

Nationale Chemieolympiade 1986

gehouden op woensdag 11 juni 1986 te Groningen van 9.00-13.00

Deze eindronde bestaat uit 31 vragen verdeeld over 6 opgaven

De eindronde duurt maximaal 4 klokuren

Deel I: Theorie

Aanwijzingen:

1. Bij het nazien van het schriftelijk werk zal voor de beoordeling veelal gelet worden op:
 - a. het compleet formuleren van de antwoorden. Het aangeven van oplossingen door middel van grote gedachtesprongen is onvoldoende; anderzijds hoeft ook geen uitvoerige beantwoording te worden nagestreefd.
 - b. het precies beantwoorden van wat gevraagd wordt: niet meer, niet minder.
 - c. het vermelden van eenheden in de antwoorden waar dat mogelijk is.
2. Het werk bestaat uit 6 opgaven. Dat is veel werk. Zie maar hoe ver je komt.

Totaal kunnen maximaal 60 punten worden gescoord. De verdeling van punten over de opgaven is als volgt:

Opgave 1: $2+1+2+1+2 = 8$ punten

Opgave 2: $1+2+1+1+2+2+1+2 = 12$ punten

Opgave 3: $2+3 = 5$ punten

Opgave 4: $2+2+3+2 = 9$ punten

Opgave 5: $2+2+3+2+2 = 11$ punten

Opgave 6: $2+3+2+2+2+2+2 = 15$ punten

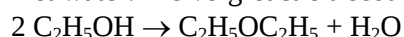
totaal 60 punten

3. Het wordt van harte aanbevolen om de opgaven voor de beantwoording eerst geheel door te lezen!
4. Iedere opgave moet op een apart vel papier gemaakt worden. Wij wensen jullie veel inspiratie toe, goede moed en inventiviteit.

VEEL SUCCES!!!

■ Opgave 1

In een chemische fabriek wordt ethanol gemaakt door etheen bij 420 °C katalytisch te laten reageren met water. Als volgreactie treedt de vorming van diethylether op.



De twee grondstoffen etheen en water worden in stoichiometrische verhouding in de reactor gevoerd en de voeding bevat bovendien 10 mol% ethaan (dat chemisch inactief is).

NB. Stoichiometrisch betekent corresponderend met de coëfficiënten in de reactievergelijking.

Gegeven: chemische omzetting van etheen = 8 % totale voeding = 100 mol/s

10 mol % van de gevormde alcohol reageert door tot diethylether.

- ☐ 1 Welke stoffen komen er uit de reactor in mol s^{-1} ?
- ☐ 2 Gaat er evenveel stof in kg s^{-1} de reactor in als uit?
- ☐ 3 Maak een massabalans over de reactor.
- ☐ 4 Hoe groot is de selectiviteit van de omzetting van etheen naar ethanol? (Onder selectiviteit wordt hier verstaan de hoeveelheid gevormd reactieproduct per hoeveelheid gereageerd reactant, uitgedrukt in mol%)
- ☐ 5 Bereken hoeveel warmte er toe- of afgevoerd moet worden aan de reactor bij een isotherm proces in kJ/s.

Opm. Neem aan dat de reactie-enthalpie onafhankelijk is van de temperatuur.

Opgave 2

Elektronen zijn verantwoordelijk voor de binding tussen atomen en dus voor de vorming van moleculen.

- 6 Geef voor de eerste acht elementen van het periodiek systeem (H, He, Li, Be, B, C, N, O) de elektronenconfiguraties (=verdeling over de orbitalen) voor de grondtoestand.
- 7 We onderscheiden σ -, π -, en n-orbitalen in moleculen.

Geef nu m.b.v. een geschikt orbitaalmodel de elektronenconfiguraties van de moleculen H_2 , Li_2 en N_2

Ook instabiele moleculen hebben natuurlijk elektronenconfiguraties.

- 8 Hoe zou je die van het molecuul CH beschrijven?
- 9 Leg uit waarom het molecuul NO een magnetische grondtoestand heeft.

Met behulp van hoogenergetisch licht kunnen elektronen uit hun orbitalen vrijgemaakt worden. Hun energie kan worden gemeten. Als de energie van de uittredende elektronen E_{el} is, hun bindingsenergie E_b en de energie van het licht $h\nu$, dan geldt voor dit proces: $h\nu = E_b + E_{el}$

De energie van het licht wordt constant gehouden en de energie(ën) van de elektronen worden gemeten.

