de titratie van 1,352 g natriumtartraatdihydraat Na₂C₄H₄O₆·2H₂O.

4.2.2. 21,537 g water wordt overgebracht in een maatkolf van 1,000 L. De maatkolf wordt met methanol aangevuld tot aan de maatstreep. Voor titratie van 10,00 mL van deze oplossing is 22,70 mL Fischer reagens nodig, waarbij 2,20 mL Fischerreagens oplossing nodig gebleken is voor de titratie van 25,00 mL methanol.

4.2.3. 5,624 g water wordt verdund met methanol tot een volume van 1,000 L (oplossing **A**); 22,45 mL van deze oplossing wordt gebruikt voor titratie van 15,00 mL Fischerreagens (oplossing **B**). Vervolgens wordt 25,00 mL methanol (uit dezelfde voorraadflask als waaruit de methanol gehaald is voor de bereiding van oplossing **A**) en 10,00 mL oplossing **B** bij elkaar gevoegd. Het zo verkregen mengsel wordt getitreerd met oplossing **A**. Hiervan blijkt 10,79 mL nodig.

4.3. *Een onervaren analist probeert het watergehalte in een monster van CaO te bepalen met Fischerreagens. Geef een (de) reactievergelijking(en) waaruit blijkt wat mogelijke fouten(bronnen) zijn die hierbij kunnen optreden.*

Voor de titratie van 0,6387 g van het hydraat Fe₂(SO₄)₃·xH₂O blijkt 10,59 mL joodoplossing (*T* = 15,46 mg/mL) nodig te zijn.

4.4.1. *Welke andere reactie(s), behalve de in de opgave gegeven reacties, kunnen bij deze titratie optreden. Geef de reactievergelijkingen van twee mogelijkheden.*

4.4.2. *Geef de reactievergelijking voor de totaalreactie van Fe₂(SO₄)₃·xH₂O met het Fischer reagens.*

4.4.3. *Bereken het aantal kristalwatermoleculen (x) in het hydraat Fe₂(SO₄)₃·xH₂O (rond x af op het dichtstbijzijnde gehele getal).*

Opgave 5. Een mysterieus mengsel (organisch verstoppertje spelen)

Een equimolair mengsel **X** bestaat uit drie kleurloze organische vloeistoffen **A**, **B**, **C**. Het mengsel werd behandeld met water en een druppel zoutzuur. Na verhitten en afscheiding van water, ontstond een mengsel van azijnzuur en ethanol in de molverhouding 1 : 2. Er waren geen andere stoffen aanwezig. Aan het mengsel dat na de hydrolyse was ontstaan, werd een katalytische hoeveelheid (1 à 2 druppels) geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. Na langdurig refluxen (koken aan een terugvloeikoeler) was, in een opbrengst van 85%, een verbinding **D** ontstaan. Verbinding **D** is een vluchtige stof met een aangename geur. Verbinding **D** is niet identiek met één van de stoffen **A**, **B** en **C**.

5.1.1 Geef de structuurformule van verbinding **D**.

5.1.2 Tot welke klasse van organische stoffen behoort verbinding **D**? Maak de juiste keus uit de mogelijkheden die op het antwoordblad staan.

5.1.3 Zelfs wanneer men het refluxen twee keer zo lang had laten duren, zou de opbrengst van verbinding **D** niet hoger worden dan 85%. Bereken wat de opbrengst van verbinding **D** zou zijn wanneer een mengsel van azijnzuur en ethanol in de molverhouding 1 : 1 zou zijn gebruikt.

Neem aan dat: a) volumes niet veranderen tijdens de reacties; b) de invloed van alle overige factoren, zoals oplosmiddeleffecten, volumedefecten, variaties in de temperatuur, etc. te verwaarlozen zijn.

In het geval je geen berekening kunt geven, geef dan aan of de opbrengst: a) hetzelfde zou zijn (85%); b) hoger dan 85% zou zijn; c) lager dan 85% zou zijn.

¹H NMR spectra van de verbindingen **A**, **B**, **C** lijken sterk op elkaar. In elk van die spectra komt een singlet, triplet en kwartet voor, waarbij de verhouding van de integrale intensiteiten gelijk is aan 1 : 3 : 2.

Hetzelfde mengsel **X** liet men alkalische hydrolyse ondergaan. **A** bleef onveranderd, en werd afgescheiden. Het overgebleven mengsel werd aangezuurd en gedurende korte tijd gekookt. Er ontstond een mengsel van azijnzuur en alcohol in de molverhouding 2 : 3, en een gas.

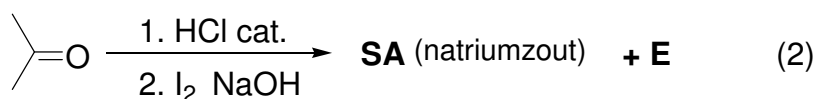
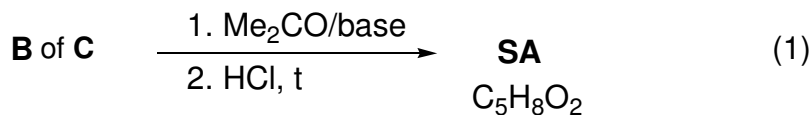
Een hoeveelheid van mengsel **X** (3,92 g) werd opgelost in diethylether en liet men hydrogenering ondergaan in de aanwezigheid van Pd op een koolstofkatalysator. Er reageerde 0,448 L waterstof (standaardomstandigheden). Na de reactie werden **A** en **C** weer onveranderd geïsoleerd (er werd 3,22 g mengsel teruggewonnen) terwijl na de hydrogenering noch **B**, noch een andere organische verbinding, behalve diethylether, kon worden aangetoond.

5.2.1 Geef de structuurformules van **A**, **B**, en **C**.

5.2.2 Welke verbindingen worden tussentijds gevormd tijdens de hydrolyse in zuur milieu van **C**, en tijdens de hydrolyse in basisch milieu van **B**?

Wanneer men **B** bij enigszins verhoogde temperatuur met aceton laat reageren in aanwezigheid van een base, en vervolgens aanzuurt met verdund zoutzuur, ontstaat de stof senecylzuur (**SA**), een stof die veel in de natuur voorkomt. **SA** ontstaat ook wanneer men **C** bij enigszins verhoogde temperatuur met aceton laat reageren in aanwezigheid van een base, en vervolgens aanzuurt met verdund zoutzuur.

Een alternatieve manier om senecylzuur te verkrijgen, is door aceton eerst met geconcentreerd zoutzuur te behandelen, waarna men het reactieproduct oxideert met jood in basisch milieu. Bij deze laatste reactie ontstaat, behalve het natriumzout van senecylzuur, ook een geel neerslag **E** (zie reactie 2 in het onderstaande schema). **E** heeft een grote molecuulmassa.



5.3.1 Geef de structuurformule van het natriumzout van senecylzuur, en teken het reactieschema voor de alternatieve vorming, uitgaande van aceton, van dit natriumzout.

5.3.2 Geef de structuurformule van **E**.

Opgave 6. Silicaten, de basis van de aardkorst

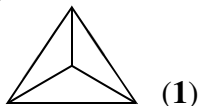
Siliciumdioxide en andere daarvan afgeleide siliciumverbindingen vormen 90% van de stoffen in onze aardkorst. Siliciumdioxide kan een prachtig materiaal opleveren –glas. Niemand weet hoe glas is ontdekt. Een vaak verteld verhaal zegt dat Fenicische zeilers bij gelegenheid zeezand en soda samensmolten. Heel waarschijnlijk ontdekten zij het geheim van ‘vloeibaar glas’ (LGL) – natriummetasilicaat (Na_2SiO_3) oplosbaar in water. De LGL-oplossing werd vroeger gebruikt als kantoorlijm.

6.1.1 Geef de reactievergelijking van de reactie die optreedt als LGL aan de lucht taai/vast wordt.

Hydrolyse van LGL in water levert een colloïdale oplossing van kiezelzuur.

6.1.2. Vul de tabel op het antwoordblad verder in. Geef de reactievergelijkingen van reacties a), b) en c) in de tabel. Zet een vinkje in het vakje ‘ja’ als een reactie een verandering van de pH oplevert, zo niet, vink dan het vakje ‘nee’ af.

De structuur van de deeltjes in silicaatoplossingen in water is nogal ingewikkeld. Wel kun je een belangrijke bouwsteen van alle deeltjes terugvinden –de orthosilicaat-tetraëder (SiO_4^{4-} , **1**):



Onderstaande deelvragen hebben betrekking op het $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ ion, dat je aantreft in silicaatoplossingen in water.

6.2.1 Leid de grootte van n af.

6.2.2 Bepaal het aantal zuurstofatomen dat een brug vormt tussen aangrenzende silicaattetraëders (brugzuurstof).

6.2.3 Geef de structuur ervan door enkele tetraëders(**1**) met elkaar te verbinden. Bedenk hierbij dat elke aangrenzende tetraëder één hoekpunt deelt.

Kaolinit (klei) bestaat uit geladen monolagen met de samenstelling $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$.

6.2.4 Teken een fragment met 16 tetraëders (**1**) dat deze gelaagde structuur weergeeft. Volg hierbij dezelfde methode als in **6.2.1-6.2.3**. Aanwijzing: 10 tetraëders delen hun hoekpunten met twee burens en de andere 6 delen hun hoekpunten met drie burens.

Als je zouten van overgangsmetalen toevoegt aan een LGL-oplossing ontstaan prachtige ‘boom’structuren met de kleur van het gebruikte (overgangsmetaal)zout. Kristallen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ leveren blauwe ‘bomen’, kristallen $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ leveren groene ‘bomen’.

6.3.1 Bereken de pH van een 0,1 M koper(II)sulfaatoplossing in water bij 25 °C. De waarde van de eerste ionisatieconstante K_{z1} van het zuur $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ is $1 \cdot 10^{-7}$. Neem aan dat de geïoniseerde hoeveelheid zuur verwaarloosbaar is t.o.v. de beginhoeveelheid zuur.

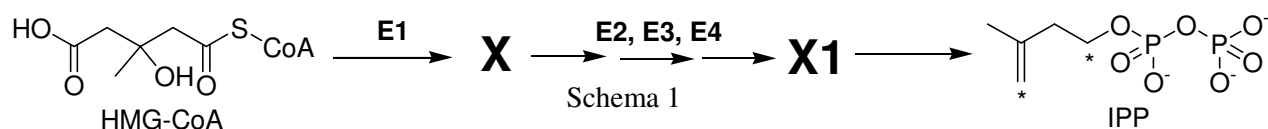
6.3.2 Geef de reactievergelijking van de reactie tussen CuSO_4 -oplossing (in water) en natriummetasilicaat (LGL). Neem de pH-waarden van de zoutoplossingen (in water) mee in de berekening.

Opgave 7. Arteriosclerose en intermediaren van de biosynthese van cholesterol

Cholesterol is een lipide dat wijdverspreid in de levende natuur voorkomt. Wanneer het metabolisme van cholesterol wordt verstoord, leidt dit tot arteriosclerose en daaraan gerelateerde levensbedreigende ziektes.

De stoffen **X** en **Y** zijn twee intermediaren die een sleutelrol spelen bij de biosynthese van cholesterol in dieren.

X is een optisch actief monocarboxzuur. In de moleculen van **X** komen slechts atomen voor van drie verschillende elementen. **X** wordt in organismen gevormd uit (*S*)-3-hydroxy-3-methylpentaandioyl-coenzym A (HMG-CoA). Deze reactie heeft geen water nodig als beginstof en wordt gekatalyseerd door het enzym **E1** (**E1** katalyseert twee typen reacties). **X** wordt verder omgezet tot **X1** via een driestapsproces, waarvoor de enzymen **E2**, **E3** en **E4** nodig zijn. Deze enzymen katalyseren reacties van één en hetzelfde (en slechts één) type. Tenslotte ontleedt **X1** spontaan (niet-enzymatisch) onder vorming van isopentenylpyrofosfaat (IPP, 3-methylbut-3-enyldifosfaat) en anorganische producten (Zie onderstaand schema 1; de betekenis van de sterretjes in de structuurformule van IPP wordt later uitgelegd).

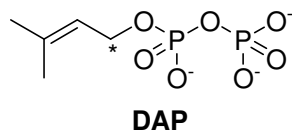


7.1.1 Maak op het antwoordblad een keuze voor het (de) reactietype(s) van **E1** en **E3**.

7.1.2 Geef de ruimtelijke structuurformule van **X** en geef met *R* of *S* aan wat de absolute configuratie is van het asymmetrische centrum.

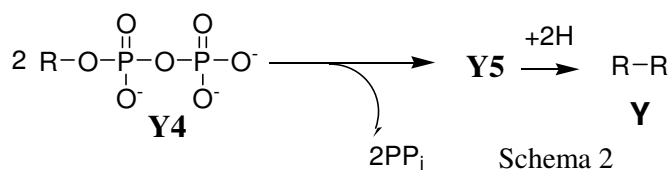
Y is een onverzadigde acyclische koolwaterstof. Reductieve ozonolyse van **Y** leidt tot een mengsel van slechts drie organische stoffen **Y1**, **Y2** en **Y3** in de molverhouding 2 : 4 : 1.

Y ontstaat als gevolg van een aantal opeenvolgende koppelingsreacties van twee isomeren: IPP en dimethylallylpyrofosfaat (DAP, 3-methylbut-2-enyldifosfaat), gevolgd door reductie van een dubbele binding in het uiteindelijke koppelingsproduct **Y5**. De koolstofatomen die in de structuurformules van IPP en DAP met sterretjes zijn aangegeven, zijn betrokken bij de vorming van C–C bindingen tijdens de biosynthese van **Y**.



7.2.1 Geef de vergelijking van de totaalreactie voor de reductieve ozonolyse van DAP, in het geval dat dimethylsulfide wordt gebruikt als het reducerende reagens.

Het product van de laatste koppelingsreactie (koolwaterstof **Y5**) ontstaat wanneer twee koolwaterstofresten (R) van het intermediair **Y4** combineren:



Bij elke koppelingsstap ontstaan pyrofosfaat en het koppelingsproduct in de molverhouding 1 : 1, behalve bij de koppelingsstap die is weergegeven in het bovenstaande schema 2.

7.2.2 Geef de molecuulformule van **Y**. Een molecuul **Y2** bevat 5 koolstofatomen en een molecuul **Y3** bevat 4 koolstofatomen. Leg op het antwoordblad ook uit hoe je tot je antwoord bent gekomen.

7.2.3 Bereken hoeveel moleculen IPP en hoeveel moleculen DAP nodig zijn voor de vorming van een molecuul **Y5**. Ga er vanuit dat alle koolstofatomen van de moleculen van de isomere pyrofosfaten in de moleculen van stof **Y** terechtkomen.

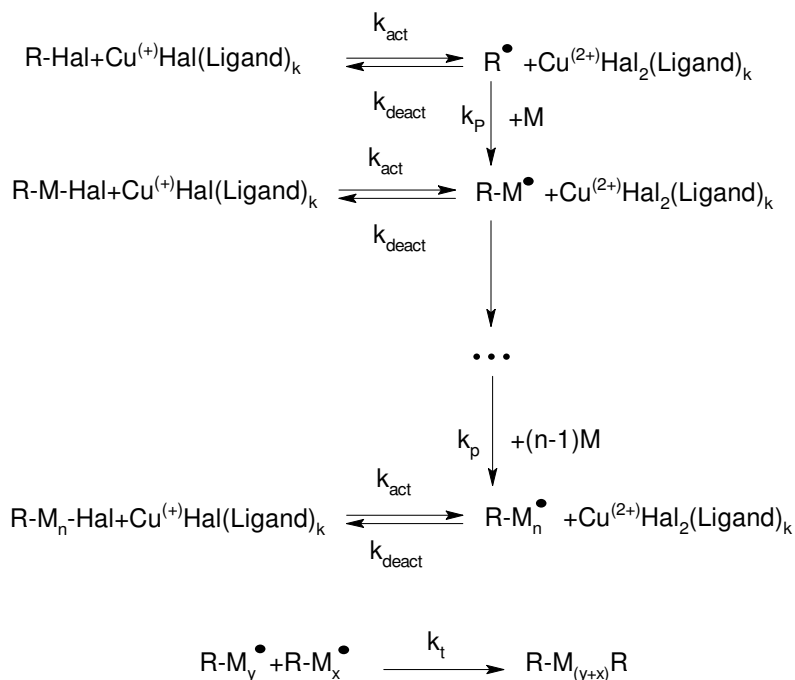
7.2.4 Geef de structuurformule van het product dat ontstaat bij de koppelingsreactie van één molecuul IPP met één molecuul DAP (C–C bindingen kunnen alleen worden gevormd met koolstofatomen die in de hiervoor weergegeven structuurformules met een sterretje zijn aangegeven). Bij de reductieve ozonolyse van het product van de koppelingsreactie ontstaan **Y1** en **Y2** en nog één product (dit laatste product bevat fosfor).

