



OEFENSET
25^e Scheikunde Olympiade

OPGAVEN

november 2003



WAGENINGEN UNIVERSITEIT
University for Life Sciences

Opgave 1 Bezige bacteriën

Onder het biochemisch zuurstofverbruik (B.Z.V.) verstaan we het zuurstofverbruik per etmaal in mg/L van micro-organismen in oppervlaktewater om het daarin aanwezige organische afvalmateriaal (geheel of gedeeltelijk) te kunnen oxideren (verbranden). B.Z.V.-5 is dan het zuurstofverbruik gedurende 5 etmalen.

Een zeer veel voorkomende zuurstofbepaling verloopt volgens de methode van Winkler-Alsterberg. De bepaling gaat als volgt.

Een flesje met een inhoud van v mL wordt *tot de rand* gevuld met het te onderzoeken water. Aansluitend worden met een injectienaald achtereenvolgens 0,50 mL van een verzadigde oplossing van mangaan(II)sulfaat en 0,50 mL 10 M natronloog toegevoegd. Hierdoor loopt er 1,00 mL water uit het flesje. Het flesje wordt afgesloten en flink geschud. Het in eerste instantie gevormde mangaan(II)hydroxide wordt vervolgens door het in het water opgeloste zuurstof omgezet in mangaan(IV)oxide.

- 1 Geef de reactievergelijking (met halfreacties) van de omzetting van mangaan(II)hydroxide in mangaan(IV)oxide.

In het laboratorium zuurt men de inhoud van het flesje aan door met een injectienaald 1,50 mL 16 M fosforzuuroplossing toe te voegen en vervolgens 0,50 mL verzadigde kaliumjodide-oplossing. Hierbij loopt 2,00 mL van de bovenstaande vloeistof weg (er mag geen neerslag verloren gaan). Flesje afsluiten en flink schudden. Hierbij gaat de neerslag in oplossing en kleurt de oplossing bruin door gevormd jood.

- 2 Geef de reactievergelijking (met halfreacties) van bovenbeschreven omzetting.

Het jood wordt vervolgens getitreerd met a mL van een t M natriumthiosulfaatoplossing ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) en stijfsel als indicator.

- 3 Laat zien dat het zuurstofgehalte van het oppervlaktewater in mg/L gegeven wordt door de formule:

$$\text{gehalte} = \frac{a \cdot t \cdot 8,00 \cdot 10^3}{v - 1,00}$$

Men trekt twee watermonsters van 100 mL (flesje I en II). Flesje I onderwerpt men ogenblikkelijk aan bovenstaande handelingen. Voor titratie gebruikt men 9,52 mL 0,010 M natriumthiosulfaatoplossing. Flesje II ondergaat deze handelingen pas 5×24 uur na de monsternamen. Men titreert nu met 3,92 mL 0,010 M natriumthiosulfaatoplossing.

- 4 Bereken B.Z.V.-5 in mg L^{-1} .

Bij deze bepaling kunnen een aantal stoffen storend werken omdat ze met jood kunnen reageren of jood kunnen vrijmaken. Eén van deze stoffen is natriumnitriet. In zuur milieu reageert nitriet met jodide, waarbij jood ontstaat.

- 5 Geef de vergelijking van deze reactie.

Opgave 2 Meer zuur

Een meer in west-Zweden krijgt jaarlijks ongeveer $1,0 \cdot 10^7 \text{ m}^3$ regenwater. De pH van het regenwater is 3,00 vanwege daarin opgelost ammoniumwaterstofsulfaat, NH_4HSO_4 .

- 6 Bereken hoeveel ton ammoniumwaterstofsulfaat jaarlijks via het regenwater in het meer terecht komt.

$$K_z(\text{NH}_4^+) = 5,75 \cdot 10^{-10}; K_z(\text{HSO}_4^-) = 1,20 \cdot 10^{-2}$$

Het meer werd in 1985 met kalk behandeld. Een jaar later leverde een wateranalyse het volgende resultaat:

deeltje	concentratie (mg dm ⁻³)	deeltje	concentratie (mg dm ⁻³)
Ca ²⁺	40	HCO ₃ ⁻	25
SO ₄ ⁻²	77	H ₂ CO ₃	14

- 7 Bereken de pH van het water in het meer op het tijdstip van de analyse.

Het volume van het meer is $8,0 \cdot 10^7 \text{ m}^3$. Neem aan dat dit volume constant blijft ten gevolge van verdamping. Verwaarloos afname van de concentratie opgeloste stoffen als gevolg van uitstroom en afgifte van koolstofdioxide aan de lucht. Een harde wind zorgt voor een goede menging van regenwater met het water in het meer.

- 8 Hoe lang duurt, het voordat de verzuring van het meer zijn kritieke waarde, pH = 4,50 bereikt heeft?

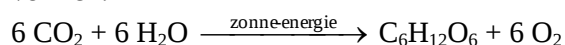
Opgave 3 Maagzuur

Eén tablet van een geneesmiddel tegen brandend maagzuur bevat 0,700 g van een mengsel van magnesiumcarbonaat, MgCO₃(s) en aluminiumhydroxide, Al(OH)₃(s). Een tablet kan 20,0 mmol waterstofchloride neutraliseren. Een van de neutralisatieproducten is koolstofdioxide.

- 9 Geef de vergelijkingen van de reacties die optreden wanneer een tablet met zoutzuur reageert.
- 10 Bereken hoeveel mg magnesiumcarbonaat en hoeveel mg aluminiumhydroxide één tablet bevat.

Opgave 4 De koolzuurkringloop

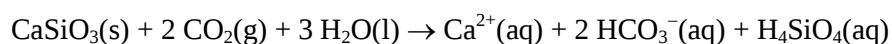
Diatomeeën zijn microscopisch kleine organismen, die in de oceanen voorkomen. Ze vormen een rijke voedselbron doordat zij via fotosynthese uit koolstofdioxide en water koolhydraten vormen:



Diatomeeën worden onder andere gegeten door 'krill', een verzamelnaam voor plankton en andere kleine, in zee levende organismen. Het krill is op zijn beurt weer voedsel voor de blauwe vinvis, een walvissoort. Er is 10 kg diatomeeën nodig voor de productie van 1,0 kg krill. