

OEFENSET - deel II
25^e Scheikunde Olympiade

OPGAVEN

januari 2004

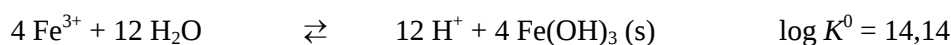


WAGENINGEN UNIVERSITEIT
University for Life Sciences

■ Opgave 1 Berlijns-blauw

In Nederland zijn enkele honderden gevallen bekend van locaties waarvan de grond en het grondwater ernstig verontreinigd zijn met cyanide. Vaak gaat het hierbij om terreinen van galvanische bedrijven, waar na lozing van HCN (aq)-bevattend proceswater een ijzercyanide in de bodem is gevormd. Dit ijzercyanide wordt meestal aangetroffen in de vorm van $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ (s). Dit mineraal wordt ook wel berlijns-blauw genoemd, vanwege de karakteristieke blauwe kleur.

Berlijns-blauw ontstaat doordat HCN eerst een proton afsplitst, waarna het CN^- -ion complexeert met Fe^{3+} tot $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Dit ijzercyanidecomplex kan neerslaan met ijzerionen, wat resulteert in berlijns-blauw. De reactie van berlijns-blauw in evenwicht met Fe^{3+} en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ heeft een $\log K^0$ waarde van $-84,5$ (K^0 is de evenwichtsconstante bij standaard omstandigheden). De Fe^{3+} -concentratie wordt bepaald door de oplosbaarheid van het bodemmineraal $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s):



- 1 Wat is de lading van de vier ijzeratomen van Fe_4 voor in $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ (s)? Leg je antwoord uit.
- 2 Geef de reactie van berlijns-blauw in evenwicht met Fe^{3+} en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en stel de totaalvergelijking op van het oplosningsevenwicht van berlijns-blauw in combinatie met het neerslageevenwicht van $\text{Fe}(\text{OH})_3$. (Hint de Fe^{3+} -concentratie kan uit de totaalvergelijking worden geëlimineerd). Bereken ook de $\log K^0$ waarde van deze totaalreactie.

Indien bodem en/of grondwater te ernstig zijn vervuild, moet er gesaneerd worden. De norm voor berlijns-blauw in de bodem is maximaal 650 mg berlijns-blauw per kg grond als de pH lager is dan 5, en maximaal 50 mg als de pH hoger is dan 5. Het grondwater moet gesaneerd worden als de concentratie aan opgelost $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ hoger is dan 1500 $\mu\text{g/L}$.

Stel dat een lozing van een bepaalde hoeveelheid proceswater heeft geleid tot een HCN-concentratie van $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in het grondwater, voordat er cyanide is gecomplexeerd tot $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ of berlijns-blauw.

- 3 Bij welke pH zal het grondwater net op de saneringsnorm voor $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ zitten? Neem aan dat na het instellen van de evenwichten alle cyanide is gecomplexeerd met ijzer en er dus geen vrij CN^- meer aanwezig is.
- 4 Het cyanide dat niet in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ zit, moet worden vastgelegd als berlijns-blauw. Bereken hoeveel gram ijzer er minimaal in de bodem moet zitten als Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ of berlijns-blauw (uitgedrukt per liter grondwater) om de concentratie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ beneden de saneringsnorm te houden voor de situatie zoals geschetst in vraag □3.

Als je verhouding weet tussen het volume aan vaste fase en het volume aan vloeistof in de bodem en je weet ook de dichtheid van beide fasen, kun je de normen voor berlijns-blauw omrekenen van mg berlijns-blauw per kg grond naar mg berlijns-blauw per liter grondwater. Stel dat voor een bepaalde bodem op deze manier de volgende normen voor berlijns-blauw gelden:

910 mg/L voor $\text{pH} < 5$
70 mg/L voor $\text{pH} \geq 5$

- 5 Bereken of de onder □ 3 genoemde lozing kan leiden tot een overschrijding van de norm voor berlijns-blauw. Maak dezelfde aannames als onder □ 3

■ Opgave 2 Deeltjes delen lading

Het leven op aarde zoals we dat nu kennen zou niet mogelijk zijn zonder de aanwezigheid van zeer kleine deeltjes in de bodem, die een groot oppervlak hebben en gekenmerkt worden door een oppervlaktelading.

Om een beter begrip te krijgen van de aard van de oppervlaktelading op metaal(hydr)oxide deeltjes zullen we eerst in iets meer detail de hydrolyse van aluminium ionen in oplossing beschouwen. In een oplossing met een lage pH is Al^{3+} de belangrijkste ionsoort in een oplossing van bijvoorbeeld AlCl_3 . Deze opgeloste Al^{3+} -ionen zijn in water gecoördineerd met zes watermoleculen (coördinatiegetal 6). Deze watermoleculen zijn dus gebonden aan het opgeloste Al^{3+} . Een betere schrijfwijze zou dan ook zijn: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Met het stijgen van de pH worden andere ionsoorten steeds belangrijker zoals $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, het ongeladen $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, etc.

- 6 Wat voor type reactie treedt op wanneer de lading van het omringde Al-ion met één afneemt?

In metaal(hydr)oxidemineralen wordt de lading van het metaalion geneutraliseerd door de aanwezigheid van zuurstof- en/of hydroxylgroepen in het rooster. De tweevoudig Nobelprijswinnaar Linus Pauling heeft een aantal eenvoudige regels afgeleid die de structuur van mineralen kunnen verklaren. Hij heeft in dit verband ook het begrip bondvalence (bindingsvalentie) geïntroduceerd, dat gelijk is aan de lading van het kation in het rooster gedeeld door het coördinatiegetal. Op basis van elektroneutraliteit in het rooster geldt dan de regel dat de som van de bindingsvalenties die het anion in het rooster ontvangt gelijk moet zijn aan de lading van het anion. Wanneer gegeven is dat de coördinatie van Al in de vaste stof $\text{Al}(\text{OH})_3$ gelijk is aan zes (net als de coördinatie van het Al met water in oplossing), is de bindingsvalentie gelijk aan $3/6 = 0,5$, en zullen er dus twee Al-ionen in het rooster een binding aangaan met het OH in het rooster om ervoor te zorgen dat aan de bovengenoemde regel is voldaan. Men kan zeggen dat de formele lading van het OH in het rooster nul is, omdat het wordt geneutraliseerd door de omringende Al-ionen. Aan het oppervlak van een mineraal kunnen echter minder bindingen met het kation aanwezig zijn. Op het oppervlak van $\text{Al}(\text{OH})_3$ komen dan ook OH-groepen voor die maar aan één Al in het rooster gebonden zijn.

- 7 Wat is de formele lading van deze oppervlakte OH-groepen?