Bij de omzetting van **Y5** tot **Y** wordt één dubbele binding gereduceerd. Die dubbele binding was gevormd in de reactie die is beschreven in bovenstaand schema 2. Alle dubbele bindingen in de moleculen van **Y4** en **Y** hebben de *trans*-configuratie.

7.2.5 Geef ruimtelijke structuurformules van **Y4** en **Y**.

Opgave 8. ATRP maakt nieuwe polymeren mogelijk

ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) is een van de meest belovende nieuwe methodes om polymeren te synthetiseren. ATRP is een radicaal polymerisatie die gebaseerd is op een redoxreactie van organische halogeniden met complexen van overgangsmetalen, Cu (I) in het bijzonder. Dit proces wordt beschreven in het onderstaande schema (M – monomeer, Hal – halogeen):



De reactiesnelheidsconstanten zijn:

k_{act} - alle activeringsreacties, k_{deact} – alle reversibele deactiveringsreacties, k_p - propagatie (ketenverlenging), en k_t - irreversibele terminatie.

8.1.1 Geef de vergelijking voor de reactiesnelheid van iedere deelstap bij deze ATRP: activering (v_{act}), deactivering (v_{deact}), propagatie (v_p) en terminatie (v_t). Neem hierbij aan dat er slechts één reactant $R'X$ is. R' is R - of $R-M_n$ en X is Hal .

Ga er van uit dat het totaal aantal polymeerketens gelijk is aan het aantal initiatormoleculen. Neem verder aan dat op elk moment gedurende de polymerisatie alle polymeerketens dezelfde lengte hebben.

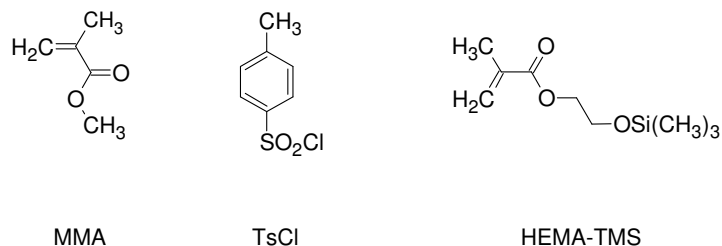
8.1.2 Vergelijk de reactiesnelheid van de deactivering met de reactiesnelheid van de andere deelstappen.

De monomeerconcentratie ($[M]$) als functie van de tijd (t) bij ATRP is:

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p \cdot [R^{\bullet}] \cdot t,$$

$[M]_0$ – beginconcentratie van het monomeer, k_p – reactieconstante van de propagatie, $[R^{\bullet}]$ – de concentratie van de actieve radicalen.

Om met behulp van ATRP een polymeer te maken, worden een katalytische hoeveelheid CuCl, een organische ligand (L) en 31,0 mmol van het monomeer (methylmethacrylaat (= MMA)) gemengd. De reactie wordt geïnitieerd door 0,12 mmol tosylchloride (TsCl) toe te voegen. De polymerisatie duurt 1400 s. De 'steady state'-concentratie van de radicalen is $1,76 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ en k_p is $1616 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



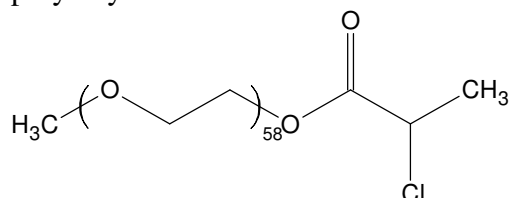
8.2.1 Bereken de massa (m) van het gevormde polymeer.

Bij een ander experiment wordt de polymerisatietijd van MMA gevarieerd, terwijl alle andere reactieomstandigheden gelijk worden gehouden. Er wordt hierbij 0,73 g polymeer gevormd. Vervolgens wordt 23,7 mmol 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylaat (HEMA-TMS) aan het reactiemengsel toegevoegd en de polymerisatie wordt gedurende 1295 s voortgezet onder dezelfde omstandigheden als daarvoor.

8.2.2 Bereken de polymerisatiegraad (DP) van het verkregen polymeer.

8.2.3 Geef schematisch de structuur van het gevormde polymeer weer (inclusief de eindgroepen), waarbij je MMA weergeeft met A en HEMA-TMS met B. Gebruik verder, indien nodig, block (blok), stat (statistisch), alt (alternerend), grad (gradiënt), graft (geënt). Bijvoorbeeld, (A₆₅-graft-C₁₀₀)-stat-B₃₄ betekent dat de polymeerketen van C geënt zijn op eenheden van A in het statische copolymeer van A en B.

ATRP wordt toegepast om twee verschillende block-copolymeren te synthetiseren, P1 en P2. Één blok in beide blok-copolymeren is gelijk en was gesynthetiseerd met behulp van mono-(2-chloropropionyl)-polyethyleenoxide als macroinitiator:



Het andere blok in P1 bestaat uit styreen (C), en in P2 uit *p*-chloromethylstyreen (D) eenheden.

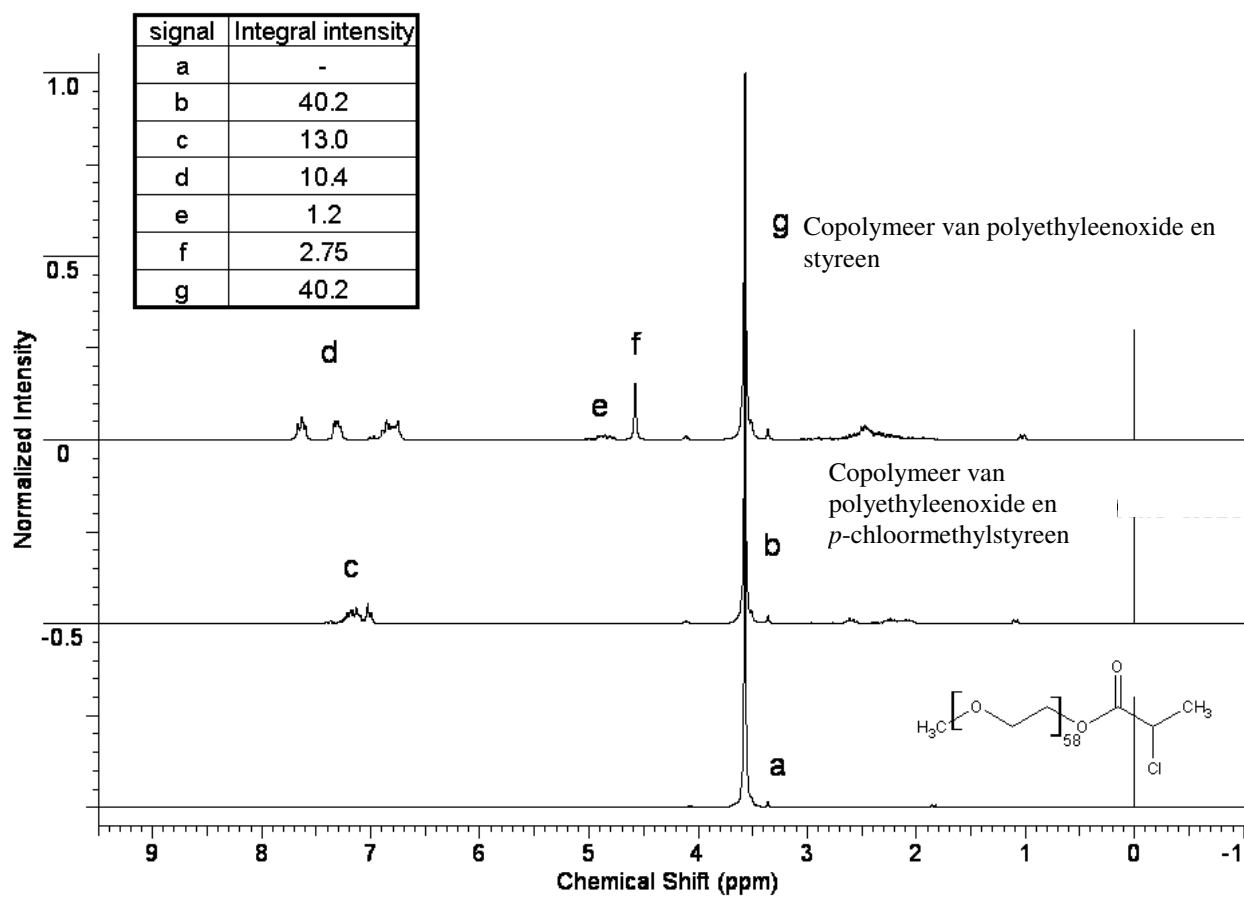
¹H NMR spectra van de macro-initiator, P1 en P2 zijn hieronder weergegeven. De intensiteiten (Integral intensities) van de karakteristieke pieken staan weergegeven in de onderstaande tabel.

8.3.1 Wijs de verschillende ¹H NMR signalen toe aan de substructuren die gegeven zijn op het antwoordblad.

8.3.2 Bepaal de molfracties van eenheid C en D en de molmassa van P1 en P2.

8.3.3 Schrijf alle mogelijke activeringsreacties op die voorkomen gedurende de synthese van P1 en P2. Je mag het symbool R gebruiken om een ongewijzigd deel van het polymeer aan te geven, maar je moet dan wel expliciet aangeven wat je (welke structuur) met R bedoelt.

8.3.4 Teken de structuur van P1 en van één van de mogelijke structuren van P2, waarin je de poly(ethyleenoxide)keten weergeeft door middel van een zigzaglijn en geef de monomeren van het copolymeer weer als C en D.



Periodic Table of Elements

with atomic masses

1 H 1.01	<i>Periodic Table of Elements</i> <i>with atomic masses</i>																2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	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 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	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 95.94	43 Tc 98.91	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 137.3	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 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	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 173.04	71 Lu 174.97
89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262

CHEMISTRY: ART, SCIENCE, FUN

Chemie: kunst, kunde en de kick



Official Dutch version

THEORIETOETS
UITWERKINGEN en
SCORINGSVOORSCHRIFT

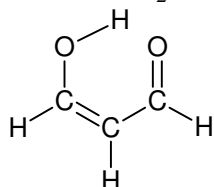
20 juli, 2007
MOSKOU, RUSLAND

Opgave 1. Protontunneling

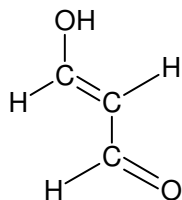
1.1.1 De structuurformules van propaandial en twee van zijn isomeren



1 punt



1 punt



1 punt

3 punten maximaal

1.1.2

Zuur waterstofatoom zit in CH_2 (in enolvorm zuur waterstof in OH).

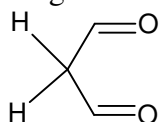
1 punt

De zuurte van de CH_2 groep is een gevolg van de stabiliteit van het carboanion vanwege conjugatie met twee carbonylgroepen. Het eerste antwoord is juist.

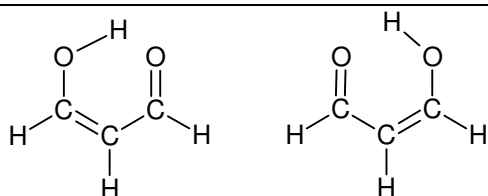
2 punten

3 punten maximaal

1.2.1 De afstand tussen twee minima in de energiecurve is 0,06 nm. In een zuivere aldehydvorm



is zo'n afstand tussen twee mogelijke protonposities onmogelijk. Tunneling vindt alleen plaats in the enol Z-vorm:



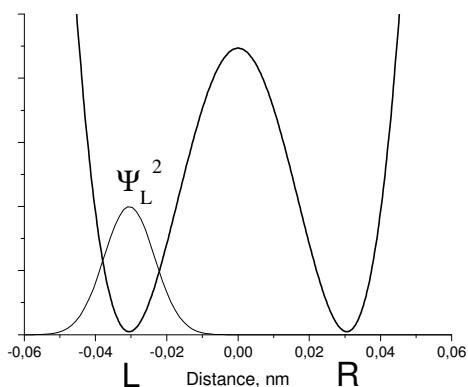
1 punt voor elke structuur

2 punten maximaal

1.3.1 Uitdrukkingen en grafieken van de waarschijnlijkheidsdichtheid

$$(a) \Psi^2(x, 0) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + \Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)] = \Psi_L^2(x) \quad 1 \text{ punt}$$

De waarschijnlijkheidsdichtheid is geconcentreerd in het linker dal:



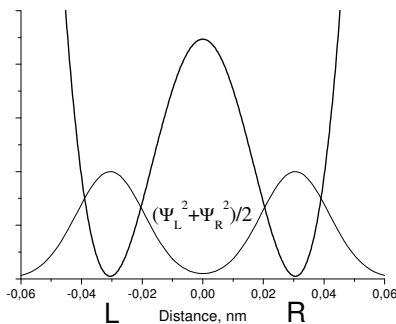
0,5 punt

(b) Midden in het tijdinterval

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2}[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$$

1 punt

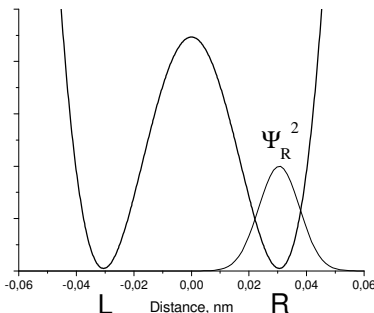
De waarschijnlijkheidsdichtheid heeft een symmetrische vorm, een proton is gedelokaliseerd tussen twee dalen:



0,5 punt

(c) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \frac{1}{2}[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) - \Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)] = \Psi_R^2(x)$ 1 punt

De waarschijnlijkheidsdichtheid is geconcentreerd in het rechterdal:



0,5 punt

4,5 punten maximaal

1.3.2 De waarschijnlijkheid om het proton aan te treffen in het linker dal is $\frac{1}{2}$, omdat de waarschijnlijkheidsfunctie symmetrisch is, en beide dalen zijn identiek. 2 punten

1.3.3 De overgangstijd van het ene dal naar het andere is $t = \pi / \omega$.

$$t = \frac{3.14}{6.48 \cdot 10^{11}} = 4.85 \cdot 10^{-12} \text{ s.}$$

2 punten

De protonsnelheid: $V = \frac{0.06 \cdot 10^{-9}}{4.85 \cdot 10^{-12}} = 12 \text{ m/s.}$

2 punten

4 punten maximaal

1.3.4

De onzekerheid in de protonpositie is ongeveer gelijk aan de halve afstand tussen de minima, dat is 0,03 nm (0,06 nm wordt ook goed gerekend). 1 punt

De minimale onzekerheid in de snelheid kan uit de onzekerheidsrelatie verkregen worden:

$$\Delta V = \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0.001}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 0.03 \cdot 10^{-9}} \approx 1000 \text{ m/s.}$$

3 punten

Bij vergelijking met de snelheid 12 m/s zien we dat het begrip protonsnelheid tijdens de overgang van het ene naar het andere dal zinloos is. Protontunneling is dus een zuiver kwantummechanisch verschijnsel en het kan niet beschreven worden in klassieke termen. De tweede conclusie is juist.