- 10 Teken op een relatieve schaal het energiespectrum van de uittredende elektronen voor de volgende moleculen: H_2 , Li_2 en N_2 . Geef de relatieve intensiteiten binnen één spectrum aan en de orbitalen waaruit de elektronen worden vrijgemaakt.

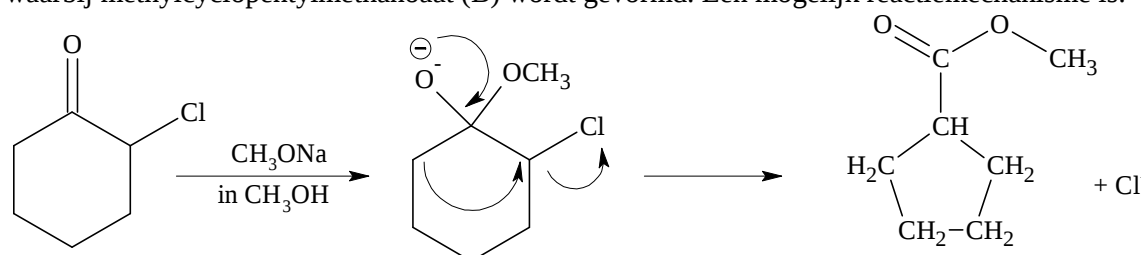
In vlakke organische moleculen kan men onderscheid maken tussen σ -en π -elektronen.

- 11 Teken perspectivisch de π -elektronen verdeling in de moleculen etheen en cyclobutadien en geef aan hoeveel σ - en hoeveel π -elektronen er in deze moleculen zijn (Neem aan, dat cyclobutadien vlak is).
- 12 Hoeveel π -electronen zijn er in C_2H_2 (ethyn)?
- 13 M.b.v. UV-absorptie bepaalt men het energieverval tussen het laagste π -niveau en het eerstvolgende niveau bij resp. benzeen, naftaleen, etheen en cyclobutadien.

Rangschik de gegeven moleculen volgens toenemend energieverval. Licht het antwoord toe.

Opgave 3

2-chloorcyclohexanon (A) ondergaat bij behandeling met natriummethanolaat in methanol een reactie waarbij methylcyclopentylmethanoaat (B) wordt gevormd. Een mogelijk reactiemechanisme is:

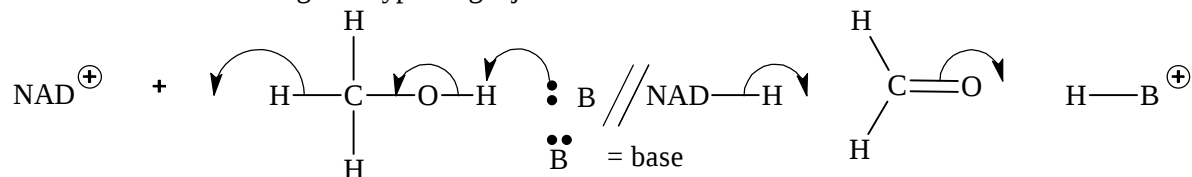


Wanneer in A koolstofatoom nr. 2 wordt gemerkt met ^{14}C , wordt na reactie het ^{14}C -aatom in B teruggevonden op de 1-positie (50%) en op de 2- (of 5-) positie (50%).