De oppervlakte OH-groepen kunnen reageren met H^+ uit de oplossing en een gebonden oppervlakte H_2O -groep vormen. De oppervlakte lading zal nu een functie zijn van de pH. Bij een bepaalde pH zal er geen lading op het oppervlak aanwezig zijn. De pH waarbij dit gebeurt hangt af van de K -waarde van de reactie met H^+ die optreedt aan het oppervlak.

- 8 Wat kun je zeggen over de groepen die op het oppervlak aanwezig zijn, wanneer de pH van de oplossing dusdanig is dat het oppervlak ongeladen is?

Wanneer je de reactie op het oppervlak schrijft als een normale chemische reactie dan is het mogelijk om de relatie af te leiden tussen $\log K$ van de oppervlaktereactie en de pH waarbij het oppervlak ongeladen is.

- 9 Geef deze afleiding.

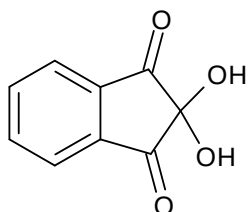
■ Opgave 3 Lekker wijntje...?

Tijdens het maken van wijn gaat de wijnmaker niet altijd eerlijk te werk. Soms is er sprake van een verkeerde herkomstaanduiding, soms worden er honing, groenten- of vruchtensappen aan de wijn toegevoegd, of zelfs schadelijke stoffen, om minder goede kanten van de wijn te maskeren. Er zijn echter technieken beschikbaar om op dergelijke zaken te controleren.

Eén van deze technieken berust op de in de wijn aanwezige aminozuren. De aminozuursamenstelling van de wijn vormt een soort vingerafdruk, aan de hand waarvan is vast te stellen waar een wijn vandaan komt en of er wijnvreemde stoffen aan zijn toegevoegd. Voor deze analyse worden de aminozuren eerst van elkaar gescheiden, bijvoorbeeld op grond

van hun iso-elektrisch punt, waarna de concentratie van elk aminozuur fotospectrometrisch wordt vastgesteld.

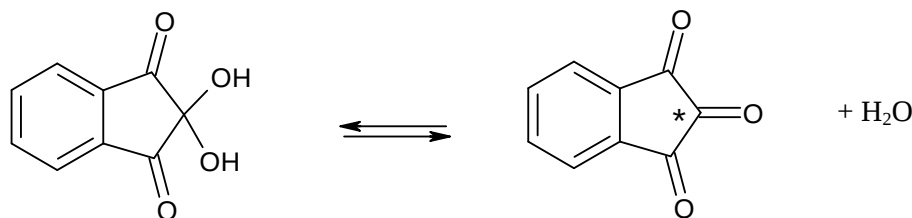
Aminozuren zijn van zichzelf kleurloos, en moeten dus gekleurd worden om de bepaling te kunnen uitvoeren. Dit gebeurt met behulp van ninhydrine. Ninhydrine is een molecuul dat reageert met de aminogroep van aminozuren. Het product van deze reactie heeft een paarsblauwe kleur doordat het licht met een golflengte rond 570 nm absorbeert. De structuur van ninhydrine is in figuur 1 weergegeven.



Figuur 1: de structuur van ninhydrine.

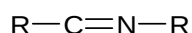
Ninhydrine is in oplossing in evenwicht met een triketon, zoals weergegeven in figuur 2. Het koolstofatoom met een * is zeer reactief; vooral een nucleofiele aanval vindt zeer gemakkelijk plaats op dit C-atoom.

- 10 Waarop berust deze grote reactiviteit?



Figuur 2: ninhydrine is in oplossing in evenwicht met een triketon.

Wanneer ninhydrine wordt toegevoegd aan een oplossing van aminozuren, zal de aminogroep van deze aminozuren een nucleofiele aanval uitvoeren op het reactieve koolstofatoom uit vraag 1. Na afsplitsing van water wordt een imine of Schiffbase gevormd, een verbinding gekarakteriseerd door de volgende groep:

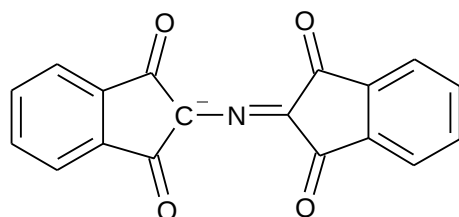


- 11 Geef de reactie van ninhydrine met een aminozuur. Geef de zijketen van het aminozuur weer met R.

De Schiffbase reageert verder door decarboxylering, hydrolyse en reactie met een tweede molecuul ninhydrine. Na afsplitsing van een proton wordt het anion weergegeven in figuur 3 gevormd, dat verantwoordelijk is voor de blauwpaarse kleur.

Dit ion wordt sterk gestabiliseerd door mesomerie: de negatieve lading is verdeeld over zes atomen.

- 12 Teken tenminste drie mesomere grensstructuren van het ion, anders dan die in figuur 3.



Figuur 3: het blauw-paarse anion gevormd bij de ninhydrine reactie.

- 13 Eén van de twintig aminozuren die in de natuur het meest voorkomen geeft bij reactie met ninhydrine een ander product, dat geelbruin van kleur is. Dit aminozuur heeft een afwijkende aminogroep. Verklaar om welk aminozuur het hier gaat.

■ Opgave 4 Chemisch Zuurstofverbruik

In afvalwater zijn stoffen opgelost die geoxideerd kunnen worden. Na lozing gaat afvalwater daarom O_2 verbruiken. In het laboratorium bepaalt men het gehalte aan oxideerbare componenten meestal via titratie met $K_2Cr_2O_7$ of met $KMnO_4$. Deze titratie wordt in zuur milieu uitgevoerd, waardoor respectievelijk Cr^{3+} of Mn^{2+} gevormd worden.

Bij onderstaande opgave wordt het afvalwatermonster getitreerd met $KMnO_4$. Het verbruik aan $KMnO_4$ wordt vervolgens omgerekend naar het aantal mg O_2 dat nodig zou zijn om 1 liter afvalwater te oxideren. Het aldus verkregen verbruik noemen we het chemisch zuurstofverbruik (CZV).

Voor huishoudelijk afvalwater vindt men voor dit getal 300 à 400 mg O_2 /L. In de praktijk wordt water geloosd met een CZV van 50 à 100 mg O_2 /L. Als het CZV hoog is en er dus veel O_2 nodig is voor oxidatie van afvalstoffen, loopt het zelfreinigend vermogen van het oppervlaktewater terug en gaan organismen dood. Daarnaast neemt de oplosbaarheid van O_2 in water af met toenemende zoutconcentratie en stijgende temperatuur (chemische resp. thermische verontreiniging).

Bij titratie in zuur milieu verbruikt 75,00 mL afvalwater 25,00 mL 0,0060 M MnO_4^- -oplossing.

- 14 Bereken het Chemische Zuurstof Verbruik (CZV), uitgedrukt in mg O_2 /L van dit afvalwater.