2 punten

6 punten maximaal

1 Opgave 2. Nanochemie

2.1.1

De Gibbsenergie en de evenwichtsconstante van reactie (1)

$$\Delta_r G_{500}^{\circ}(1) = \Delta G_{f,500}^{\circ}(\text{CoO,s}) - \Delta G_{f,500}^{\circ}(\text{H}_2\text{O,g}) = -198.4 + 219.1 = 20.7 \text{ kJ/mol} \quad 0,5 \text{ punt}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_{500}^{\circ}(1)}{RT}} = e^{-\frac{20700}{8.314 \cdot 500}} = 6.88 \cdot 10^{-3} \quad 0,5 \text{ punt}$$

1 punt maximaal

2.1.2

De standaard Gibbsenergie van reactie (1) met bolvormige kobaltnanodeeltjes met straal r_a is

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a) &= G_{\text{bulk},500}^{\circ}(\text{CoO,s}) + G_{500}^{\circ}(\text{H}_2,\text{g}) - G_{500}^{\circ}(\text{H}_2\text{O,g}) - G_{\text{sph}}^{\circ}(\text{Co}) = \\ &= G_{500}^{\circ}(\text{CoO,s}) + G_{500}^{\circ}(\text{H}_2,\text{g}) - G_{500}^{\circ}(\text{H}_2\text{O,g}) - \left(G_{500}^{\circ}(\text{Co,s}) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} \right) = \\ &= \Delta_r G_{500}^{\circ}(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a}; \end{aligned}$$

$$V(\text{Co}) = \frac{M_{\text{Co}}}{\rho(\text{Co})} = \frac{10^{-6} \cdot 59.0}{8.90} = 6.6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}};$$

Voor bolvormige deeltjes met $r_a = 10^{-8}, 10^{-9}$ m krijgt men respectievelijk

$$\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} = 210 \text{ en } 2100 \text{ J/mol.}$$

$\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a)$ is gelijk aan respectievelijk 20,5 (a), and 18,6 (b) kJ/mol.

De evenwichtsconstante volgt uit vergelijking

$$K(1, r_a) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a)}{RT}\right);$$

$$K(1, r_a) = 7.22 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-8} \text{ m}$$

$$K(1, r_a) = 11.4 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-9} \text{ m}$$

2 punten maximaal

2.2.1

De standaard Gibbsenergie voor reactie (1) waarbij nanodeeltjes kobalt betrokken zijn

$$\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^{\circ}(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a}$$

$\Delta_r G_{500}^{\circ}(1)$ is 20,7 kJ/mol. Voor bolvormige kobaltdeeltjes met $r_a = 1$ nm $\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a)$ is 18,6 kJ/mol.

Vast kobaltoxide kan spontaan gevormd worden als de Gibbsenergie van reactie (1) negatief is. De relatie voor bulk kobalt is:

$$\Delta_r G(1) = \Delta_r G_{500}^{\circ}(1) + RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) = \Delta_r G_{500}^{\circ}(1) - RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}\right) \leq 0$$

En voor bolvormige kobalt nanodeeltjes met $r_a = 1$ nm:

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a) + RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) = \Delta_r G_{500}^{\circ}(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} - RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}\right) \leq 0$$

$\Delta_r G_{500}^{\circ}(1)$ is 20,7 kJ/mol. Voor bolvormige kobaltdeeltjes met $r_a = 1$ nm $\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a)$ is 18,6 kJ/mol.

De minimale verhouding $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$ is respectievelijk 145,6 (a) and 87,7 (b).

De waterstofdruk is $1\text{bar} \cdot 0,0015 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ bar.

De minimale waterdruk is $1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 145,6 = 0,218$ bar (a) en $1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 87,7 = 0,132$ bar (b), voor respectievelijk bulkkobalt en nanodeeltjes.

$$H_2O\%(\text{bulk Co}) = 21,8\%$$

$$H_2O\%(\text{nanodeeltjes met } r_a = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}) = 13,2\%.$$

We nemen aan dat bulk kobaltoxide wordt gevormd.

4 punten maximaal

2.2.2

Voor de spontane oxidatie

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0$$

en

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) \leq RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right)$$

De linkerkant van de laatste ongelijkheid wordt meer positief met de toename van r_a . Bij een bepaald punt wordt de ongelijkheid verstoord en zal er geen spontane oxidatie plaatsvinden.. Om kobalt nanodeeltjes te beschermen tegen spontane oxidatie moet men in dit geval de straal r_a verlengen. Antwoord (a) is juist.

2 punten maximaal

2.3.1

De vergelijking voor de standaard molaire Gibbsfunctie van CoO (buitenlaag) is:

$$G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) = G_{bulk}(\text{CoO}) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) = G^\circ(\text{CoO}, s) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO})$$

1 punt

2.3.2

De vergelijking voor de standaard molaire Gibbsfunctie van Co (binnenlaag) is:

$$\begin{aligned} G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b) &= G_{bulk}(\text{Co}) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\ &= G^\circ(\text{Co}, s) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) \end{aligned}$$

De uitdrukking binnen de haken geeft de extra druk in de binnenlaag (zie de tip).

5 punten maximaal

2.3.3

De standaard Gibbsenergie voor reactie (1) met de dubbellaag nanodeeltjes is

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1, r_a, r_b) &= G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) + G^\circ(\text{H}_2, gas) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, gas) - G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b) = \\ &= G^\circ(\text{CoO}, s) + G^\circ(\text{H}_2, gas) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, gas) - G^\circ(\text{Co}, s) + \\ &+ \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) - 2V(\text{Co}) \left(\frac{\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\ &= \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}) \end{aligned}$$

2 punten maximaal

2.3.4.

Onder de gemaakte aannames

$$\Delta_r G^\circ(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^\circ(1, r_0) = \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}) =$$

$$= \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right)$$

De term binnen de haken aan de rechterkant is positief

$$\left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right) = 6,56 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$\Delta_r G^\circ(1, r_0)$ is recht evenredig met $\left(\frac{1}{r_0} \right)$. Grafiek (a) is juist.

3 punten maximaal

2.3.5.

De spontane heengaande reactie (1) is mogelijk als $\Delta_r G(1, r_0) \leq 0$, en

$$\Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right) \leq RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

De term binnen de haken aan de linkerkant is positief. De linkerkant van de ongelijkheid wordt meer positief met de afname van r_0 . Op een bepaald punt gaat de ongelijkheid niet meer op en vindt er geen spontane oxidatie meer plaats.

Om in dit geval nanodeeltjes tegen oxidatie te beschermen moet men straal r_0 verkleinen.

Antwoord (b) is juist.

2 punten maximaal

Opgave 3. Instabiele chemische reacties

3.1.1 De overall reactievergelijking



1 punt

De snelheidsvergelijking voor X

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X]$$

1 punt

2 punten maximaal

3.1.2 Onder steady-state omstandigheden

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[D][X] = k_1[B][X]^2,$$

dus

$$[X] = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2^2[D]^2}{k_1[B]}$$

3 punten

De reactieorde is 2 met betrekking tot D, -1 in B; de overall orde is 1

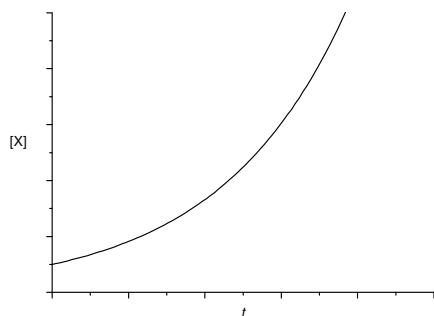
0,5 punt voor elke juiste orde

4,5 punten maximaal

3.2.1 In een open systeem is de beginreactiesnelheid:

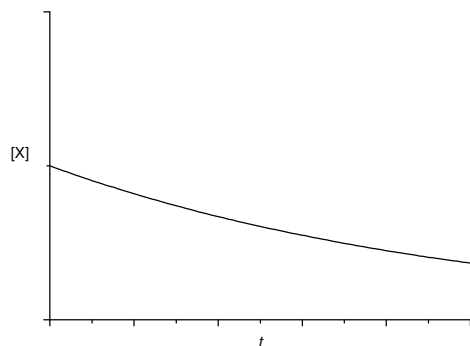
$$\frac{d[X]}{dt} = [B][X](k_1[X] - k_2)$$

1) Als $[X]_0 > k_2/k_1$, dan $d[X]/dt > 0$ op elke tijd, en de concentratie van X neemt gestaag toe:



2 punten

2) Als $[X]_0 < k_2/k_1$, dan $d[X]/dt < 0$ op elke tijd, en de concentratie van X neemt gestaag af:



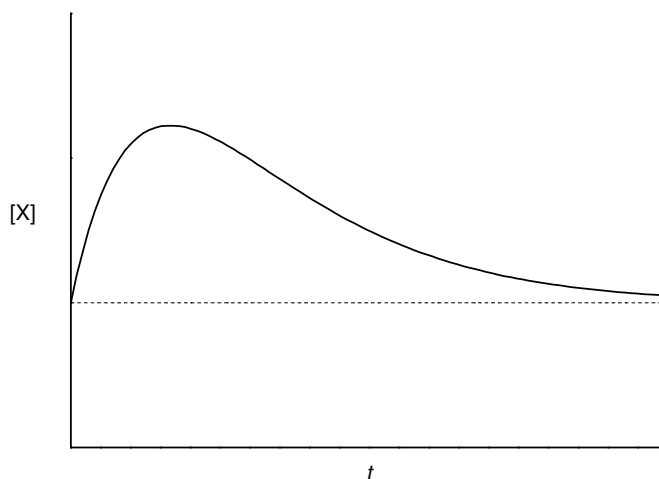
2 punten

4 punten maximaal

3.2.2 In een gesloten systeem is de beginreactiesnelheid:

$$\left. \frac{d[X]}{dt} \right|_{t=0} = k_1[B]_0[X]_0^2 - k_2[D]_0[X]_0 = [B]_0[X]_0 (k_1[X]_0 - k_2) > 0$$

Dus in het begin van de reactie neemt $[X]$ toe maar kan niet oneindig toenemen en gaat tenslotte naar zijn beginwaarde, omdat de tweede reactie irreversibel is:

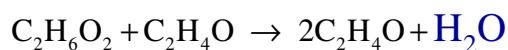
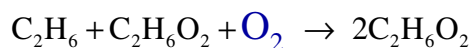


2 punten voor het maximum

1 punt voor de asymptotische waarde

3 punten maximaal

3.3.1 X – C₂H₆O₂, Y – C₂H₄O, P – C₂H₆O. Op de puntjes moet O₂ en H₂O staan.



0,5 punt voor elke onbekende stof (X, Y, P, en de drie niet-ingevulde)

3 punten maximaal

3.4.1 Bij de hoogst mogelijke temperatuur zijn de reactieconstanten gelijk:

$$A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) = A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right)$$

$$T = \frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{R \ln \frac{A_2}{A_1}} = 354 \text{ K}$$

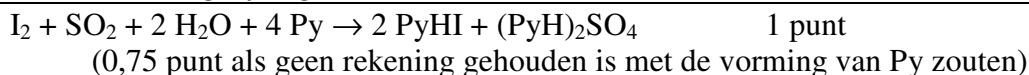
1 punt voor de berekening

2 punten voor het juiste antwoord

3 punten maximaal

Opgave 4. Waterbepaling met Fischer

4.1. Reactievergelijking:



4.2.1. *T* is gelijk aan:

$$M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 230,05 \quad 2 M(\text{H}_2\text{O}) = 36,04$$
$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1,3520 \cdot 36,04 / 230,05 = 0,2118 \text{ g} = 211,8 \text{ mg}$$

1 punt voor de formule

$$T = 211,8 / 12,20 = 17,36 \text{ mg/mL}$$
$$T = 17,36 \text{ mg/mL}$$

0,25 punt voor juist resultaat (met 2 decimalen)
1,25 punten maximaal

4.2.2. *T* is gelijk aan:

Berekening:
Volume jood nodig voor 10 mL zuiver $\text{CH}_3\text{OH} = 2,20 \cdot 10,00 / 25,00 = 0,88 \text{ mL}$
0,5 punt voor de juiste uitkomst van de zuivere-methanoltitratie
 $T = 21,537 \times 0,01 \cdot 10^3 / (22,70 - 0,88) = 9,87 \text{ mg/mL}$

Exacter
10,00 mL oplossing bevat $(1000 - 21,5) \times 10,00 / 1000 = 9,785 \text{ mL}$ methanol
Volume jood nodig voor 9,785 mL zuiver $\text{CH}_3\text{OH} = 2,20 \cdot 9,785 / 25,00 = 0,86 \text{ mL}$
 $T = 21,537 \times 0,01 \cdot 10^3 / (22,70 - 0,86) = 9,86 \text{ mg/mL}$
1 punt voor de uitdrukking van de watertitratie, slechts 0,5 punt als 0,88 niet afgetrokken wordt.
 $T = 9,87 \text{ mg/mL}$ 0,25 punten voor de juiste uitkomst
1,75 punten maximaal

4.2.3. *T* is gelijk aan:

Afleiding:
Method 1.
Stel: 1 mL CH_3OH bevat x mg H_2O , dan bevat 1 mL **A** $((1,000 - 0,006) \cdot x + 5,624)$ mg H_2O .
 $15,00 \cdot T = 22,45 \cdot (0,994 \cdot x + 5,624) - 1^\circ \text{ titratie,}$
 $10,00 \cdot T = 25,00 \cdot x + 10,79 \cdot (0,994 \cdot x + 5,624) - 2^\circ \text{ titratie.}$
Dus, $x = 1,13 \text{ mg/mL}$, $T = 10,09 \text{ mg/mL}$ (10,10 als er geen rekening gehouden wordt met de factor 0,994)

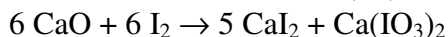
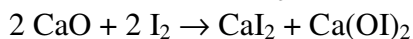
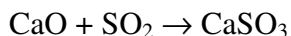
Method 2.
Stel: y mL **B** nodig voor de titratie van water in 1 mL CH_3OH . Dan $T =$
$$\frac{22,45 \cdot 5,624}{15,00 - 22,45 \cdot 0,994 \cdot y} (1^\circ \text{ titratie}) = \frac{10,79 \cdot 5,624}{10,00 - 25,00y - 10,79y} (2^\circ \text{ titratie}).$$

Dus, $y = 0,1116$ en $T = 10,10 \text{ mg/mL}$

$T = 10,09 \text{ mg/mL}$ (10,10 zonder rekening te houden met factor 0,994)

2 punten voor de juiste formules (als er geen rekening gehouden wordt met de factor 0,994) en 0,25 punt voor de juiste uitkomst (10,10 of 10,09)
2,25 punten maximaal

4.3. Vergelijking(en):

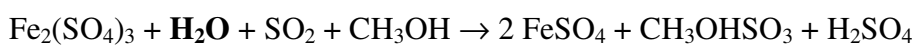
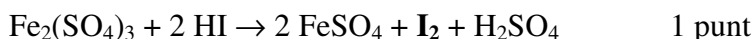


(In plaats van CaO mag Ca(OH)₂.)