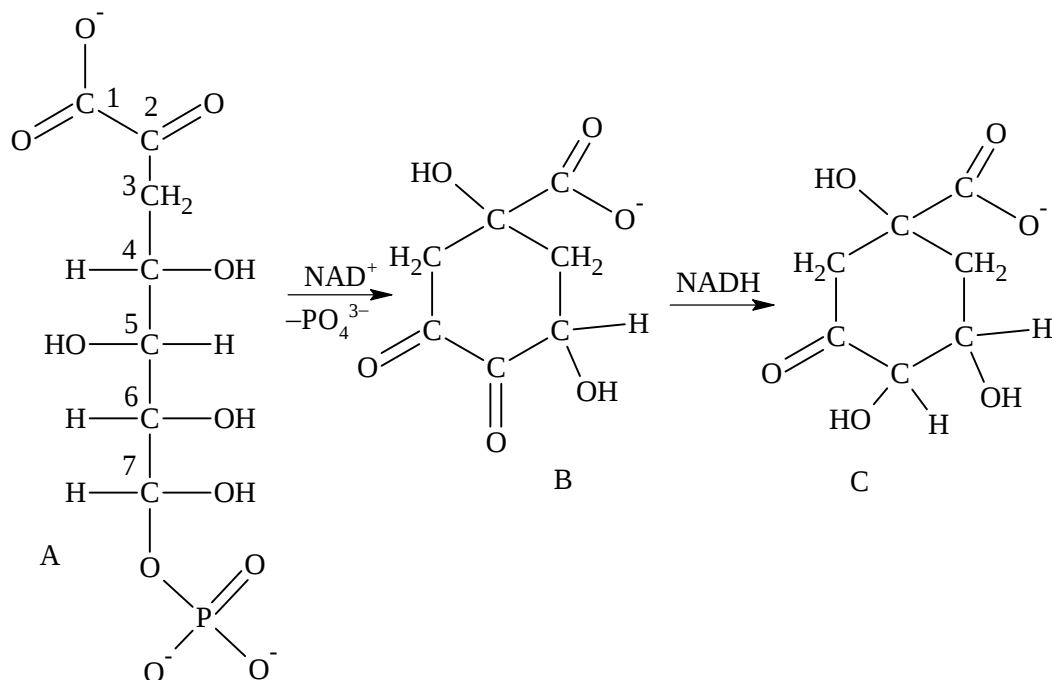
- 14 Geef aan waarom het gegeven mechanisme niet in overeenstemming is met de resultaten van het ^{14}C -experiment.
- 15 Geef een alternatief mechanisme dat wel de positie van het ^{14}C atoom in B verklaart.

Opgave 4

Bij een aantal reacties in de levende cel speelt het co-enzym nicotinamide-adenine-dinucleotide (NAD^+) een belangrijke rol. Dit enzym kan — zoals hieronder aangegeven — via opname van een hydride-ion (H^-) worden omgezet in de gereduceerde vorm NADH. Op deze wijze zijn biologische redoxreacties van het volgende type mogelijk:



Deze reactie speelt een rol bij de omzetting $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$:



- 16 Op welk koolstofatoom (zie de nummering van de C-atomen in A) zal in de eerste stap de oxidatie $>\text{CH}(\text{OH}) \rightarrow >\text{C}=\text{O}$ plaatsvinden? Geef de structuurformule van het gevormde product.
- 17 De volgende reactiestap is een base-gecatalyseerde eliminatie van PO_4^{3-} . Geef de structuurformule van het gevormde product.
- 18 Geef het mechanisme van de ringsluitingsreactie die tenslotte leidt tot de vorming van B.
- 19 Reductie van B met NADH geeft C. Wanneer deze omzetting niet stereospecifiek zou verlopen, hoeveel stereoisomeren kunnen er dan worden gevormd uitgaande van A? Hierbij is gegeven dat bij de vorming van C de absolute configuratie behouden blijft op C-atoom nr. 4.

Opgave 5

Titraties van metaalionen met EDTA berusten op de vorming van gecomplexeerde ionen, bijv.



Men kort EDTA^{4-} , het tetra-anion van H_4EDTA ook wel af als Y^{4-} .

De concentratie van Y^{4-} is sterk afhankelijk van de zuurgraad (pH) van de oplossing en bij bepaling van titratiecurves is het dus van belang om de pH te weten. In dit verband heeft men de grootheid α_4 ingevoerd, gedefinieerd als: $\alpha_4 = [\text{Y}^{4-}] / c_t$ waarin c_t de totale hoeveelheid al of niet geprotoneerd EDTA is. Dus: $c_t = \text{Y}^{4-} + \text{HY}^{3-} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{H}_3\text{Y}^{-} + \text{H}_4\text{Y}$

- 20 Leid af dat het verband tussen α_4 en H^+ gegeven wordt door:

$$\alpha_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 / (K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [\text{H}^+] + K_1 K_2 [\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4) \quad \text{Opm. } K_1 = K_2(\text{H}_4\text{Y}) \text{ enz.}$$

- 21 Bereken α_4 bij een pH van 9, als gegeven is $pK_1 = 2,0$

$$\begin{aligned}pK_2 &= 2,67 \\pK_3 &= 6,16 \\pK_4 &= 10,26\end{aligned}$$

Er wordt een oplossing van 50 mL 0,01 M Ca^{2+} getitreerd met een 0,01 M EDTA-oplossing bij verschillende pH waarden.