Aangenomen mag worden dat bij ons experiment $Cr_2O_7^{2-}$ en MnO_4^- in het afvalwater dezelfde stoffen oxideren.

Als we de 75,00 mL afvalwater uit □15 zouden titreren met 0,0060 M $Cr_2O_7^{2-}$ -oplossing in plaats van met 0,0060 M MnO_4^- -oplossing dan kunnen we een combinatie van uitspraken doen over:

- het te verwachten CZV-getal bepaald door titratie met $Cr_2O_7^{2-}$ in vergelijking met dat bepaald door titratie met MnO_4^- ;
- het te verwachten verbruik (in mL) aan $Cr_2O_7^{2-}$ in vergelijking met dat aan MnO_4^- -oplossing en
- het aantal elektronen dat zou worden opgenomen door 1 mol $Cr_2O_7^{2-}$ in vergelijking met dat door 1 mol MnO_4^- .

- 15 Geef van alle drie de grootheden aan of deze hoger, lager of gelijk zal zijn, wanneer met dichromaet in plaats van permanganaet getitreerd wordt.

■ Opgave 5 Pieken uit pinda's

Het is de bedoeling het gehalte aan stof **A** in pinda's te bepalen. De techniek die hiervoor gebruikt wordt is de HPLC (*High Pressure Liquid Chromatography* oftewel hogedruk-vloeistofchromatografie). Deze techniek is vergelijkbaar met de gaschromatografie, maar werkt met een vloeistof als mobiele fase in plaats van een gas. Als vaste fase wordt een fijnkorrelig materiaal gebruikt. De voordelen van de hoge druk zijn de hogere doorstroomsnelheid en de kleinere korrelgrootte die gebruikt kan worden, wat het scheidend vermogen doet toenemen. Omdat zowel de eigenschappen van de stationaire fase (o.a. polair/apolair) als van de vloeibare fase (o.a. pH/polair/apolair) kunnen worden aangepast, zijn met deze methode zeer veel verschillende verbindingen te scheiden.

Met behulp van een Soxhlet (= een extractieapparaat) wordt 100 g pinda's met dichloormethaan geëxtraheerd. De kolf met het extract in 60 mL dichloormethaan wordt overgeschonken in een 100 mL maatkolf. De kolf wordt met 20 mL dichloormethaan na gespoeld. De spoeling wordt ook aan de maatkolf toegevoegd. 10,00 mL van een oplossing van zeer veel op stof **A** lijkende ijkstof **B** wordt toegevoegd. Deze oplossing bevat 53,1 mg **B**/100 mL dichloormethaan. De maatkolf wordt aangevuld tot 100 mL met dichloormethaan.

Omdat dichloormethaan de werking van de in dit experiment te gebruiken kolom verstoort, moet deze vloeistof worden verwijderd. Dit gebeurt door 10,0 mL oplossing aan een kleine hoeveelheid silicagel als adsorptiemiddel toe te voegen. Na menging wordt de ontstane suspensie gefiltreerd. Aan het residu wordt 2,0 mL methanol toegevoegd en wederom wordt de suspensie gefiltreerd. Van het filtraat wordt 49,2 μL op een kolom aangebracht waarvan de lengte 250 mm is en de binnendiameter (ronde buis) 4,6 mm. De stroomsnelheid van de loopvloeistof is 1,0 mL/min. Direct na de kolom wordt de extinctie gemeten bij 234 nm van de loopvloeistof in een meetcel met een lengte van 5,0 mm en een inhoud van 11 μL . De gegevens worden gedigitaliseerd en verwerkt op een PC. Het chromatogram bestaat uit 2 pieken. Verbinding **A** piekt na 6,3 min en verbinding **B** na 9,2 min. De PC berekende de volgende waarden voor het oppervlak onder deze pieken: opp. **A**: 103213, opp. **B**: 93974. Om de bepaling te ijken is er ook een experiment uitgevoerd met een ijkmengsel van 65,8 mg **A** en 78,6 mg **B** per 250 mL methanol; van dit ijkmengsel wordt dezelfde hoeveelheid op de kolom gebracht als van het extract.. Het oppervlak onder de pieken is nu; **A**: 98717 en **B**: 116083.

Er is op het chromatogram nog een 3^e piek te zien. Deze piek komt reeds na 1,6 min. en wordt veroorzaakt door het verschil in brekingsindex tussen methanol en de gebruikte loopvloeistof. Neem aan dat methanol geen interactie heeft met het kolommateriaal.

De pakkingdichtheid is het percentage van de kolom, dat gevuld is met drager materiaal.

- ☐ 16 Bereken de pakkingdichtheid.

Ga er vanuit dat de minimum detecteerbare concentratie van stof een piekoppervlak geeft van 1.

- ☐ 17 Hoeveel gram **B** is er aanwezig in de meetcel, indien een piekoppervlak van 1 gemeten wordt?

Als met behulp van het ijkmengsel wordt berekend hoeveel **B** er is toegevoegd, blijkt er een verschil te zijn met de werkelijk toegevoegde hoeveelheid.

- ☐ 18 a) Laat door een berekening zien dat er 4,1% verloren is gegaan.

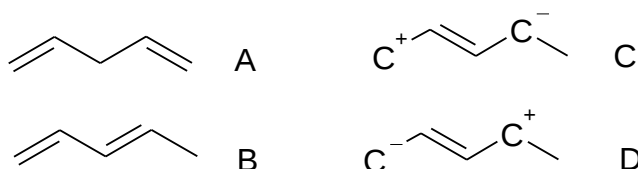
b) Geef een verklaring voor het berekende verschil.

- ☐ 19 Bereken de hoeveelheid **A** in mg/kg die in pinda's aanwezig is.

■ Opgave 6 Springende bindingen

Koolwaterstoffen met meerdere dubbele of drievoudige bindingen kunnen een effect vertonen, dat resonantie of mesomerie wordt genoemd. Er is sprake van resonantie als de dubbele binding verplaatst, zonder dat de atomen hetzelfde doen.

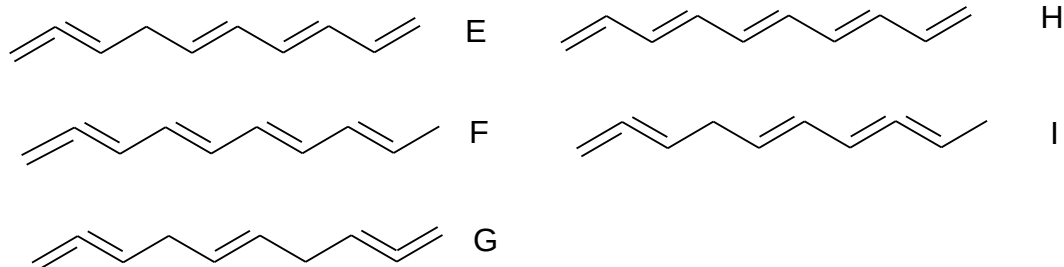
Voorbeeld: structuur **A** is niet resonant. Structuur **B** is wel resonant, want de structuren **C** en **D** zijn ook mogelijk. De binding tussen C2 en C3 krijgt hierdoor wat meer een dubbele bindings-karakter, ten koste van de twee oorspronkelijke dubbele bindingen.