1 punt voor ELKE juiste reactievergelijking

1 punt maximaal

4.4.1 Vergelijking(en):

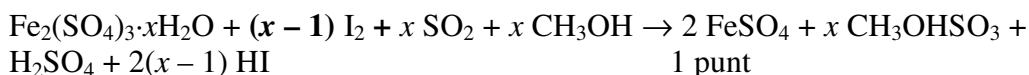


1 punt

(of in ionaire vorm)

2 punten maximaal

4.4.2. Reactievergelijking:



4.4.3. De samenstelling van het kristalhydraat is:

Afleiding

$$M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 399,9 + 18,02x$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) = \frac{0,6387 \cdot 18,02x}{(399,9 + 18,02x)}; \quad 1 \text{ punt}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) = 10,59(\text{mL}) \times 15,46(\text{mg/mL}) \times 0,001(\text{g/mg}) \times \frac{x}{x-1}$$

1 punt

⇒

$$0,1637 \cdot (399,9 + 18,02x) = 11,51x - 11,51;$$

$$x = 8,994$$

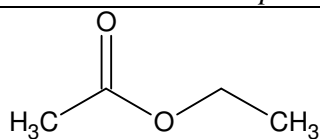
$$\text{Formula: Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} \quad x = 9$$

0,25 punt (voor juist antwoord)

2,25 punten maximaal

Opgave 5. Een mysterieus mengsel (organisch verstoppertje spelen)

5.1.1 structuur van product D



ethylacetaat, ethylethanoaat

Elke structuurformule of elke afgekorte versie ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) inclusief aanvaarde afkortingen voor organische radicalen (Me, Et, Ac), of systematische IUPAC naam – 5 punten

5.1.2 Tot welke klasse van organische stoffen behoort verbinding D? Maak de juiste keus.

Let op! Slechts één hokje aanvinken. Anders 0 punten.

ketones	ethers	acetals	esters	alcohols	aldehydes	glycols
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Het enige juiste antwoord is ester – 5 punten

5.1.3 De verwachte opbrengst van D

Afleiding:

Opmerking dat het een evenwichtsreactie is zonder verder commentaar – 1 punt

Antwoord op de kwantitatieve vraag: lager dan 85% – 2 punten

Een kwalitatieve schatting van de opbrengst kan verkregen worden door aan te nemen dat de reactie in evenwicht is en dat de evenwichtsconstante niet afhankelijk is van de temperatuur en de samenstelling van de reactiemengsels.

$$K = \frac{[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AcOH}][\text{EtOH}]} = \frac{(0.85)^2}{0.15 \cdot 1.15} = 4.2$$

Berekening van de opbrengst met deze constante in 1 : 1 mengsel levert 67%

opbrengst = 67%

maximaal – 10 punten, als de opbrengst is berekend binnen $67 \pm 1\%$ foutgrens

5.2.1 Structuurformules van A, B, en C.

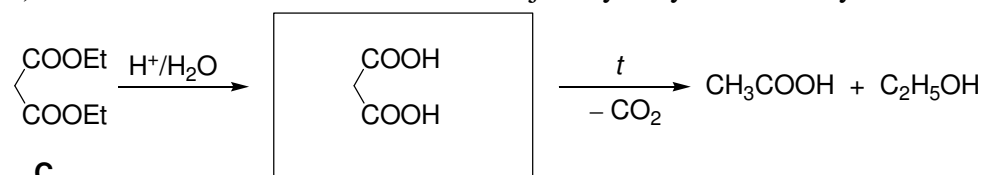
<p>$\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3$</p> <p>triethylorthoacetaat, 1,1,1-triethoxyethaan</p>	<p>$\text{HC}\equiv\text{COEt}$</p> <p>ethoxyacetyleen, ethynylethylether</p>	<p>$\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$</p> <p>diethylmalonaat</p>
A	B	C

Elke structuur voorgesteld door structuurformule of eenduidige lineaire notatie – 10 punten

Systematische naam gegeven in plaats van structuur – 5 punten

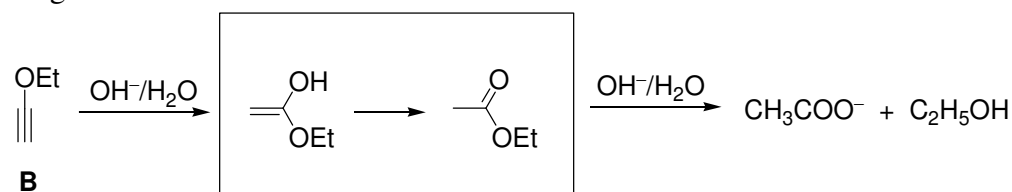
5.2.2 Teken de verbindingen die tussentijds gevormd worden tijdens de hydrolyse in zuur milieu van **C**, en tijdens de hydrolyse in basisch milieu van **B**.

a) Malonzuur ontstaat als intermediair bij de hydrolyse van diethylmalonaat – 5 punten



Ook goed wordt gerekend monoethylmalonaat – 2 punten
maximaal 5 punten

b) Hydrolyse van ethoxyacetyleen begint met de additie van hydroxide aan de drievoudige binding. Dit geeft de instabiele enolvorm van ethylacetaat, waarin het onmiddellijk wordt omgezet.



Notie van enige keto- of enolvorm van ethylacetaat – 5 punten

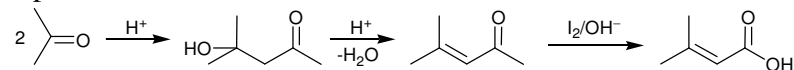
Hydrolyse van de sterke etherbinding tot hydroxyacetyleen, of andere verbindingen afkomstig van dit reactiepad (keteen, diketeen) is onmogelijk en niet toelaatbaar – 0 punten

Maximaal voor a) en b) samen – 10 punten

5.3.1 De structuur van senecylzuur

Uitgaande van alleen maar aceton bestaat de synthese uit een aldolcondensatie, dehydrering, met daaropvolgend een jodoformreactie.

3 punten



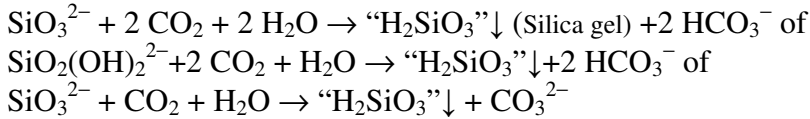
alleen structuur senecylzuur – 4 punten, met schema - maximaal 10 punten

5.3.2 De structuur van E.

jodoform, trijoodmethaan, CHI_3 – 5 punten

Opgave 6. Silicaten, de basis van de aardkorst

6.1.1



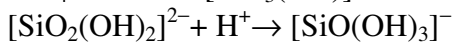
3 punten maximaal

2 punten als op een of andere manier kiezelzuur is opgeschreven

1 punt als de reactie carbonaat (of bicarbonaat) ionen bevat, maar kiezelzuur ontbreekt

6.1.2

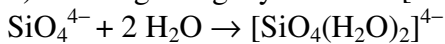
a) protonering van orthosilicaationen dat leidt tot de vorming van Si-OH groepen



Ja

Nee

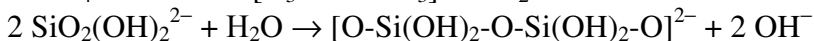
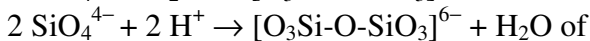
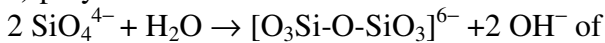
b) vorming van gehydrateerde $[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ anionen



Ja

Nee

c) polycondensation of ortho-silicate ions leading to the formation of Si-O-Si bonds



Ja

Nee

9 punten maximaal

2 punten voor elke juiste reactie

1 punt voor elke juiste keuze van de hokjes

6.2.1 $n = 6$ (gesteld dat de oxidatiegetallen van silicium (+4) en van zuurstof (-2) zijn, of rekening houdend met structuur en lading van het orthosilicaation (-4))

2 punten maximaal

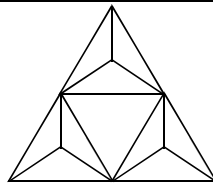
1 strafpunt voor misrekening

6.2.2 $\text{Si}_3\text{O}_9 \equiv 3 [\text{SiO}_4] - 3 \text{O}$, i.e. er zijn 3 brugzuurstofatomen tussen naastliggende tetraëders

2 punten maximaal

1 strafpunt voor misrekening

6.2.3



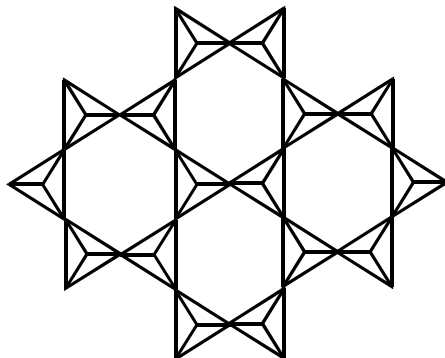
3 punten maximaal

6.2.4

Berekeningen:

$m = 4$ (de oxidatiegetallen van silicium (+4) en zuurstof (-2), of of rekening houdend met structuur en lading van het orthosilicaat (-4))

$\text{Si}_4\text{O}_{10} \equiv 4 [\text{SiO}_4] - 6 \text{O}$, i.e. de formule van de tetraëder is nu $\text{SiO}_{2.5}$. Dit is mogelijk als 1 O atoom bij deze tetraëder hoort en de andere drie gedeeld worden tussen 2 tetraëders (hun bijdrage = 3/2). Dit is mogelijk als de tetraëders in één vlak liggen en hun basishoekpunten onderling verbonden zijn.



10 punten maximaal

2 punten voor bepaling lading

3 punten voor bepaling van het aantal brugzuurstofatomen

5 punten voor de juiste structuur

1 strafpunt als er 6 tot 15 tetraëders getoond worden, onderling juist gekoppeld

3 strafpunten als er minder dan 6 tetraëders getoond worden (i.e. het is niet duidelijk dat de polyëders een laag vormen)

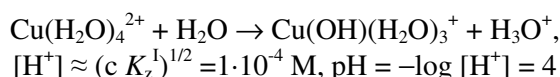
4 strafpunten voor verbinding via hoekpunten, maar in een 3D netwerk

4 strafpunten voor verbinding via hoekpunten, maar in een 1D keten

0 punt (van de 5) voor elke andere structuur

6.3.1

pH = 4



5 punten maximaal

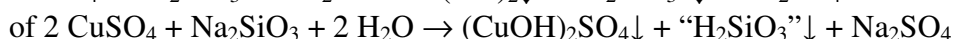
1 strafpunt voor misrekening

2 strafpunten voor verkeerde uitdrukking van $[\text{H}^+]$ via K_z^1

2 strafpunten al ser fouten zitten in de definitie van de pH (e.g. ln in plaats van log)

3 strafpunten als de hydrolysereactie verkeerd is

6.3.2



Deze (of die) reactie(s) (naast vorming van kopersilicaat) kunnen afgeleid worden uit het feit dat de reactie onderlinge (zelfvermeerderende) hydrolyse weergeeft. Dat volgt uit eerdere onderdelen van de opgave: pH of LGL is groter dan 7 (zie vragen 6.2), en de pH van de kopersulfaatoplossing is minder dan 7 (zie 6.3.1).

3 punten maximaal

2 punten bij onjuiste reactiecoëfficiënten

1 punt als slechts één van de twee belangrijkste neerslagen ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ of $\text{“H}_2\text{SiO}_3\text{”} \downarrow$) is gegeven.

Opgave 7. Atherosclerose en intermediaren van de biosynthese van cholesterol

7.1.1 E2-E4 katalyseren een en hetzelfde (en slechts een) reactietype. De enige reactie die drie keer op rij uitgevoerd kan worden is monofosforylering (alle overige reactietypes zijn niet in overeenstemming met ofwel begin- of eindproducten). Dit wordt ook ondersteund door de aanwezigheid van pyrofosfaatresidue in IPP en het vrijkomen van anorganische producten (inclusief anorganisch fosfaat) bij de spontane ontleding van **X1**.

X is een monocarbonsuur dat bestaat uit de atomen van 3 elementen: koolstof, waterstof en zuurstof. Het kan geen zwavel bevatten dat in CoA zit en ook geen fosfor dat ingebracht wordt in intermediaren op weg van HMG-CoA naar IPP of aanwezig is in CoA. **E1** katalyseert dus niet-hydrolytische verwijdering van CoA uit HMG-CoA en is niet betrokken bij fosforylering. Omdat water geen substraat is in deze reactie, moet het vrijmaken van CoA gekoppeld worden aan een andere reactie die de veresterde carboxylgroep in HMG-CoA beïnvloedt. De enig mogelijke variant is dat hij een 4 elektronreductie ondergaat tot een hydroxylgroep. **E1** kan de dehydrering niet katalyseren vanwege de optische activiteit van **X** (verwijdering van water leidt tot verlies van het enige chirale centrum). Decarboxylering is uitgesloten, omdat **X** –een zuur– een carboxylgroep moet bevatten. Oxidatie van een tertiaire hydroxylgroep in HMG-CoA volgens het β -oxidatiemechanisme is onmogelijk. Verder bewijs komt van het feit dat de carboxylgroep die in het begin betrokken is bij de vorming van de thioesterbinding aanwezig is als het residue van de hydroxylgroep in IPP. Dus:

E1 4, 5

E3 6

12 punten maximaal

E1: 9 punten als 2 varianten gegeven zijn en beide juist zijn.

4 punten bij één variant die juist is

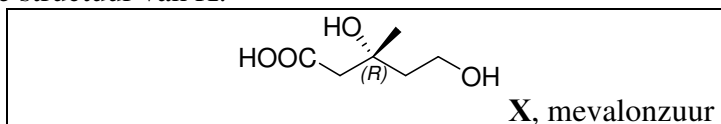
4 punten als twee juiste en een onjuiste variant gegeven is.

0 punten als een juiste en een willekeurig aantal onjuiste varianten gegeven zijn.

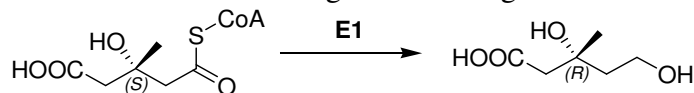
0 punten als meer dan drie varianten gegeven zijn.

E3: 3 punten al ser slechts een juiste variant gegeven is. Anders 0 punten.

7.1.2 Op grond van de reactietypes gekatalyseerd door **E1** en de configuratie van het stereocentrum van HMG-CoA is de structuur van **X**:



Merk op dat de absolute configuratie van het chirale centrum veranderd is ten gevolge van het HMG-CoA metabolisme in mevalonzuur vanwege verandering van de substituentprioriteit.



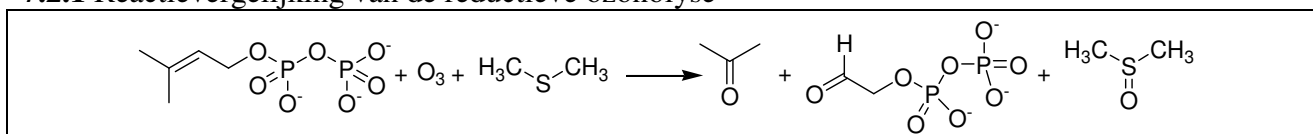
12 punten maximaal

8 punten voor juist structuurformule

4 punten voor juiste stereochemie (alleen als zowel de structuur juist is en het als *R*-isomeer is aangeduid; anders 0 punten).

Geen aftrek voor onjuiste stereochemie of ontbreken van stereochemische informatie.

7.2.1 Reactievergelijking van de reductieve ozonolyse



5 punten maximaal

4,5 punten voor de juiste producten (1,5 punt elk), geen strafpunten voor onjuiste structuren

0,5 punt voor de juiste coëfficiënten

7.2.2 Het DAP molecuul bevat slechts een koolstofaatom dat betrokken kan zijn bij de vorming van de C-C binding tijdens de biosynthese van **Y**. Ongeacht de manier waarop dit molecuul in **Y** ingebouwd wordt, leidt ozonolyse van dit fragment tot dimethylketon (aceton). (zie DAP ozonolysereactie in **7.2.1**). Aceton kan dus ontegenzeggelijk toegeschreven worden aan **Y1**, omdat het 3 koolstofatomen bevat (**Y2** en **Y3** bevatten respectievelijk 5 en 4 koolstofatomen). Rekening houdend met de verhouding tussen de ozonolyseproducten, krijgen we:

$$n_{\text{Y}}(\text{C}) = 2 \times n_{\text{Y1}}(\text{C}) + 4 \times n_{\text{Y2}}(\text{C}) + n_{\text{Y3}}(\text{C}) = 2 \times 3 + 4 \times 5 + 4 = 30$$

Y is een acyclisch molecuul, zodat DAP residuen alleen aan zijn uiteinden gevonden kunnen worden. **Y** heeft slechts twee uiteinden, omdat IPP slechts twee verlengingsplaatsen bevat (tenminste drie van zulke plaatsen zijn nodig om een vertakt molecuul te krijgen). Omdat reductieve ozonolyse van een **Y** molecuul twee acetonmoleculen levert, bevat **Y** 30 koolstofatomen.

Vorming van elke dubbele binding laat het aantal waterstofatomen in het koppelingsproduct met 2 afnemen vergeleken met het totaal aantal atomen van de beginstoffen. De verhouding tussen **Y** en de som van zijn ozonolyseproducten is 1 : 7 (2 + 4 + 1). Dit komt overeen met 6 dubbele bindingen in **Y**. Door de algemene formule voor de alkanen te gebruiken, verkrijgen we:

$$n(\text{H}) = 2 \times n_{\text{Y}}(\text{C}) + 2 - 2 \times n_{\text{C}=\text{C}} = 30 \times 2 + 2 - 6 \times 2 = 50$$

Y (squalen) formule – C₃₀H₅₀.

Aantal koolstofatomen <u>30</u>	afleiding: $n_{\text{Y}}(\text{C}) = 2 \times n_{\text{Y1}}(\text{C}) + 4 \times n_{\text{Y2}}(\text{C}) + n_{\text{Y3}}(\text{C}) = 2 \times 3 + 4 \times 5 + 4 = 30$
Aantal waterstofatomen <u>50</u>	afleiding: $n(\text{H}) = 2 \times n_{\text{Y}}(\text{C}) + 2 - 2 \times n_{\text{C}=\text{C}} = 30 \times 2 + 2 - 6 \times 2 = 50$
Brutoformule van Y C ₃₀ H ₅₀	

12 punten maximaal

8 punten voor juiste afleiding van de molecuulformule

4 punten voor juiste molecuulformule

7.2.3 IPP en DAP zijn structuurisomeren met 5 koolstofatomen elk. Omdat alle koolstofatomen van deze stoffen in **Y** aangetroffen zijn, kan men de totale hoeveelheid IPP en DAP moleculen berekenen die nodig zijn voor de synthese van **Y**:

$$n(\text{IPP}\&\text{DAP}) = n_{\text{Y}}(\text{C}) / 5 = 30 / 5 = 6$$

Het aantal DAP moleculen werd eerder bepaald en is gelijk aan 2. Er zijn dus 4 moleculen IPP nodig.

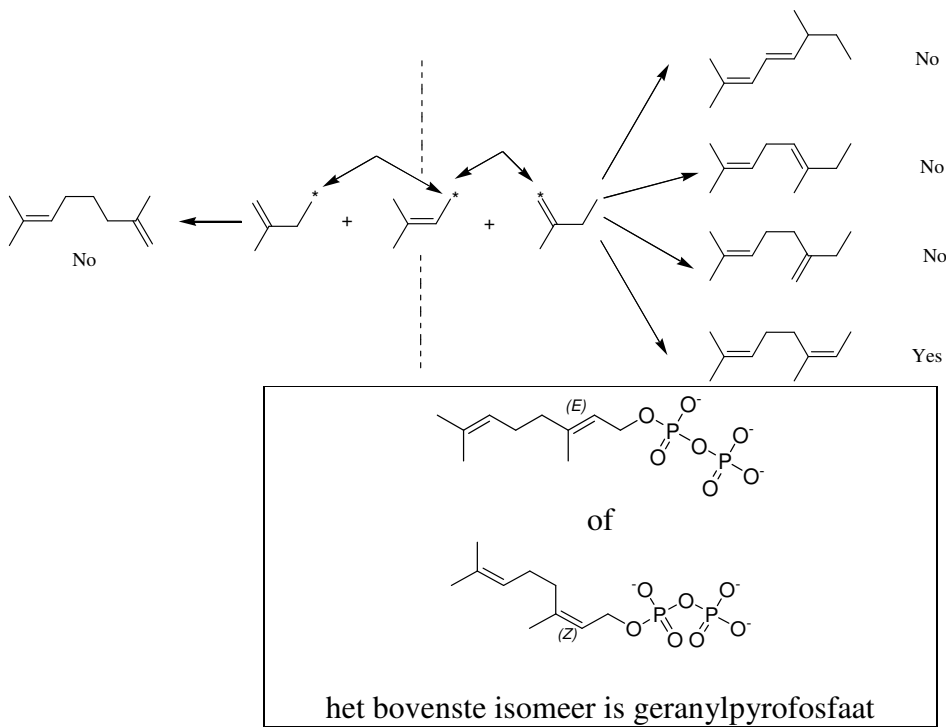
$n(\text{IPP}\&\text{DAP}) = n_{\text{Y}}(\text{C}) / 5 = 30 / 5 = 6$	
aantal DAP moleculen <u>2</u>	aantal IPP moleculen <u>4</u>

7 punten maximaal

3,5 punten voor de berekening van het totale aantal DAP en IPP moleculen

3,5 punten voor de juiste afzonderlijke aantallen DAP en IPP moleculen

7.2.4 Alle mogelijke combinaties die het koolwaterstofskelet niet veranderen staan hieronder (pyrofosfaatfragmenten ontbreken). Twee productgroepen die verschillen in het aantal koolstofatomen betrokken bij de koppelingsreactie zijn gescheiden door de streepjeslijn. IPP fragmenten moeten aan DAP gehecht worden zodat ozonolyse van het product leidt tot **Y2** met 5 koolstofatomen. Slechts een variant is mogelijk als de stereochemie buiten beschouwing blijft en twee varianten met stereochemie inbegrepen.



8,5 punten maximaal

8,5 punten voor de juiste structuur

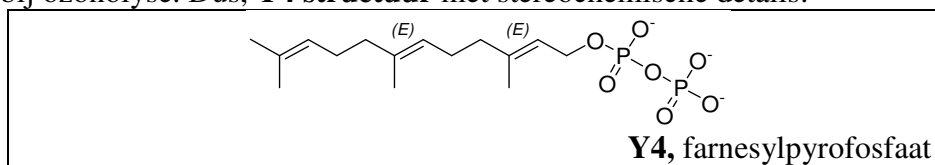
Geen strafpunt voor de stereochemie, elke juiste structuur is goed.

2,5 punten als ozonolyse van het product aceton oplevert, maar niet leidt tot een verbinding met 5 koolstofatomen

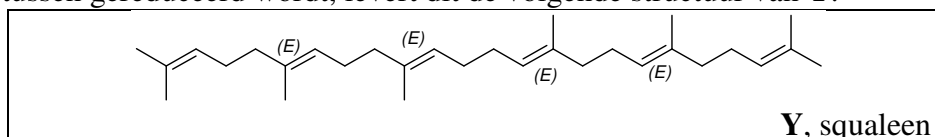
2,5 punten als ozonolyse van het product leidt tot een verbinding met 5 koolstofatomen, maar geen aceton oplevert

0 punten voor elke andere variant

7.2.5 Uit de koppelingsreactie (Schema 2) blijkt dat **Y4** 15 koolstofatomen bevat of 1 DAP en 2 IPP fragmenten, de laatste opeenvolgend aan de eerste gekoppeld. Het is belangrijk op te merken dat **Y3** niet aangetroffen wordt in twee koolwaterstofresiduen afkomstig van **Y4**, omdat **Y3** als resultaat van ozonolyse gevormd wordt in een molaire verhouding van 1 : 1 met **Y**. Geranylfosfaat is dus het intermediair op weg naar **Y** (alle dubbele bindingen in *trans* configuratie). Aanhechting van het volgende IPP fragment aan geranylfosfaat leidt tot het product dat 1 molecuul **Y1** en 2 moleculen **Y2** oplevert bij ozonolyse. Dus, **Y4 structuur** met stereochemische details:



Combinatie van twee koolwaterstoffragmenten **Y4** en in aanmerking genomen dat de dubbele binding daartussen gereduceerd wordt, levert dit de volgende structuur van **Y**:



16 punten maximaal

9 punten voor farnesylpyrofosfaat (6,5 punten voor de juiste structuurformule en 2,5 punten voor de juiste stereochemie)

7 punten voor squaleen (5 punten voor de juiste structuurformule en 2 punten voor de juiste stereochemie)

2,5 strafpunten voor een niet-gereduceerde dubbele binding in squaleen

Opgave 8. ATRP maakt nieuwe polymeren mogelijk

8.1.1 De vergelijking voor de reactiesnelheid van iedere deelstap bij deze ATRP: activering (v_{act}), deactivering (v_{deact}), propagatie (v_p) en terminatie (v_t)

$v_{act} = k_{act} \cdot [R-Hal] \cdot [CuHal(Ligand)_k]$	2 punten
$v_{deact} = k_{deact} \cdot [R] \cdot [CuHal_2(Ligand)_k]$	2 punten
$v_p = k_p \cdot [R] \cdot [M]$	2 punten
$v_t = 2 k_t \cdot [R]^2$	2 punten (geen minpunten voor ontbreken 2)
	<u>8 punten maximaal</u>

8.1.2 Vergelijken van de reactiesnelheden van de deelstappen bij de ATRP

Het proces verloopt als levende polymerisaties, omdat alle ketens met dezelfde snelheid groeien. Levende radicaalpolymerisatie is alleen mogelijk als de concentratie van reactieve radicalen laag is, zodat geen ketenoverdracht en terminatie plaatsvindt. Dus:

$$v_{deact} \gg v_{act}$$

De hoeveelheid reactieve radicalen moet gering zijn, zo dat het evenwicht verschuift naar de slapende deeltjes.

$$v_{deact} \gg v_p$$

De propagatiesnelheid moet veel lager zijn dan die van de deactivering zodat de propagatie van de ketens even snel verloopt.

$$v_{deact} \gg v_t$$

Terminatie treedt niet op omdat het totaal aantal polymeerketens gelijk is aan een constant aantal – het aantal initiatormoleculen.

$v_{deact} \gg v_{act}$	3 punten
$v_{deact} \gg v_p$	3 punten
$v_{deact} \gg v_t$	3 punten
	<u>9 punten maximaal</u>

8.2.1 Berekening van de massa (m) van het gevormde polymeer.

1^e variant

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p [R] t) \text{ of } n(MMA) = n_0(MMA) \exp(-k_p [R] t) \quad 1 \text{ punt}$$

De hoeveelheid MMA monomeer die overblijft na de polymerisatie gedurende 1400 s is

$$31.0 \cdot \exp(-1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = 20.8 \text{ mmol} \quad 2 \text{ punten}$$

De hoeveelheid verbruikt monomeer gedurende de polymerisatie: $31 - 20,8 = 10,2 \text{ mmol}$ 1 punt

$$\text{Massa gevormd polymeer is } m = \Delta n(MMA) \cdot M(MMA) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ g} \quad 1 \text{ punt}$$

2^e variant

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p [R] t) \text{ or } n(MMA) = n_0(MMA) \exp(-k_p [R] t) \quad 1 \text{ punt}$$

De hoeveelheid MMA monomeer verbruikt gedurende 1400 seconds van de polymerisatie is

$$\Delta n(MMA) = n_0(MMA)(1 - \exp(-k_p \cdot [R] \cdot t)) = 31.0 \cdot (1 - 1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = 10.2 \text{ mmol} \quad 3 \text{ punten}$$

$$\text{Massa gevormd polymeer is } m = \Delta n(MMA) \cdot M(MMA) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ g} \quad 1 \text{ punt}$$

3^e variant

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p [R] t = -1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400 = -0.398 \quad 1 \text{ punt}$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = e^{-0.398} = 0.672 \quad 1 \text{ punt}$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = \frac{n(MMA)}{n_0(MMA)}$$

$$n(MMA) = 0.672 \cdot n_0(MMA) = 20.8 \text{ mmol} \quad 1 \text{ punt}$$

De hoeveelheid verbruikt monomeer gedurende de polymerisatie is $31 - 20,8 = 10,2$ mmol 1 punt
 Massa gevormd polymeer is $m = \Delta n(MMA) \cdot M(MMA) = (10,2/1000) \cdot 100,1 = 1,03$ g 1 punt

$m = 1,03$ g	<u>5 punten maximaal</u>
--------------	--------------------------

8.2.2 Berekening van de polymerisatiegraad (DP) van het gevormde polymeer.

Het aantal groeiende ketens is gelijk aan het aantal TsCl moleculen (0,12 mmol) 2 punten

In de eerste trap wordt 7,3 mmol MMA was verbruikt (0,73/100,1).

De totale hoeveelheid monomeer in het begin van de 2^e trap is $23,7 + 23,7 = 47,4$ mmol. 2 punten

Omdat de monomeren dezelfde reactiviteit hebben, hebben ze allemaal dezelfde polymerisatiesnelheid.

De hoeveelheid monomeer verbruikt tijdens de tweede trap is

$$\Delta n = n_0(1 - \exp(-k_p[R \cdot]t)) = 47,4(1 - \exp(-1616 \cdot 1,76 \cdot 10^{-7} \cdot 1295)) = 14,6 \text{ mmol.} \quad 4 \text{ punten}$$

In totaal is $7,3 + 14,6 = 21,9$ mmol monomeer gepolymeriseerd gedurende twee trappen 2 punten

$$DP = 21,9/0,12 = 182,5 \quad 1 \text{ punt}$$

DP = 182 – 183 (alle antwoorden binnen dit bereik leveren punten op)	<u>11 punten maximaal</u>
--	---------------------------

8.2.3 De structuur van het gevormde polymeer.

Het polymerisatieproduct is een blokcopolymer omdat het verkregen wordt uit opeenvolgende polymerisaties van levende ketens.

Het eerste blok is uitsluitend uit MMA eenheden opgebouwd. De DP is $7,3/0,12 = 60,8 \approx 61$ monomeereenheden.

Het tweede blok wordt verkregen door copolymerisatie van twee competitieve monomeren van dezelfde reactiviteit. Het is dus een statistisch copolymeer. De fracties A en B in het 2^e blok zijn gelijk omdat hun concentraties in het reactiemengsel in het begin van de 2^e trap gelijk waren. De DP van het 2^e blok is $183 - 61 = 122$ monomeereenheden (121 is ook juist als de totale DP in 8.2.2 182 is).