- 22 Bereken bij pH = 9 de concentratie van de niet aan EDTA gebonden hoeveelheid calciumionen, na toevoeging van 25 mL, 50 mL (equivalentiepunt) en 75 mL EDTA-oplossing.
- 23 Schets de titratiecurven bij pH = 7, 9 en 11 met op de verticale as de hoeveelheid calciumionen in pCa-waarden ($p\text{Ca} = -\log[\text{Ca}^{2+}]$) en op de horizontale as de hoeveelheid toegevoegde EDTA-oplossing in mL.

Hoe veranderen deze curven indien in plaats van Ca^{2+} een zwakker bindend metaalion zou worden gebruikt? (bijv. Mg^{2+} met $K_c(\text{MgY}) = 5 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

■ Opgave 6

Men kan een DNA-fragment, afkomstig van het DNA van een bepaald organisme (mens, dier, enz) inbouwen in het DNA van een bacterie. Een verzameling van op deze manier verkregen bacteriën die onderling verschillen vertonen tussen de ingebouwde DNA-fragmenten, noemt men een “kloonbank”. Om een DNA fragment, dat codeert voor een bepaald eiwit, op te vissen uit het zeer grote aantal klonen van dubbelstrengs DNA-moleculen in een “kloonbank” wordt de volgende procedure toegepast. De gehele of gedeeltelijke aminozuurvolgorde van het eiwit wordt bepaald. Vervolgens wordt de bijbehorende DNA-sequentie opgezocht in het “genetisch woordenboek”. Tenslotte wordt een (radioactieve) enkelstrengs DNA-probe gesynthetiseerd, welke complementair is met (een deel van) de gezochte DNA sequentie. Deze probe wordt dan gebruikt bij het opvissen van het DNA uit de “kloonbank”

Het mengsel van dubbelstrengs DNA-fragmenten uit de kloonbank wordt verhit tot 100°C. Hierdoor worden de dubbelstrengen omgezet in enkelstrengen volgens het evenwicht: $\text{ds-DNA} \rightleftharpoons 2 \text{ ss-DNA}$

- 24 Leid m.b.v. een thermodynamische beschouwing af dat door verhitting het evenwicht~ naar rechts verschuift.

Door incubatie (d.i. het in contact brengen) van de ss DNA probe met het mengsel van de gevormde ss DNA fragmenten treedt associatie (hybridisatie) op tussen complementaire stukken DNA. Dit proces verloopt via complementaire baseparingen.

- 25 Geef de basesequentie van de ss-DNA-probes die geschikt zijn voor het opvissen van een DNA-fragment dat codeert voor een eiwit met het aminoterminal stuk: Phe–Arg–Trp–Ile–Thr—. (zie genetische code in BINAS).
- 26 Geef in de probes de 5' → 3' polariteit aan; m.a.w. zet bij het 5'-uiteinde het symbool 5'.
- 27 Leg uit dat de kans op hybridisatie in een gegeven cel voor de diverse geschikte ss DNA-probes verschillend kan zijn.
- 28 Kies uit de geschikte ss-DNA-probes de probe met het grootste percentage van de base cytosine (C) en geef nu de base-sequentie van het DNA-fragment dat perfect kan hybridiseren met bedoelde probe.
- Geef in dit DNA-fragment ook de 5' → 3' polariteit aan.

Om ‘toevallige’ hybridisaties te voorkomen wordt onder stringente condities geïncubeerd: een hoge temperatuur (circa 5 K onder berekende smelttemperatuur van het te verwachten ds-DNA hybride) en een lage concentratie van zouten.

- 29 Welke twee typen intermoleculaire interacties spelen een rol bij hybridisatie van twee DNA-enkelstrengen?
- 30 Op welke van deze bij □29 genoemde interacties heeft de zoutconcentratie in de oplossing de meeste invloed?

- ☐ 31 Verklaar waarom een hoge temperatuur en een lage zoutconcentratie strenger selecteert op de perfecte hybridisatie dan lage temperatuur en hoge zoutconcentratie.