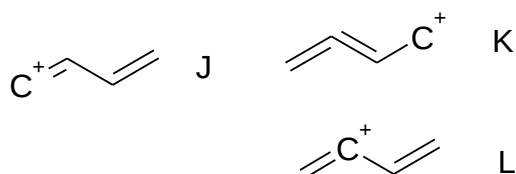
Belangrijk is dat C-atomen die een binding zijn kwijtgeraakt (en daarmee een elektron) positief geladen worden en dat C-atomen die er een binding bij krijgen (en dus een elektron) negatief geladen.

Moleculen die goed kunnen resoneren, dat wil zeggen dat er veel structuren mogelijk zijn, hebben een lagere vormingswarmte dan vergelijkbare moleculen die deze eigenschap niet hebben. Dit betekent dat ze stabielere zijn en makkelijker worden gevormd.

- 20 Rankschik de volgende isomeren van de verbinding decapentaeen naar oplopende vormingswarmte.



Resonantie heeft ook een grote invloed op de plek waar in een molecuul reacties plaatsvinden, en op het gemak waarmee een reactie verloopt. Er zijn reactiemechanismen waarbij er een koolwaterstofion wordt gevormd. Dit kan bijvoorbeeld door een H^- deeltje (H -aatom + 2 elektronen) te verwijderen uit 1,3-butadiëen. Als deze van het eerste C-atoom wordt verwijderd blijft de gehele + lading daarop aanwezig, zie structuur **J**. Wordt het H^- aan het tweede C-atoom onttrokken dan kan de lading zich verdelen, zie de structuren **K** en **L**. Hoe groter de spreiding van de lading des te lager is de vormingsenergie van dat ion. In dit geval is het dus eenvoudiger om H^- te verwijderen van het 2^e C-atoom dan van het eerste.



- 21 Geef in een molecuul 1,3,5-hexatriëen aan met nummers hoe moeilijk/makkelijk het is om een H^- te verwijderen. De makkelijkste krijgt het laagste nummer, de moeilijkste het hoogste.

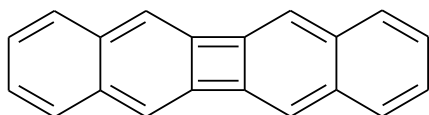
Er is ook andere manier om positief geladen koolwaterstoffen te maken. Tijdens additiereacties kan een dergelijk ion ontstaan. Zo kan het mechanisme van de additie van waterstofbromide als volgt worden beschreven. Het H -aatom van HBr bindt met een C-atoom waarbij de dubbele binding wordt verbroken. Hierdoor ontstaat er een positief geladen koolwaterstofion en een Br^- -ion. Het Br^- -ion valt hierop het positief geladen C-atoom aan.

- 22 Geef aan welk C-atoom in 1,3,5-hexatriëen het meest basisch zal zijn.
- 23 Welke van de volgende hexaanverbindingen; 1,1,1-tribroom-; 1,3,5-tribroom- en 1,2,3-tribroomhexaan kunnen worden gevormd?

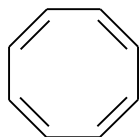
Dat niet alle dubbele bindingen tussen C-atomen gelijk zijn bleek uit de volgende gegevens. De Oostenrijkse chemicus Kulhe ontdekte dat 1,3,5-cyclohexatriëen (benzeen) niet met joodwater reageerde terwijl mono- en dicyclohex(adi)een dat wel doen. Hij verklaarde het verschil door de toename van resonantie. De dubbele binding wordt als het ware uitgesmeerd waardoor er eigenlijk $1\frac{1}{2}$ binding overblijft. Dit soort moleculen wordt aromatisch genoemd. Dit blijkt erger niet het hele verhaal. De Duitser Hückel leidde vanuit de kwantummechanica af dat ringvormige moleculen alleen aromatisch zijn als deze $(4n + 2) \pi$ -elektronen bevatten en uit afwisselend enkelvoudige en meervoudige binding bestaat. Zowel een dubbele als een drievoudige binding bevatten 2 π -elektronen die van belang zijn bij het wel of niet aromatisch zijn.

- 24 Is 1,3-cyclobutadiëen aromatisch?
- 25 Is 1,3,5-heptatriëen aromatisch?

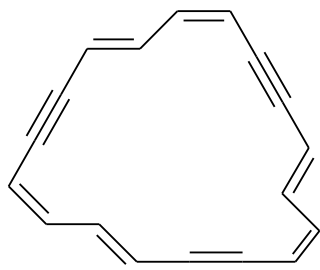
- ☐ 26 Is de onderstaande structuur aromatisch?



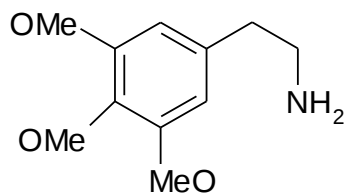
- ☐ 27 Is de onderstaande structuur aromatisch?



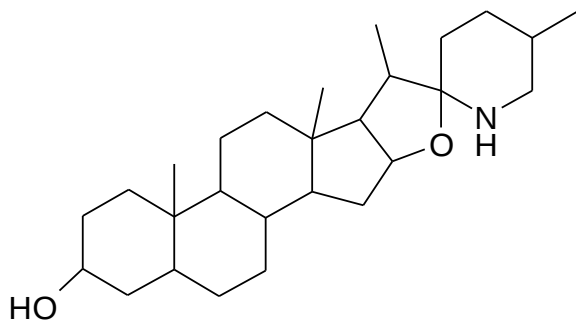
- ☐ 28 Is de onderstaande structuur aromatisch?



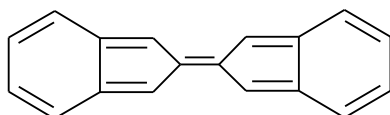
- ☐ 29 Is het in paddestoelen voorkomende halucinerende mescaline aromatisch (OMe is een methylgroep die via een ether binding aan de de benzeenring gebonden is)?



- ☐ 30 Is de onderstaande verbinding, tomatidine, uit de bekende rode vrucht aromatisch?

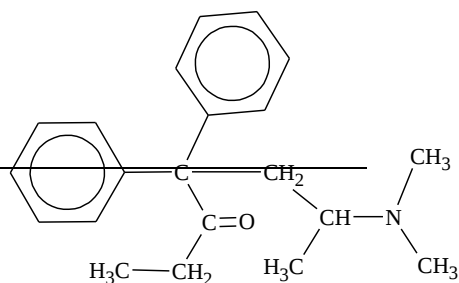


- ☐ 31 Is de onderstaande structuur aromatisch?