Ts-A ₆₁ -block-(A-stat-B) ₆₁ -Cl of Ts-A ₆₁ -block-(A ₆₁ -stat-B ₆₁)-Cl

14 punten maximaal

4 punten voor blok copolymeer met blokken A en co-AB

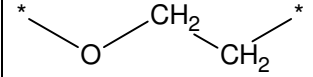
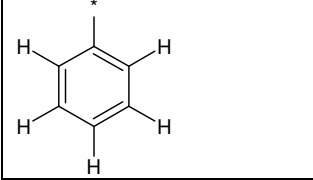
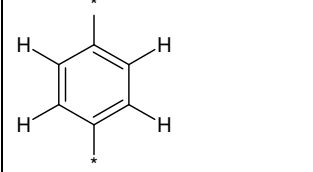
4 punten voor de notie van het statistische karakter van het 2^e blok

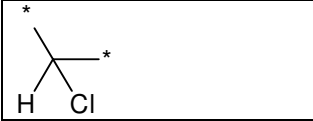

1 punt voor gelijke fracties A en B in het 2^e blok

2 punten voor juiste DP's van elk blok

1 punt voor aangeven van eindstandige groepen

8.3.1 Toewijzing NMR signalen aan substructuren gegeven in het antwoordblad

	a, b, g 3 × 1,5 punten
	c 2 punten
	d 2 punten

	e	4 punten
	f	4 punten

16,5 punten maximaal

8.3.2 Bepaling van de molfracties van eenheid C en D en de molmassa van P1 en P2.

Intensiteit multiplets b en g is 40,2 \Rightarrow intensiteit per proton is $40,2/4/58 = 0,173$ voor beide copolymeerspectra 2 punten

Intensiteit multiplet c is 13,0. Dit is equivalent met $13,0/0,173 = 75$ protonen. In aanmerking genomen dat elke styreenring 5 aromatische protonen heeft, is DP van een styreenblok $75/5 = 15$. 2 punten

Molaire fractie van de styreeneenheden in P1 is $15/(15 + 58) = 20,5\%$ 1 punt

Intensiteit van multiplet d is 10,4. Dit is equivalent met $10,4/0,173 = 60$ protonen. Omdat elke monomeereenheid *p*-chloromethylstyreen 4 protons heeft, is DP van PCS $60/4 = 15$. 2 punten

Molaire fractie van D is $15/(15+58) = 20,5\%$ 1 punt

$M(P1) = 15,03 + 58 \times 44,05 + 72,06 + 15 \times 104,15 + 35,45 = 4240$ 2 punten

$M(P2) = 15,03 + 58 \times 44,05 + 72,06 + 15 \times 152,62 + 35,45 = 4967$ 2 punten

$M(P1) = 4240$

$M(P2) = 4967$

$n(C) = 20,5\%$

$n(D) = 20,5\%$

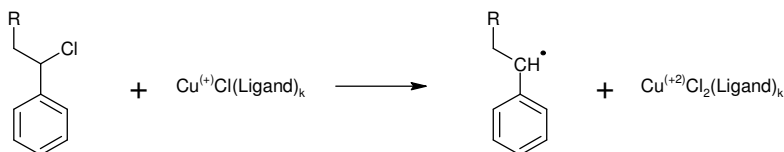
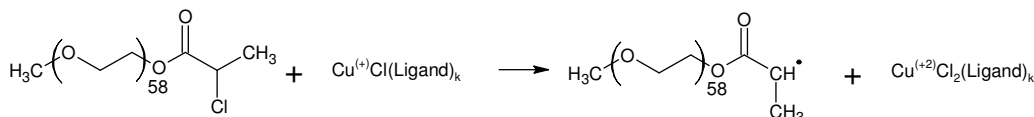
12 punten maximaal

8.3.3 Alle mogelijke activeringsreacties die voorkomen tijdens de synthese van P1 en P2.

10 punten maximaal

P1:

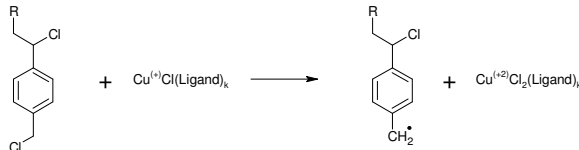
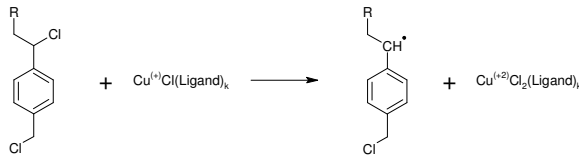
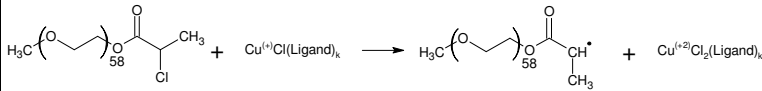
(1,5 + 2) punten



Hier wordt R gebruikt voor het macroinitiatorfragment met één van verschillende styreeneenheden aangehecht.

P2:

(1,5 + 2 + 3) punten



Hier wordt R gebruikt voor het macroinitiatorfragment met één van verschillende *p*-chloormethylstyreenen aangehecht.

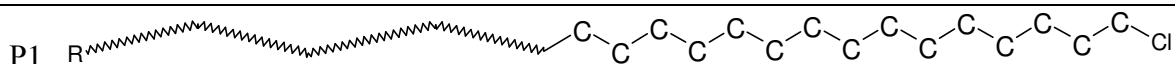
8.3.4 De structuur van P1 en van één van de mogelijke structuren van P2

P1 is een blokcopolymeer van PEO en PS. Het PS blok bevat 15 eenheden.

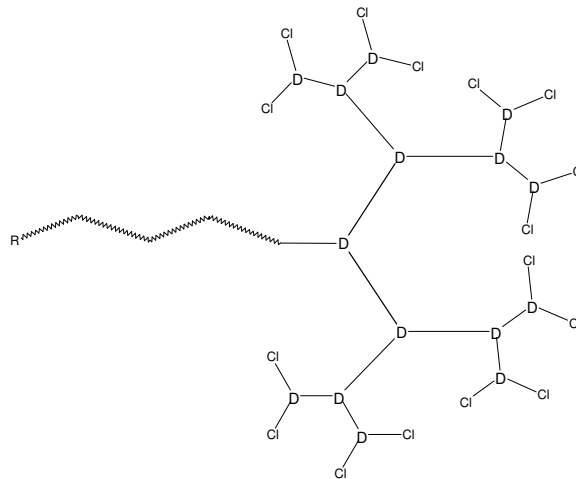
P2 is een blokcopolymeer bestaande uit PEO blok en vertakt styreenblok.

De totaalintensiteit van multiplet f is 2,75 \Rightarrow 2,75/0,173 = 15,9, dat is ongeveer 16 protonen van 8 chloormethylgroepen.

d) Als er geen vertakking is in molecuul P2, zou het 15 chloormethylgroepen bevatten. Elke vertakking brengt het aantal van zulke vertakkingen terug met 1. P2 heeft dus 15 - 8 = 7 vertakkingen. Iedere structuur met 7 vertakkingen is juist als elke monomeereenheid met niet meer dan drie andere monomeereenheden verbonden is.



P2



13,5 punten maximaal

2 punten voor P1

7,5 punten voor een volledig juiste structuur of P2

4 punten voor de structuur van P2 met een onjuist aantal vertakkingen ongelijk nul

4 strafpunten als een eenheid verbonden is met meer dan drie monomeereenheden

CHEMISTRY: ART, SCIENCE, FUN

2 CHEMIE: KUNST, KUNDE en de KICK



PRACTICUMTOETS OPDRACHTEN

**18 juli 2007
MOSKOU, RUSLAND**

21053 tekens in deze practicumtoets

2.1.1 Algemene aanwijzingen

- Houd je aan de veiligheidsregels uit de bundel met voorbereidingsopgaven; eten en drinken in de labzaal is niet toegestaan.
- Bij overtreding van deze regels krijg je één waarschuwing. Een volgende overtreding betekent einde practicumtoets.
- Je hebt 5 uur voor deze practicumtoets. Je krijgt een sein, 30 minuten voor het eind. Binnen die tijd moet je ook de antwoordbladen hebben ingevuld. Gebruik je tijd efficiënt.
- Inclusief titelblad, aanwijzingen, chemicaliënlijst en lijst van benodigdheden heeft dit practicumboekje 61 pagina's met twee practicumopdrachten
- Er zijn inclusief voorblad 6 antwoordbladen. Schrijf je naam en code op elk antwoordblad.
- Geef antwoorden en berekeningen binnen de aangegeven kaders. Alles buiten de kaders wordt niet beoordeeld. Geef alle relevante berekeningen.
- Gebruik alleen de verstrekte pen, de liniaal en het rekenapparaat.
- Het aantal significante cijfers bij de numerieke antwoorden moet voldoen aan de regels, gesteld in een foutendiscussie. Afwijken hiervan levert strafpunten op, ook al voer je het experiment perfect uit.
- Lees de buretstanden zo nauwkeurig mogelijk af.
- Vraag de zaalassistent, indien nodig, extra chemicaliën.
- Voor een extra monster of een gebroken kolom worden 10 strafpunten in rekening gebracht.
- Heb je vragen over veiligheid, apparatuur, chemicaliën, organisatie of moet je naar het toilet, informeer bij de zaalassistent.
- Een Engelstalige versie is –alleen ter verduidelijking– bij de zaalassistent op verzoek beschikbaar.
- Stop na afloop van de toets alle antwoordbladen in de envelop (sluit deze niet af) en overhandig de envelop aan de zaalassistent. Je mag pen, rekenapparaat en het opdrachtboekje mee naar huis nemen.
- Je moet ogenblikkelijk na het 'stop'sein stoppen met je werk. Als je nog 5 minuten doorgaat, levert de lopende opdracht geen punten meer op.
- Tijdens de practicumopdracht kun je glaswerk en plastic materiaal vaker nodig hebben: maak het dan grondig schoon.

2.1.2 Chemicaliënlijst

reagens	hoeveelheid	zit in	met etiket
Opdracht 1			
eluens 1	100 mL	bruine stopfles*	eluent 1
eluens 1	1 mL	plastic microbuisje	eluent 1
eluens 2	50 mL	bruine stopfles*	eluent 2
eluens 2	1 mL	plastic microbuisje	eluent 2
eluens 3	50 mL	bruine stopfles*	eluent 3
eluens 3	1 mL	plastic microbuisje	eluent 3
0,5 M carbonaatbufferoplossing, pH 9,5	10 mL	glazen monsterpotje	NaHCO ₃
0,5 M Tris-HCl-bufferoplossing, pH 8,5	10 mL	glazen monsterpotje	Tris-HCl
het te analyseren mengsel van aminozuren	1,2 mL	plastic microbuisje	een getal tussen 301 en 600
Ellman reagens: 0,2 M fosfaatbufferopl. met 10 mM EDTA en 3 mM 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzeencarbonsuur), pH 7,0	10 mL		DTNB
Pauli's reagens: opl. Van natrium 4-diazobenzeensulfonaat in 0,1 M HCl-opl. (in water)	1 mL	plastic microbuisje	Pauli
natriumhydroxide, 10% oplossing in water	10 mL		NaOH 10%
8-hydroxichinoline, 5,2 mM opl. in ethanol/n-butanol (9 : 1) mengsel	5 mL		8-HQ
natriumhypobromiet, 0,24 M oplossing in 10% NaOH-opl. in water	1,2 mL	plastic microbuisje	NaBrO
2,4,6-trinitrobenzeensulfonzuur, 3,4 mM oplossing in water	1 mL	plastic microbuisje	TNBS
8 M ureumopl. In water	1 mL	plastic microbuisje	Urea
opdracht 2			
HCl standaardopl., ~1 M (zie de exacte waarde op het etiket)	40 mL	glazen voorraadpotje	HCl (en exacte concentratie)
NaOH-opl. (moet gesteld worden te analyseren poedermonster**)	200 mL 0,5–1 g	glazen voorraadpotje 150 mL bekeerglas afgedekt met horlogeglas	NaOH plaatsnr.
demiwater	400 mL	plastic spuitfles	H ₂ O
demiwater (gezamenlijk gebruik: 2 studenten)	30 mL	glazen druppelflesje	H ₂ O
demiwater (voor gemeenschappelijk gebruik)	5 L	voorraadfles met slang en klem boven op de schap	H ₂ O
NaH ₂ PO ₄ , 15% opl. In 20% ethanol (gezamenlijk gebruik: 2 studenten)	20 mL	glazen druppelflesje	NaH ₂ PO ₄ 15%
broomkresolgroen, 0,5% opl. in 20% ethanol (gezamenlijk gebruik: 3–4 studenten in een rij)	30 mL	glazen druppelflesje	Bromcresol green
thymolftaleïen, 0,5% opl. in ethanol (gezamenlijk gebruik: 3–4 studenten in een rij)	30 mL	glazen druppelflesje	ThymolPhtalein
K ₂ C ₂ O ₄ , 15% opl. (gezamenlijk gebruik: 2 studenten)	50 mL	bruine stopfles	K ₂ C ₂ O ₄ 15%

* Vastgezet op de bovenplank (niet weghalen), met slang en klem

** 10 strafpunten als je een extra portie monster nodig hebt

Bestanddelen van eluens 1 en 3

Eluens 1: 0,1 M natriumcitraat, 50 mM natriumchloride, 40 mM thiodiglycol, 1 mM caprylzuur, 0,1% Brij-35 oplossing in water; pH 4,9.

Eluens 2: 0,2 M natriumfosfaat in water, 0,1% Brij-35; pH 7,0.

Eluens 3: 0,2 M natriumhydroxide in water

2.1.3 apparatuur, en benodigdheden

onderdeel	hoeveelheid
reageerbuisrek	1
statief	1
chromatografiekolom met ionenwisselaar-hars	1
statief met wit afgedekte grondplaat	1
dubbele buretklem	1
trechtering	1
25 mL buret	1
100 mL erlenmeyer met etiket 'Waste'	1
100 mL maatkolf	2
100 mL erlenmeyer	2
sprit met naald	1
reageerbuisjes met maatverdeling voor verzamelen fracties en bereiden mengsels	50
druppelplaat (96 putjes)	1
pipetteerapparaat (micropipet) met een vast volume van 0,1 mL	1
weggooi punten (in blauwe plastic beker)	20
spectrofotometer cuvetten met etikets 'A1', 'B1', 'A2', 'B2', 'A3', 'B3',	6
10 mL plastic pipet met maatverdeling	3
10 mL glazen pipet	1
pipetvuller (2 verschillende soorten)	1
glasstaafje	1
filtreertrechter	1
kleine trechter	1
60 mL potjes (bruin glas) voor gecombineerde fracties (pieken/peaks)	3
10 mL maatcilinder met etiket '15% K ₂ C ₂ O ₄ ' (gezamenlijk gebruik: 2 studenten)	1
10 mL maatcilinder (gezamenlijk gebruik: 2 studenten)	1
50 mL maatcilinder	1
100 mL maatcilinder (gezamenlijk gebruik: 3–4 studenten in een rij, met etiket H ₂ O)	1
plastic bordje met filtreerpapier*** (gezamenlijk gebruik: 3–4 studenten in een rij)	3 filtreerpapierstukjes per student
kookplaat (voor gemeenschappelijk gebruik in een zuurkast)	6 per zuurkast
rubberen vingerbescherming (voor gemeenschappelijk gebruik in een zuurkast)	6 paar per zuurkast
spectrofotometer (gezamenlijk gebruik door een groep studenten; zie het spectrofotometernummer op je tafel 'SP')	
markeerpen	1
liniaal	1
vel wit papier	1

2.1.4 Gevaar- en veiligheidzinnen (R- en S-zinnen)

natriummonowaterstoffosfaat	R:36/37/38 S:26-36
natriumzout van ethyleendiaminetetraazijnzuur	R:36/37/38 S:26-36/37/39
tris-HCl	R:36/37/38 S:26-36
arginine	R:36 S:26
cysteïne	R:22
histidine	S:22-24/25
zoutzuur	R:34-37 S:26-36-45
natrium 4-diazoniumbenzeensulfonaat	R:1-37/37 S:26-36
natriumhydroxide	R:34-35 S:26-36-37/39-45
8-hydroxychinoline	R:22-36/37/38 S:26-36/37
ethanol	R:11 S:7-16
1-butanol	R:10-22-37/38-41-67 S:7/9-13-26-37/39-46
natriumhypobromiet	R31-34 S:26-36-45
5,5'-dithiobis(2-nitrobenzeencarbonzuur)	R:36/37/38 S:26-36
2,4,6-trinitrobenzeensulfonzuur	R: 1-22-36/38-43 S: 26-36/37
natriumchloride	R:36 S:26
thiodiglycol	R:36 S:26
caprylzuur	R:34 S:26-27-45-36/37/39
Brij-35	R:36/37/38 S:26-36
natriumdiwaterstofosfaat	S:22-24/25
natriumcarbonaat	R:36 S:22-26
calciumcarbonaat	R:41-37/38 S:26-39
broomkresolgroen	S:22-24/25
thymolftaleien	S:22-24/25
kaliumoxalaat	R:34 S:26-27-36/37/39

2.1.4.1 Gevaarzinnen (R)

- R 1** In droge toestand ontplofbaar.
- R 10** Ontvlambaar.
- R 22** Schadelijk bij opname door de mond.
- R 31** Vormt vergiftige gassen in contact met zuren.
- R 34** Veroorzaakt brandwonden.
- R 35** Veroorzaakt ernstige brandwonden.
- R 36** Irriterend voor de ogen.
- R 37** Irriterend voor de ademhalingswegen.
- R 41** Risico voor ernstige beschadiging van de ogen.
- R 43** Kan overgevoeligheid veroorzaken bij contact met de huid.
- R 67** Dampen kunnen misselijkheid en duizeligheid veroorzaken.