Deel II Practicum

Gehouden op donderdag 12 juni 1986 van 8.30 tot 12.30 aan de Rijksuniversiteit, Groningen

Inleiding

Na synthese van het dubbelzout ammoniumnikkelsulfaat en de zuivering ervan, volgt een bepaling van het nikkelgehalte. Dit gebeurt met een complexometrische titratie. Van deze titratie bepaal je de stoichiometrie door middel van een colorimetrisch experiment.

Voor de bepaling van het nikkelgehalte gebruik je niet het door jezelf bereide dubbelzout, maar een monster dat de zaalassistent aan je geeft.

Hier kun je alvast mee beginnen tijdens de synthese + zuivering van je eigen dubbelzout.

Gebruik voor de verwerking van de resultaten het bijgeleverde antwoordformulier.

Synthese

Voorschrift:

Los 5,6 gram $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ op in zo weinig mogelijk water.

Doe hetzelfde met 2,6 gram $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Meng beide oplossingen en roer goed. Zet het mengsel op een rustige plaats weg en laat het dubbelzout uitkristalliseren.

Filtreer de kristallen over een Büchnertrichter af en was met een weinig koud water. De kristallen mogen niet al te lang blootgesteld worden aan de lucht, aangezien de kans op verweren vrij groot is.

Opmerking:

Als naast het groene dubbelzout een wit zout uitkristalliseert, dan kan dit witte zout weer in oplossing gebracht worden met een klein beetje water.

Bepaling van de stoichiometrie van het complex

Benodigdheden

colorimeter + 12 buisjes maatpipet kleurfilter no. 6

oplossingen van complexerend agens en nikkelsulfaatoplossing waarvan de concentratie nauwkeurig bepaald is.

Uitvoering

Bereid met behulp van deze oplossingen en met behulp van een maatpipet een serie oplossingen van Ni^{2+} + complexerend agens.

Zorg ervoor dat het mol% nikkelsulfaat in deze oplossingen oploopt van 0 tot 100. Stel de nulstand (absorptie 0) van de colorimeter in met behulp van het oplosmiddel (water).

Bepaal achtereenvolgens de absorptie van de bereide oplossingen. Vermeld je meetresultaten in de tabel op het antwoordformulier, teken de bijbehorende grafiek en bepaal de stoichiometrie van het complex.

Beantwoord ook de vragen.

Haal vervolgens het voorschrift van de complexometrische bepaling van het nikkelgehalte bij de zaalassistent.

Complexometrische bepaling van het nikkelgehalte

Literatuur:

A.I. Vogel: A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3d ed, London, 1961: pag. 435

Principe:

De nikkelionen worden direct met een Na_2EDTA -oplossing getitreerd bij een $\text{pH} = 10$ en met murexide als indicator.

Na_2EDTA -oplossing; ca. 0,05 M (gesteld)

Ammonia (geconcentreerd)

Murexide

Ammoniumchloride-oplossing (1 M)

Ga uit van een oplossing die ca. 3 mg Ni per g oplossing bevat. (formule dubbelzout:

$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Werkwijze:

Weeg ca. 8 g van de nikkeloplossing af in een bekerglas van 100 mL. Als de oplossing zuur is, neutraliseer deze dan eerst.

Als de oplossing bijna neutraal is, voeg dan eerst 4 mL 1 M NH_4Cl -opl. toe. Voeg 20 mg murexide toe. Als de pH kleiner is dan 7 (de indicator is dan oranjegeel), druppel dan zo lang geconcentreerde ammonia toe tot de kleur van de oplossing naar geel omslaat. Titreer met de gestelde 0,05 M Na_2EDTA -oplossing tot bijna aan het eindpunt. Als de kleur, doordat de pH gedaald is, weer in oranje overgaat, dan moet nog wat geconcentreerde ammonia toegedruppeld worden en verder getitreerd worden. Maak kort voor het eindpunt van de titratie de oplossing sterk alkalisch door 5 mL gec. ammonia toe te voegen en titreer van geel naar blauwviolet. Voer een duplobepaling uit.

- Geef de berekening van het nikkelgehalte in het monster op het antwoordformulier en beantwoord de daar gestelde vraag.

Opmerking

Verwarm eventueel tot ca. 50°C om de vrij langzame vorming van het Ni-EDTA-complex te versnellen; in verband met de ontleding van de indicator moet deze vlak voor het titreren worden toegevoegd.