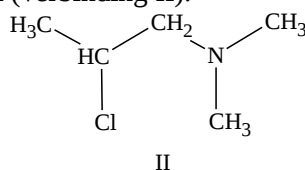
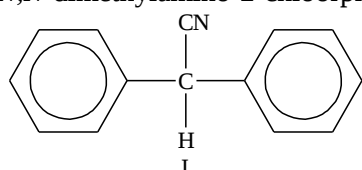
■ Opgave 7 Verslavende chemie

In de strijd tegen het heroïnegebruik gaat men soms over tot gratis verstrekking van het vervangingsmiddel methadon,



waarvan de structuur hiernaast is weergegeven. Deze stof zou veel minder -en mogelijk zelfs in het geheel niet- verslavend zijn. Door verlaging van de dagelijkse dosis zou het bovendien mogelijk zijn zonder ernstige ontwenningsverschijnselen af te kicken.

Bij de bereiding van methadon gaat men uit van 2,2-difenylethaannitril (verbinding I) en 1-*N,N*-dimethylamino-2-chloorpropan (verbinding II).

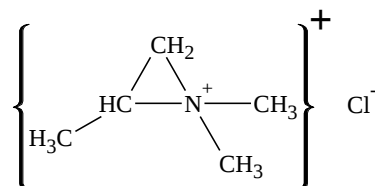


Men neemt aan dat verbinding I onder invloed van de zeer sterke base natriumamide een proton afsplitst.

- 32 Geef de structuurformule van het product van deze protonafplitsing bij I.

Verder veronderstelt men dat onder de reactieomstandigheden de verbinding II tenminste gedeeltelijk aanwezig is in de gedaante zoals weergegeven hiernaast.

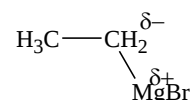
De in dit tussenproduct aanwezige koolstof-stikstof-koolstof-ring zou niet erg stabiel zijn en na openspringen van een koolstof-stikstofbinding van de ring een reactie aan kunnen gaan met het uit verbinding I verkregen product.



- 33 Geef de structuurformules van de twee mogelijke resultaten van dit proces.

Eén van de twee ontstane stoffen laat men verder reageren met $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$, een nogal polaire verbinding.

Deze stof addeert aan de eveneens polaire $\delta^+ \text{C} \equiv \text{N}^{\delta-}$ -groep. Reactie van het dan ontstane product met verdund zuur levert methadon.



- 34 Geef de reactievergelijking van de voorlaatste stap in structuurformules.
- 35 Leg aan de hand van de structuurformule van methadon uit, dat men op deze wijze een product bereid dat slechts voor 50% biochemisch actief is.

Opgave 8 Bio-energie

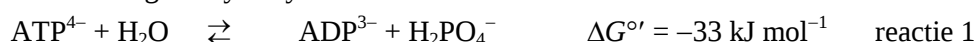
Als op een systeem arbeid wordt verricht neemt de vrije enthalpie, ook wel Gibbs energie genoemd, ervan toe met ΔG (is $\Delta H - T\Delta S$). Een endergone reactie is een reactie waarvoor geldt $\Delta G > 0$; een exergone reactie levert arbeid. Voor een evenwichtsproces

$$mA + nB \rightleftharpoons qC + rD \text{ geldt: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Hierin is ΔG° de verandering van Gibbsenergie onder standaardomstandigheden (25 °C en

$$101,13 \text{ kPa}) \text{ en } Q \text{ de concentratiebreuk } \frac{[\text{C}]^q [\text{D}]^r}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n}.$$

Om endergone biochemische processen te ‘drijven’ zijn dergelijke processen vaak gekoppeld aan de exergone hydrolyse van ATP:



$\Delta G^{\circ'}$ is de vrije enthalpieverandering als de concentratie van alle reagerende stoffen 1,00 mol/L is en de verdere reactieomstandigheden (pH, *T*, zoutsterkte, enz.) zoals in de cel.

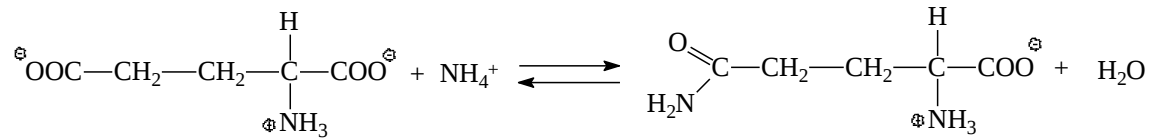
- 36 Bereken $\Delta G'$ van reactie 1 in de cel, als gegeven is:

$$[\text{ATP}^{4-}] = 3,0 \text{ mmol/L}; [\text{ADP}^{3-}] = 0,30 \text{ mmol/L}; [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 3,0 \text{ mmol/L}$$

$$T = 310 \text{ K}; R = 8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

De reactie van NH_4^+ met glutamaat tot glutamine dient in de cel om NH_4^+ dat bij het metabolisme gevormd is, te binden en te transporteren naar de lever voor de ureumsynthese.

reactie 2



$$\Delta G^{\circ'} = 17 \text{ kJ/mol}$$

- 37 Bereken $[\text{NH}_4^+]$ in de cel als reactie 2 in evenwicht zou komen met:

$$[\text{glutamaat}^-]_{\text{cel}} = 6,0 \text{ mmol/L en } [\text{glutamine}]_{\text{cel}} = 6,0 \text{ mmol/L}$$

Doordat reactie 2 in de cel via het enzym glutaminesynthetase gekoppeld is aan de hydrolyse van ATP (reactie 1), kan $[\text{NH}_4^+]_{\text{cel}}$ zeer effectief worden verlaagd.

- 38 Bereken $[\text{NH}_4^+]_{\text{cel}}$ als de ATP-afhankelijke glutaminesynthetase reactie in evenwicht is in de cel.

OEFENSET - deel II
25e Scheikunde Olympiade

ANTWOORDEN

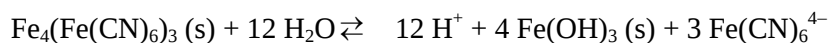
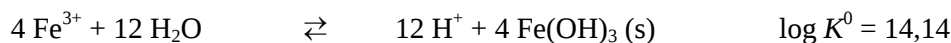
januari 2004



WAGENINGEN UNIVERSITEIT
University for Life Sciences

■ Opgave 1 Berlijns Blauw

- 1 De totale lading van Fe_4 moet +12 zijn, want de totale lading van de 3 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -ionen in Berlijns Blauw bedraagt $3 \cdot -4 = -12$. Dit is alleen mogelijk met 4 Fe^{3+} .