2.1.4.2 Combinaties van gevaarzinnen

- R 24/25** Vergiftig bij aanraking met de huid en bij opname door de mond.
- R 36/37/38** Irriterend voor ogen, ademhalingswegen en huid.
- R 36/38** Irriterend voor ogen en huid.
- R 37/38** Irriterend voor ademhalingswegen en huid.

2.1.4.3 Veiligheidszinnen (S)

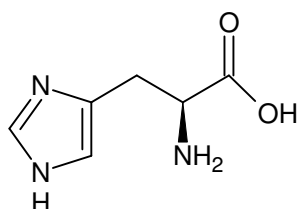
- S 13** Verwijderd houden van eet- en drinkwaren en van diervoeder.
- S 22** Stof niet inademen.
- S 26** Bij aanraking met de ogen ogenblikkelijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen.
- S 27** Verontreinigde kleding onmiddellijk uittrekken.
- S 36** Draag geschikte beschermende kleding.
- S 39** Draag oog- en gezichtsbescherming.
- S 45** In geval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen).
- S 46** In geval van inslikken onmiddellijk een arts raadplegen en verpakking of etiket tonen.

2.1.4.4 Combinaties van veiligheidszinnen (S)

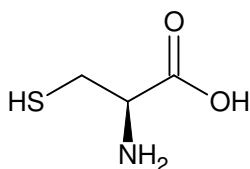
- S 7/9** In goed gesloten verpakking bewaren in een goed geventileerde ruimte.
- S 24/25** Aanraking met de huid en de ogen vermijden.
- S 36/37/39** Draag geschikte beschermende kleding en handschoenen. Draag bescherming voor de ogen en voor het gezicht.
- S 37/39** Draag geschikte handschoenen en bescherming voor ogen en gezicht.

Opdracht 1. Kolomchromatografie van aminozuren met een ionenwisselaar

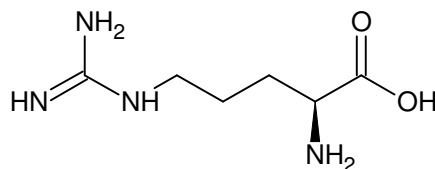
Kolomchromatografie met een ionenwisselaar is een belangrijke analytische en preparatieve scheidingsmethode voor geladen deeltjes. De interactie tussen geladen deeltjes uit een oplossing en tegenionen van het dragermateriaal (hars) van de kolom vormt de basis van deze scheidingsmethode. In deze opdracht ga je een chromatografische scheiding uitvoeren van een mengsel van drie aminozuren. Vervolgens ga je een kwantitatieve bepaling van deze aminozuren doen door gebruik te maken van specifieke kleurreacties. Omdat bij deze opdracht gebruik gemaakt wordt van een spectrofotometer en omdat het mogelijk is dat daarbij een wachtrij ontstaat, **raden wij je ten zeerste aan met deze opdracht te beginnen.**



His



Cys



Arg

In het mengsel dat je krijgt, zitten de bovenstaande drie aminozuren (zie de figuur). Het betreft de aminozuren histidine, cysteïne en arginine. Het dragermateriaal in de kolom voor het uitwisselen van kationen is gesulfoneerd polystyreen met cross-links (dwarsverbindingen). Voor het begin van dit experiment is de kolomvulling al in evenwicht gebracht met eluens 1 (pH 4,9).

Werkwijze

Chromatografie. Stap 1

Je moet het mengsel van aminozuren dat je hebt gekregen op de kolom brengen. Open daartoe eerst het kraantje (stopcock) zodat de aanwezige vloeistof (het eluens) door de kolom kan zakken. Vang de vloeistof op in de erlenmeyer met het etiket "Waste". Zorg ervoor dat het niveau van het eluens gelijk valt met de bovenkant van het kolommateriaal. Voorkom dus dat dit materiaal droog valt. Sluit het kraantje.

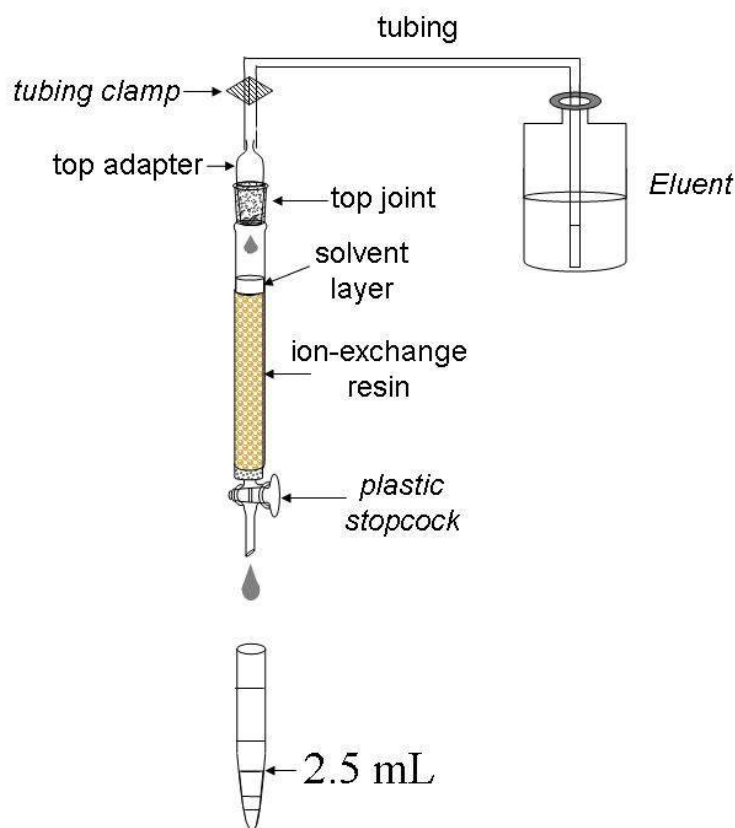
Breng nu het te analyseren mengsel van aminozuren met behulp van de injectiespuit over op de top van de kolom. Open het kraantje. Laat de vloeistof zakken tot het niveau ervan weer gelijk is met de bovenkant van het kolommateriaal (laat het eluens in de erlenmeyer met het etiket "Waste" lopen). Sluit het kraantje.

Draai de slangenklem (tubing clamp) voorzichtig een beetje los en laat vanuit het voorraadvat eluens 1 voorzichtig op de kolom lopen tot het vloeistofniveau ongeveer 1 cm boven het kolommateriaal komt te staan (1 cm vloeistof in de kolom komt ongeveer overeen met 1 mL). Draai de slangenklem weer dicht.

Nu moet je de slang van het voorraadvat nauwsluitend op de bovenkant van de kolom bevestigen. Houd daartoe de kolom met je ene hand vast en bevestig met je andere hand de slang op de kolom (verzekert je ervan dat de slang strak (luchtdicht) op de kolom zit).

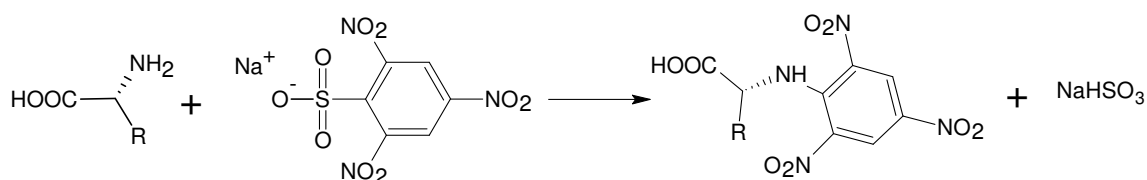
Vervang de erlenmeyer met het etiket "Waste" door het rekje met opvangbuisjes. Open het kraantje en laat het eluens door de kolom lopen door de slangenklem open te draaien. Zorg er daarbij voor dat tijdens het elueren het vloeistofniveau in de kolom constant blijft. Ga door met elueren tot je 2,5 mL vloeistof hebt opgevangen. Sluit het kraantje en plaats een nieuw opvangbuisje onder de kolom. Laat hierin weer 2,5 mL vloeistof lopen. (Telkens als je het elueren wilt stoppen moet je het kraantje dichtdoen en om het elueren te starten moet je het kraantje openen.)

Vang fracties van 2,5 mL op in de opvangbuisjes (zie onderstaande figuur). Als je het nodig vindt, kun je de buisjes labelen met een stift. Elke keer als je 4 tot 8 buisjes hebt gevuld, stop je met elueren en voer je een kwalitatieve analyse uit van de verzamelde monsters.



Kwalitatieve analyse van de monsters

Kwalitatieve analyse van aminozuren is gebaseerd op de reactie van de α -amino-groep met natrium-2,4,6-trinitrobenzeensulfonaat (TNBS):



De analyse wordt uitgevoerd in ‘putjes’ van een polystyreenplaat, waarbij je ervoor moet zorgen dat elk putje overeenkomt met een bepaald opvangbuisje.

Voordat je met de analyse begint, doe je eerst het volgende: meng 1 mL TNBS-oplossing met 10 mL carbonaatbufferoplossing. Vul de helft van de putjes op de plaat (van A1 tot H5) met telkens 0,1 mL van dit mengsel. Voeg dan 0,1 mL van het te analyseren monster toe aan ieder putje. Begin met putje A1 en ga dan door met B1, C1, etc (ga van boven naar onder en van links naar rechts). Als een aminozuur aanwezig is in het te onderzoeken monster, zal in het overeenkomstige putje binnen 3 minuten een intens gele kleur verschijnen. Gebruik de kleuring in het eerste putje als referentie. Om de kleuring zo goed mogelijk te kunnen beoordelen moet je de plaat op het verstrekte witte vel papier plaatsen.

Ga door met het verzamelen van verschillende fracties en het analyseren er van totdat je **minstens twee putjes hebt gekregen met dezelfde intensiteit als putje A1**, hetgeen indiceert dat het eerste aminozuur de kolom volledig heeft verlaten (het einde van de eerste piek) .

Noot: alle porties van 0,1 mL moeten worden afgemeten met de micropipet. We gaan er van uit dat je één pipetpuntje gebruikt voor alle fracties die bij één bepaalde piek horen.

1.1a Teken het profiel van de kleurintensiteit (kwalitatief) op de schematische weergave van de druppelplaat op het antwoordblad. Gebruik de volgende symbolen: “-” – geen kleuring, “1” – weinig kleuring, “2” – matige kleuring en “3” – intense kleuring. Teken het kleuringsprofiel van het gehele chromatografieproces.

Chromatografie. Stap 2

Meteen als je klaar bent met het verzamelen van de eerste piek, ga je verder met eluens 2. Sluit daartoe het kraantje, draai de slangenklem dicht (**belangrijk**), koppel het slangetje naar de fles met eluens 1 los en verbind het slangetje naar de fles met eluens 2. Maak de bovenste verbinding stevig vast.

1.1b Geef op de schets van de druppelplaat met lijnen tussen de bijbehorende putjes aan waar je bent overgegaan op een ander eluens.

Ga verder met elueren, verzamelen van fracties en analyseren van monsters zoals hiervoor is beschreven.

Chromatografie. Stap 3

Meteen als je klaar bent met het verzamelen van de tweede piek, ga je over op eluens 3, zoals beschreven in Stap 2. Ga door met de chromatografische scheiding tot het derde aminozuur de kolom volledig heeft verlaten.

Stop de chromatografie door dichtdraaien van het kraantje en afklemmen van het slangetje met de slangenklem.

Kies op grond van de resultaten van de kwalitatieve analyse de fracties die de aminozuren bevatten.

1.1.c Geef op het antwoordblad aan welke putjes horen bij de uitgekozen fracties. Gebruik hiervoor de aanduidingen A1, A2 etc.

1.2 Voeg de fracties die bij één piek horen bij elkaar en bepaal met behulp van een maatcilinder de volumes van deze bij elkaar gevoegde fracties. Noteer de volumes van de bij elkaar gevoegde fracties, exclusief de hoeveelheden die je voor de kwalitatieve analyse hebt gebruikt. Noteer de verkregen resultaten op het antwoordblad.

Breng de bij elkaar gevoegde fracties over in de bruine stopflesjes met etiket 'Peak 1', 'Peak 2', 'Peak 3'. Bereid de monsters voor de kwantitatieve spectrofotometrische analyse zoals hieronder beschreven.

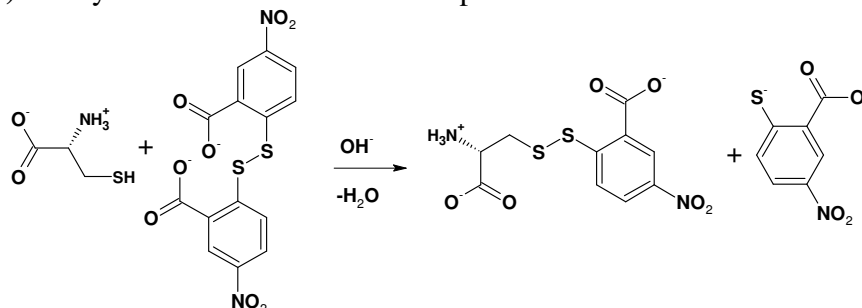
Als je klaar bent met de practicumtoets moet je de plastic microbuisjes afsluiten en op de tafel laten staan. De bij elkaar gevoegde fracties worden daarna door de zaalassistenten geanalyseerd.

Spectrofotometrische analyse

Voor elk monster moet je twee cuvetten afgeven aan de bediener van het apparaat. De monstervoorbereiding gaat als volgt.

Belangrijk! Zet de cuvetten steeds in de cuvethouder weg! Alle cuvetten hebben twee geribbelde en twee transparante zijanten. Raak deze transparante zijanten niet aan, als je de cuvetten pakt, want anders krijg je onjuiste absorptiemetingen.

Bepaling 1 (piek 1). De cysteïneconcentratie wordt bepaald met de Ellmannreactie:



Referentie. Breng 0,1 mL eluens 1 over van het plastic microbuisje naar een reageerbuisje en voeg 2,9 mL Ellmannreagens toe (DTNB). Noem dit reageerbuisje A1.

Monster. Breng 0,1 mL van de geanalyseerde vloeistof over naar een reageerbuisje en voeg 2,9 mL Ellmannreagens toe (DTNB). Noem dit reageerbuisje B1.

Schud de mengsels in beide reageerbuisjes goed en breng elk mengsel over in de corresponderende cuvetten met de etiketten A1 (referentie) en B1 (monster).

Bepaling 2 (piek 2). De bepaling van de histidineconcentratie is gebaseerd op het feit dat het imidazolgedeelte reageert met diazoniumverbindingen (Paulireactie)

Referentie. Breng 2,8 mL Tris-HCl-bufferoplossing over in een reageerbuisje, voeg uit het plastic microbuisje 0,1 mL eluens 2 en 0,1 mL Paulireagens toe. Noem dit reageerbuisje A2.

Monster. Breng 2,8 mL Tris-HCl-bufferoplossing over in een reageerbuisje, voeg uit het plastic microbuisje 0,1 mL van de geanalyseerde vloeistof en 0,1 mL Paulireagens toe. Noem dit reageerbuisje B2.

Schud de mengsels in beide reageerbuisjes goed en breng elk mengsel over in de bijbehorende cuvetten met de etiketten A2 (referentie) en B2 (monster).

Bepaling 3 (piek 3). De bepaling van de arginineconcentratie is gebaseerd op het feit dat het guanidiniumgedeelte onder alkalische en oxidatieve omstandigheden reageert met bepaalde fenolen (Sakaguchireactie).