$\log(K^0) = -70,36$

- 3 Molaire massa Fe = 55,85 g/mol

Molaire massa CN^- = 26,02 g/mol

Molaire massa $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ = 211,97 g/mol

Molaire massa berlijns-blauw = 859,31 g/mol

De grondwaternorm voor $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ is 1500 $\mu\text{g/L}$, wat overeenkomt met 7,076 μM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ oftewel 42,46 μM CN^- . Dit is een veel lagere concentratie dan die veroorzaakt door de lozing; de concentratie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ wordt dus bepaald door de pH.

Berekening pH:

Uit de totaalvergelijking volgt: $[\text{H}^+]^{12} = 10^{-70,36} / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^3$

Invullen: $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 7,076 \mu\text{M} \Rightarrow \text{pH} = 4,6$

Bij een pH van 4,6 zal het grondwater dus net op de saneringsnorm voor $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ zitten.

- 4 Het systeem bevat initieel $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ HCN, dus ook $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ CN^- . Om de grondwaternorm te halen moet er dus $1,7 \cdot 10^{-3} - 4,246 \cdot 10^{-5} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ CN^- in berlijns-blauw vastgelegd worden. Elke mol berlijns-blauw bevat 18 mol CN^- , dus er dient $1,66 \cdot 10^{-3} / 18 = 9,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ berlijns-blauw gevormd te worden per liter grondwater.

Uit de oplosningsvergelijking van Berlijns Blauw in evenwicht met Fe^{3+} en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ volgt verder dat $[\text{Fe}^{3+}]^4 = 10^{-84,5} / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^3$. Voor $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ geldt de grondwaternorm: $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 7,076 \mu\text{M}$. Dit levert voor de concentratie vrij ijzer op: $[\text{Fe}^{3+}] = 5,47 \cdot 10^{-18} \text{ mol/L}$. Deze hoeveelheid is verwaarloosbaar ten opzichte van de hoeveelheid ijzer in berlijns-blauw en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Het resultaat wordt dus de som van ijzer in het berlijns-blauw en het opgelost ijzercyanide: $9,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ berlijns-blauw bevat $7 \cdot 9,21 \cdot 10^{-5} = 6,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ijzer. 1500 μg $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ bevat $7,076 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ijzer. Totaal dient het systeem dus minimaal $6,45 \cdot 10^{-4} + 7,076 \cdot 10^{-6} = 6,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ijzer per liter grondwater te bevatten, wat overeenkomt met $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ gram}$ ijzer per liter grondwater.

- 5 De 910 mg/-norm kan nooit overschreden worden. 910 mg berlijns-blauw per liter komt namelijk overeen met 0,019 mol CN^- per liter, en zoveel cyanide is niet geloosd. De 70 mg/L-norm komt overeen met $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ CN^- , dus deze norm zou in principe wel gehaald kunnen worden. We moeten nu onderzoeken bij welke pH dat kan gebeuren.

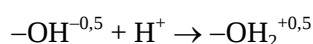
Als er $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ CN^- vastgelegd wordt in berlijns-blauw, blijft $1,7 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ CN^- per liter aanwezig in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Hieruit volgt dat $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Nu geldt: $[\text{H}^+]^{12} = 10^{-70,36} / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^3$. Uitwerken levert $[\text{H}^+] = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ en $\text{pH} = 4,8$. Bij deze pH geldt de andere norm. Een hogere pH leidt in de totaalreactie tot een verschuiving van het evenwichts naar rechts, waardoor de concentratie berlijns-blauw onder de norm zakt. Ook de tweede norm kan dus nooit overschreden worden.

Opgave 2 Deeltjes delen lading

- 6 De reactie die telkens optreedt is de dissociatie van een proton van een gecoördineerde water groep, waarbij een gecoördineerde OH⁻ groep ontstaat:



- 7 De formele lading van de oppervlakte OH groep is -0,5 (-1 + 0,5).
- 8 Het oppervlak is ongeladen wanneer de verhouding tussen het aantal oppervlakte OH-groepen en oppervlakte H₂O-groepen gelijk is aan één, omdat de formele lading van de oppervlakte H₂O-groep gelijk is aan +0,5 (-0,5 + 1). De helft van de oppervlakte OH-groepen is dan dus geassocieerd met H⁺ uit de oplossing.
- 9 Het gaat om de volgende reactie, waarbij het streepje aangeeft dat de groep aan het oppervlak vast zit:



$$K = [-\text{OH}_2^{+0,5}] / [-\text{OH}^{-0,5}] [\text{H}^+]$$

Als het oppervlak ongeladen is geldt:

$$[-\text{OH}_2^{+0,5}] / [-\text{OH}^{-0,5}] = 1$$

$$K = 1 / [\text{H}^+]$$

$$\log K = -\log [\text{H}^+]$$

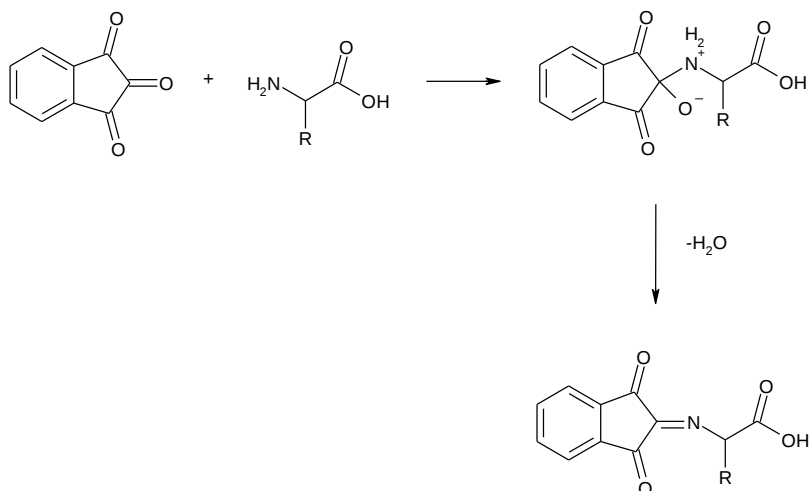
$$\log K = \text{pH}$$

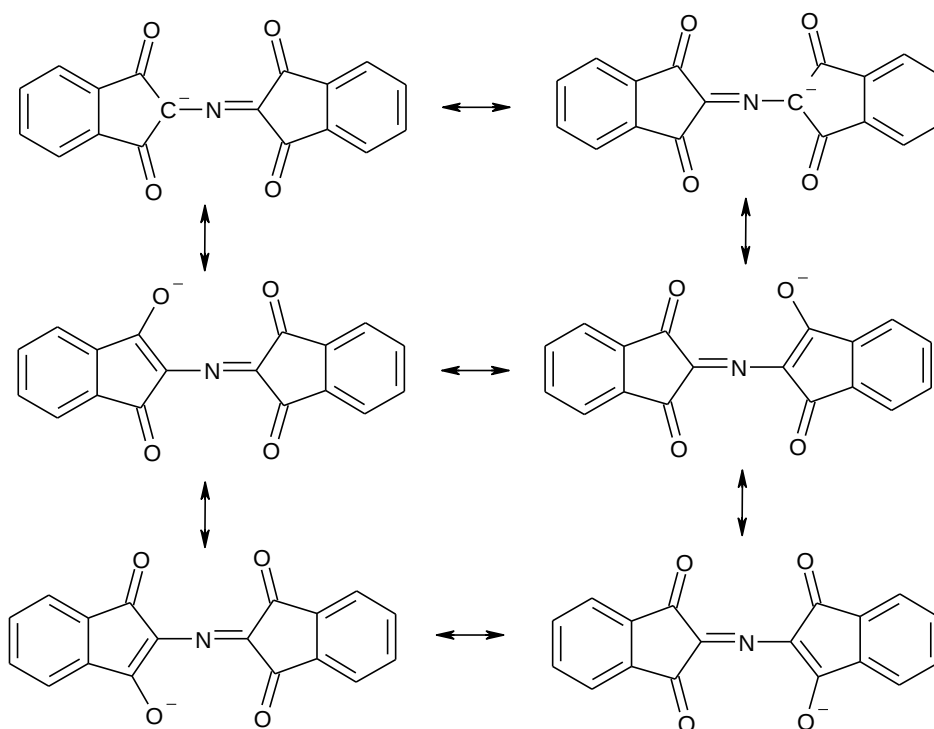
Het oppervlak is dus ongeladen als de pH gelijk is aan de log *K* van de reactie. Wanneer de pH lager is dan de log *K* zal het oppervlak positief geladen en zijn en wanneer de pH hoger is negatief.

Opgave 3 Lekker wijntje...?

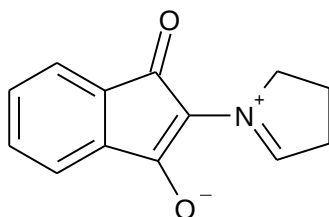
- 10 De grote reactiviteit van het koolstofatoom van de met een ster aangegeven centrale carbonylgroep berust op de het verschil in elektronegativiteit tussen koolstof en zuurstof. Zuurstof is veel elektronegatiever dan koolstof, en zuigt elektronen dus sterker naar zich toe, waardoor in een carbonylgroep het C-atoom altijd een beetje positief geladen zal zijn en het O-atoom een beetje negatief. In het triketon is dit effect nog versterkt, doordat er drie carbonylgroepen naast elkaar zitten. Het middelste C-atoom is dus zeer gevoelig voor een nucleofiele aanval.

□ 11





- 13 Het gaat hier om proline. Omdat dit aminozuur een secundair in plaats van een primair amine heeft, reageert het op een andere manier met ninhydrine. Het product dat uiteindelijk gevormd wordt is geelbruin van kleur en heeft de volgende structuur:



■ Opgave 4 Chemisch Zuurstofverbruik

- 14 25,00 mL 0,0060 M MnO_4^- -oplossing bevat 0,15 mmol MnO_4^- . 1 mol MnO_4^- neemt 5 elektronen op, 1 mol O_2 4 elektronen. Om dezelfde componenten te oxideren zou dus $0,15 \cdot 5/4 = 0,19$ mmol O_2 nodig zijn. Dit komt overeen met 6,0 mg. Het CZV is dus $6,0/0,07500 = 80$ mg O_2/L .
- 15 Dezelfde componenten worden geoxideerd, dus het CZV, bepaald met dichromaat titratie, is gelijk aan het CZV bepaald met permanganaat titratie. 1 mol dichromaat neemt echter meer elektronen op dan 1 mol permanganaat (6 in plaats van 5), dus is er een kleiner volume van de dichromaat oplossing nodig.

■ Opgave 5 Pieken uit pinda's

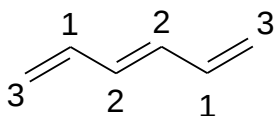
- 16 Volume kolom = $\pi \cdot r^2 \cdot h = 3,14 \cdot (0,23)^2 \cdot 25,0 = 4,15$ mL; volume loopvloeistof tot eerste piek $1,6 \text{ min} \cdot 1 \text{ mL/min.} = 1,6$ mL; volume pakking = $4,15 - 1,6 = 2,55$ mL; pakkingdichtheid = $2,55/4,15 \cdot 100 = 61\%$
- 17 $49,2 \mu\text{L} \cdot 78,6 \text{ mg B} / 250 \text{ mL} = 1,547 \cdot 10^{-2} \text{ mg B}$ komt overeen met oppervlak van 116083. Oppervlak van 1 betekent dan een hoeveelheid van $0,01547 / 116083 = 1,33 \cdot 10^{-7} \text{ mg} = 1,33 \cdot 10^{-10} \text{ g}$

- ☐ 18 1 eenheid komt overeen met $1,33 \cdot 10^{-7}$ mg, dus $93974 \cdot 1,33 \cdot 10^{-7} = 1,25 \cdot 10^{-2}$ mg in 49,2 μ L, dus per 2,0 mL methanol $2,0 / (49,2 \cdot 10^{-3}) \cdot 1,25 \cdot 10^{-2} = 0,509$ mg. Dit is 1/10 van de oorspronkelijke hoeveelheid. Deze hoeveelheid bedraagt dus 5,09 mg. Er was echter 53,1 mg / 100 mL $\cdot$ 10,00 mL = 5,31 mg toegevoegd. Er is $(5,31 - 5,09) / 5,31 \cdot 100\% = 4,1\%$ verloren gegaan. Tijdens de extractie met silicagel gaat een deel van stof **A** en **B** verloren, omdat de adsorptie en desorptie niet voor 100% verlopen.
- ☐ 19 $103213 \cdot 1,041 = 107482$, gecorrigeerd voor verlies. 1 eenheid komt overeen met 65,8 / $(250 \cdot 98717) = 2,67 \cdot 10^{-6}$ mg/mL. Het product van de berekende waarden is de hoeveelheid in het 10 maal verdunde extract. $107482 \cdot 2,67 \cdot 10^{-6} \cdot 10 = 2,87$ mg **A** is geëxtraheerd uit 100 g pinda's. Het gehalte van stof **A** in deze pinda's is 28,7 mg/kg.