Referentie. Breng 0,1 mL eluens 3 over in een reageerbuisje en voeg 1,5 mL 10% NaOH-oplossing, 1 mL 8-hydroxychinolineoplossing en 0,5 mL natriumhypobromietoplossing toe. Noem dit reageerbuisje A3.

Monster. Breng 0,1 mL van de geanalyseerde oplossing over in een reageerbuisje en voeg 1,5 mL 10% NaOH-oplossing, 1 mL 8-hydroxychinolineoplossing en 0,5 mL natriumhypobromietoplossing toe. Noem dit reageerbuisje B3.

Schud de reageerbuisjes gedurende 2 minuten krachtig (**belangrijk!**) zodat het mengsel oranje kleurt. Voeg aan elk reageerbuisje 0,2 mL 8 M ureumoplossing toe, meng en breng van elk mengsel ongeveer 3 mL over naar de bijbehorende cuvetten met de etiketten A3 (referentie) en B3 (monster).

Alle mengsels mogen niet eerder dan 10 minuten en niet later dan 2 uur na bereiding spectrofotometrisch worden geanalyseerd. Overhandig het setje met de 6 cuvetten aan de bediener van de spectrofotometer. Vraag deze in het geval er een wachtrij is bij de spectrofotometer om je studentcode op de wachtlijst te zetten. Te gelegener tijd word je dan door de bediener geroepen. Intussen kun je de overige vragen beantwoorden en beginnen met Opdracht 2.

In het geval je cuvetten niet binnen de gestelde tijdslimiet kunnen worden doorgemeten (en dat is bijna onmogelijk), moet je de monsters opnieuw maken.

Haal de spectra van je monsters op en controleer ze. Onderteken deze en laat de bediener aftekenen.

1.3. *Bepaal de extinctie (absorbance) bij de overeenkomende golflengten en bereken de hoeveelheid van elk aminozuur (in mg) in het verstrekte aminozuurmengsel. De optische lengte is 1,0 cm. Vul de antwoordbladen verder in. Houd er rekening mee dat een mol van elk aminozuur ook een mol oplevert van het bijbehorende product.*

Referentiegegevens:

de waarden van de extinctiecoëfficiënten:	molaire massa van de aminozuren.
product van de Ellmannreactie: $13600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bij 410 nm	cysteïne 121 g/mol
product van de Paulireactie: $6400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bij 470 nm	histidine 155 g/mol
product van de Sakaguchireactie: $7700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bij 500 nm	arginine 174 g/mol

1.4. *Geef van het deeltje dat verantwoordelijk is voor de kleur van de oplossing bij de Ellmannreactie drie grensstructuren die een verklaring geven voor de kleuring.*

Opdracht 2. Bepaling van carbonaat en waterstoffosfaat in een schuurmiddel

Na_2CO_3 , CaCO_3 en Na_2HPO_4 zijn de hoofdbestanddelen van bepaalde schuurmiddelen. In deze opdracht moet je door middel van twee afzonderlijke titraties bepalen hoeveel carbonaat en waterstoffosfaat een poedervormig monster van een schuurmiddel bevat.

Eerst wordt een nauwkeurig bekende hoeveelheid zoutzuur (overmaat) aan het monster toegevoegd. Daardoor wordt het waterstoffosfaat omgezet tot H_3PO_4 en het carbonaat tot CO_2 . Dit CO_2 wordt verwijderd door koken. Calciumionen die aanvankelijk in het monster aanwezig zijn, komen in de oplossing terecht. Omdat deze ionen storend kunnen werken bij de bepaling, worden ze voorafgaand aan de titraties neergeslagen als CaC_2O_4 en door middel van filtratie verwijderd.

Vervolgens worden twee titraties uitgevoerd met een NaOH-oplossing waarvan de molariteit van tevoren moet worden vastgesteld. Bij deze twee titraties worden twee verschillende indicatoren gebruikt: broomkresolgroen (BKG) en thymolftaleïen (TF).

Bij de eerste titratie reageert de overmaat HCl en wordt het H_3PO_4 omgezet tot H_2PO_4^- . Het equivalentiepunt van deze laatste omzetting bevindt zich in zwak zuur milieu ($\text{pH} = \sim 4,5$). Wanneer dit equivalentiepunt is bereikt, verandert de kleur van BKG van geel naar blauw.

Bij de tweede titratie titreer je net zolang door tot het fosforzuur is omgezet tot HPO_4^{2-} . Wanneer het equivalentiepunt van deze titratie is bereikt, verandert de kleur van TF van kleurloos naar blauw (dit gebeurt in zwak basisch milieu: $\text{pH} = \sim 10$).

De hoeveelheid CO_3^{2-} in het monster wordt berekend uit het verschil tussen:

- de hoeveelheid NaOH oplossing die overeenkomt met de beginhoeveelheid HCl (die je gebruikte om het monster op te lossen)

en

- de hoeveelheid NaOH oplossing die nodig was voor de tweede titratie.

De hoeveelheid HPO_4^{2-} wordt berekend uit het verschil tussen de hoeveelheden NaOH oplossing die nodig waren bij beide titraties (met BKG en TF).

Werkwijze

Stap 1. Oplossen van het monster en verwijderen van CO_2

Je krijgt het monster van het schuurmiddel in een bekerglas, afgedekt met een horlogeglas. Voeg aan het monster 10,00 mL ca. 1 mol/L HCl-oplossing toe (**nauwkeurig, met een pipet! Wees voorzichtig, laat de erlenmeyer zoveel mogelijk afgedekt met het horlogeglas en vermijd verliezen door spatten!**). De exacte molariteit van de HCl-oplossing staat vermeld op het etiket. Er treedt nu een hevige gasontwikkeling op. Wacht tot de ergste gasontwikkeling voorbij is. Verwarm dan de oplossing (bedekt met het horlogeglas) **voorzichtig** op een kookplaat tot de gasontwikkeling stopt. Breng tenslotte de oplossing aan de kook en laat hem voorzichtig 2–3 minuten doorkoken.

Stap 2. Neerslaan van Ca^{2+}

Haal het bekerglas van de kookplaat af. Spoel het condens van het horlogeglas af met gedestilleerd water. Zorg ervoor dat alle condens in het bekerglas terecht komt. Meet 1–2 mL 15% $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -oplossing af met een maatcilinder en voeg dat toe aan de oplossing. Laat het bekerglas staan tot het neerslag zich grotendeels heeft gevormd (dit duurt gewoonlijk 10 tot 20 min). Bepaal ondertussen de molariteit van de NaOH-oplossing (zie de werkwijze hierna).

Stap 3. Bepaling van de molariteit van de NaOH-oplossing

Breng met behulp van een pipet 10,00 mL HCl-oplossing over in een 100 mL maatkolf, vul aan tot de maatstreep met gedestilleerd water en meng de oplossing. Vul de buret met de NaOH-oplossing. Pipetteer 10,00 mL van de verdunde HCl-oplossing van de maatkolf in een erlenmeyer. Voeg 2 druppels thymolftaleïen(TF)-oplossing toe en titreer met de NaOH-oplossing tot de oplossing een blauwe kleur krijgt die na 5-10 seconden zwenken niet meer verdwijnt.

Hier en in het vervolg. Herhaal de titraties zo vaak als nodig is. Het is van belang dat de hoogste en laagste hoeveelheid toegevoegde titreervloeistof niet meer dan 0,10 mL van elkaar verschillen. Noteer alle afgelezen buretstanden op 0,01 mL nauwkeurig.

2.1a Vul de tabel op het antwoordblad volledig in.

2.1b Bereken de concentratie van de NaOH-oplossing (in mol/L).

Stap 4. Affiltreren van het calciumoxalaat

Filtreer het neerslag van CaC_2O_4 af. Vang het filtraat op in een 100 mL maatkolf. Maak je geen zorgen wanneer het filtraat nog een beetje troebel is, want geringe hoeveelheden calciumoxalaat storen niet bij de bepaling. Was het residu op de filter met gedestilleerd water en vul daarna de oplossing in de maatkolf aan tot de maatstreep met gedestilleerd water. Doe de gebruikte filter in de afvalbak.

Stap 5. Titratie met broomkresolgroen

Breng met behulp van een pipet 10,00 mL van de oplossing uit de maatkolf die je na stap 4 hebt verkregen over in een erlenmeyer (erlenmeyer 1). Voeg 3 druppels BKG-oplossing toe. Maak in een andere erlenmeyer (erlenmeyer 2) een referentie-oplossing. Deze moet bestaan uit 15-20 mL gedestilleerd water, 3 druppels BKG-oplossing en 3 druppels 15 % NaH_2PO_4 -oplossing. Titreer de oplossing in erlenmeyer 1 met de NaOH-oplossing tot de kleur identiek is aan de kleur van de oplossing in erlenmeyer 2.

2.2 Vul de tabel op het antwoordblad volledig in.

Stap 6. Titratie met thymolftaleïen

Breng met behulp van een pipet 10,00 mL van de oplossing uit de maatkolf die je na stap 4 hebt verkregen over in een erlenmeyer. Voeg 2 druppels TF-oplossing toe. Titreer met de NaOH-oplossing tot de oplossing een blauwe kleur krijgt die na 5-10 seconden zwenken niet meer verdwijnt.

2.3 Vul de tabel op het antwoordblad volledig in.

Stap 7. Berekeningen

2.4 Bereken het aantal g CO_3^{2-} in het monster.

2.5 Bereken het aantal g HPO_4^{2-} in het monster.

Stap 8. Extra vragen bij de opdracht

Beantwoord de extra vragen op het antwoordblad.

2.6a Geef de vergelijking van één reactie die stoort wanneer je de bepaling zou hebben uitgevoerd zonder het Ca^{2+} te verwijderen.

2.6b In een tabel op het antwoordblad staat een lijst van handelingen die bij de bepaling verkeerd kunnen gaan. Geef aan welke van die verkeerde handelingen kan leiden tot een fout in de hoeveelheid CO_3^{2-} en/of HPO_4^{2-} . Gebruik de volgende symbolen: “0” wanneer je verwacht dat de uitkomst goed is, “+” wanneer je verwacht dat de uitkomst te hoog is en “-” wanneer je verwacht dat de uitkomst te laag is.

Periodic Table of Elements

with atomic masses

1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	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 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	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 95.94	43 Tc 98.91	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 137.3	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 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	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 173.04	71 Lu 174.97
89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262

CHEMISTRY: ART, SCIENCE, FUN

3 CHEMIE: KUNST, KUNDE en de KICK



61 pagina's, 2705 lettertekens

Official version team of the Netherlands

PRACTICUMTOETS

ANTWOORDBLADEN

18 juli 2007
MOSKOU, RUSLAND

Opdracht 1	Naam: _____	Vraag.	1a	1b	1c	2-3	4	Tot	Punten
	Student code: _____	Max. score	9	0	3	72	2	86	20

Nummer van het verstrekte aminozurenmengsel _____ (een nummer tussen 301 en 600)

1.1a Teken het profiel van de kleurintensiteit (kwalitatief) op de schematische weergave van de druppelplaat.

1.1b Geef op de schets van de druppelplaat met lijnen tussen de bijbehorende putjes aan waar je bent overgegaan op een ander eluens.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
B	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
C	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
D	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
E	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
F	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
G	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
H	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

1.1c Plaatsnummers van de putjes die bij de gekozen fracties horen.

Pieknummer	Plaatsnummers
1	
2	
3	

1.2-1.3 Hoeveelheid (in mg) van elk aminozuur in het mengsel dat je gekregen hebt.

Berekening:

Opdracht 1	Naam: _____	Vraag.	1a	1b	1c	2-3	4	Tot	Punten
	Student code: _____	Max. score	9	0	3	72	2	86	20

Vul de tabel verder in.

piek-nummer	volume van de bij elkaar gevoegde fracties, <i>mL</i>	aminozuur (3-letter code)	golflengte λ , <i>nm</i>	extinctie E_λ (absorptie A_λ)	massa van het aminozuur in het verstrekte mengsel, <i>mg</i>
1					
2					
3					

Opgelet. De spectra van jouw monsters moeten in de envelop gedaan worden en aan het eind van de toets samen met de antwoordbladen ingeleverd worden.

1.4. Geef van het deeltje dat verantwoordelijk is voor de kleur van de oplossing bij de Ellmannreactie drie grensstructuren die een verklaring geven voor de kleuring.

Opdracht 2	Naam: _____	Vraag	1a	1b	2	3	4	5	6a	6b	Tot	Punten
	Student code: _____	Max. score	25	5	25	25	5	5	1	9	100	20

2.1a Bepaling van de molariteit van de NaOH-oplossing

titratie No	beginstand buret, mL	eindstand buret, mL	toegevoegd volume NaOH-oplossing (V_1), mL
1			
2			
3			
Uiteindelijk volume NaOH-oplossing ($V_{1,f}$), mL			

2.1b Berekening van de molariteit van de NaOH-oplossing

Berekening:
$c(\text{NaOH}) = \text{_____} \text{ mol/L}$

2.2 De eerste titratie van het monster (BKG)

Titratie No	Beginstand buret, mL	Eindstand buret, mL	Toegevoegd volume NaOH oplossing (V_2), mL
1			
2			
3			
Uiteindelijk volume NaOH oplossing ($V_{2,f}$), mL			

2.3 De tweede titratie van het monster (TF)

Titratie No	Beginstand buret, mL	Eindstand buret, mL	Toegevoegd volume NaOH oplossing (V_3), mL
1			
2			
3			
Uiteindelijk volume NaOH oplossing ($V_{3,f}$), mL			

Opdracht 2	Naam: _____	Vraag	1a	1b	2	3	4	5	6a	6b	Tot	Punten
	Student code: _____	Max. score	25	5	25	25	5	5	1	9	100	20

2.4 Berekening van de massa van het CO_3^{2-}

Berekening:

$$m(\text{CO}_3^{2-}) = \text{_____ g}$$

2.5 Berekening van de massa van het HPO_4^{2-}

Berekening:

$$m(\text{HPO}_4^{2-}) = \text{_____ g}$$

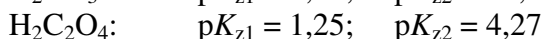
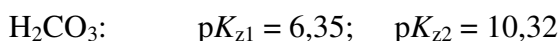
Opdracht 2	Naam: _____	Vraag	1a	1b	2	3	4	5	6a	6b	Tot	Punten
	Student code: _____	Max. score	25	5	25	25	5	5	1	9	100	20

Extra vragen

2.6a Geef de vergelijking van één reactie die stoort wanneer je de bepaling zou hebben uitgevoerd zonder het Ca^{2+} te verwijderen.

2.6b In onderstaande tabel staat een lijst van handelingen die bij de bepaling verkeerd kunnen gaan. Geef aan welke van die verkeerde handelingen kan leiden tot een fout in de hoeveelheid CO_3^{2-} en/of HPO_4^{2-} . Gebruik de volgende symbolen: “0” wanneer je verwacht dat de uitkomst juist is, “+” wanneer je verwacht dat de uitkomst te hoog is en “-” wanneer je verwacht dat de uitkomst te laag is.

Verkeerde handeling	Stap	Fout	
		Hoeveelheid CO_3^{2-}	Hoeveelheid HPO_4^{2-}
Onvolledige verwijdering van CO_2	1		
Te grote overmaat van $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bij het neerslaan van Ca^{2+}	2		
Te ver doorgetitreerd bij de bepaling van de molariteit van de NaOH oplossing	3		
Onvoldoende wassen van het residu op de filter bij het filtreren van het CaC_2O_4	4		
Te ver doorgetitreerd bij de titratie met BKG	5		
Te ver doorgetitreerd bij de titratie met TF	6		



Extra monster verstrekt en/of kolom gebroken

Opdracht No	Monster No	Kolom gebroken en vervangen	Handtekening student	Handtekening laboratoriumassistent