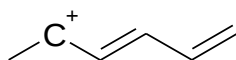
■ Opgave 6 Springende bindingen

- ☐ 20 H, F, E, I, G

☐ 21



☐ 22

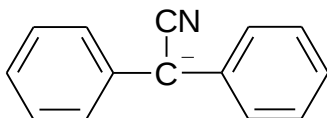


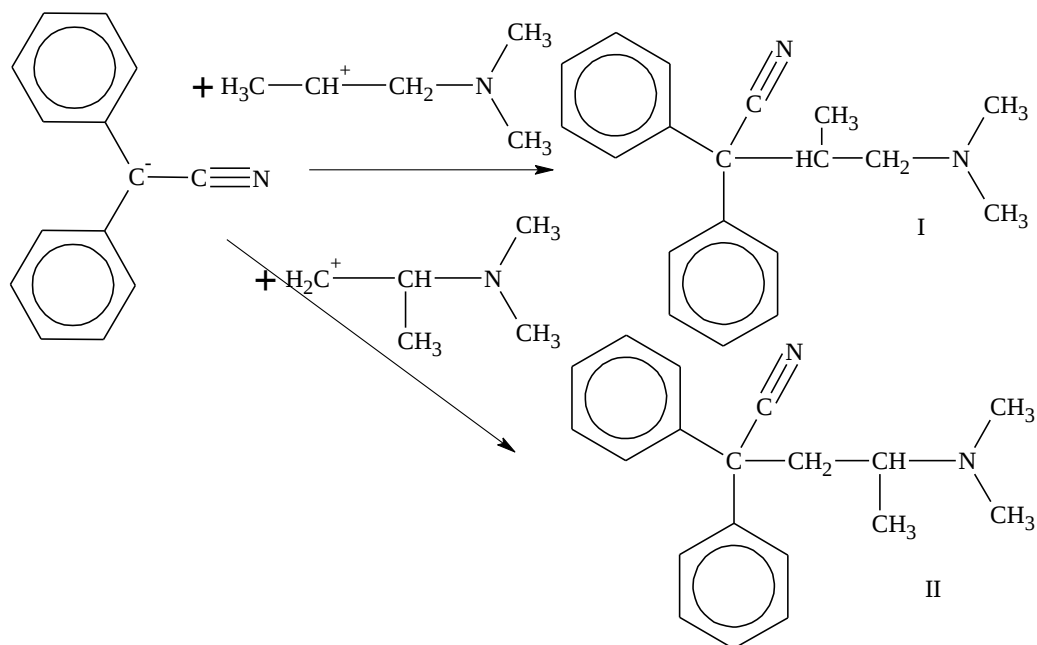
Dit ion biedt de meeste resonantie. Dus C1 is het meest basisch.

- ☐ 23 1,1,1-tribroomhexaan kan niet worden gevormd. 1,2,3- en 2,3,4-tribroomhexaan kunnen wel worden gevormd.
- ☐ 24 1,3-cyclobutadiëen heeft 4 π -electronen, en voldoet dus niet aan de regel van Hückel. Het molecuul is dus niet aromatisch.
- ☐ 25 1,3,5-heptatriëen heeft geen ringstructuur, is dus niet aromatisch.
- ☐ 26 Dit molecuul heeft 20 π -electronen, voldoet niet aan de regel van Hückel, niet aromatisch.
- ☐ 27 Dit molecuul heeft 8 π -electronen, voldoet niet aan de regel van Hückel, niet aromatisch.
- ☐ 28 Dit molecuul heeft 18 π -electronen, voldoet aan de regel van Hückel ($n=4$) en is dus aromatisch.
- ☐ 29 Dit molecuul heeft 6 π -electronen, voldoet aan de regel van Hückel ($n=1$) en is dus aromatisch.
- ☐ 30 Dit molecuul heeft geen π -electronen en kan dus ook niet aromatisch zijn.
- ☐ 31 Dit molecuul heeft 18 π -electronen, voldoet aan de regel van Hückel ($n=4$) en is dus aromatisch.

■ Opgave 7 Verslavende chemie

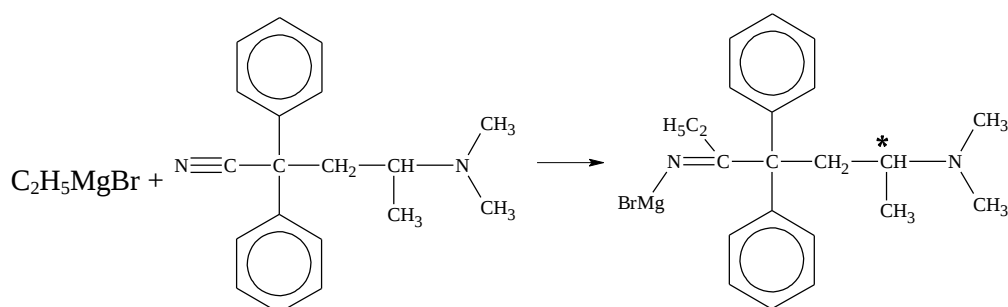
☐ 32





II is de goede weg naar methadon.

□ 34



- 35 Het verkregen product is een chirale structuur; het C-atoom dat is aangegeven met * heeft vier verschillende substituenten. Aangezien het via een chemische synthese bereid wordt, zal een racemisch mengsel verkregen worden. Gebruikelijk is slechts één van de optische isomeren biologisch actief.

■ Opgave 8 Bio-energie

□ 36 $\Delta G_1' = \Delta G_1^{\circ'} + RT \ln \frac{[\text{ADP}^{3-}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{ATP}^{4-}]} =$

$$-33 \cdot 10^3 + 8,32 \cdot 310 \cdot \ln \frac{0,30 \cdot 10^{-3} \cdot 3,0 \cdot 10^{-3}}{3,0 \cdot 10^{-3}} =$$

$$-33 \cdot 10^3 - 21 \cdot 10^3 = -54 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

□ 37 $\Delta G_2' = \Delta G_2^{\circ'} + RT \ln \frac{[\text{Glutamine}]}{[\text{Glutamaat}^-][\text{NH}_4^+]}$

$$\text{evenwicht: } \Delta G_2' = 0 = 17 \cdot 10^3 + 8,32 \cdot 310 \cdot \ln \frac{6,0 \cdot 10^{-3}}{6,0 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{cel}} = 7,3 \cdot 10^2 \text{ mol L}^{-1}$$



$$\Delta G_3' = \Delta G_3^{\circ'} + RT \ln \frac{[\text{Glutamine}][\text{ADP}^{3-}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{Glutamaat}^-][\text{NH}_4^+][\text{ATP}^{4-}]}$$

$$\text{met } \Delta G_3^{\circ'} = \Delta G_1^{\circ'} + \Delta G_2^{\circ'} = -16 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{evenwicht: } \Delta G_3' = 0 = -16 \cdot 10^3 + 8,32 \cdot 310 \cdot \ln \frac{6,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,30 \cdot 10^{-3} \cdot 3,0 \cdot 10^{-3}}{6,0 \cdot 10^{-3} \cdot 3,0 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{cel}} = 6,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$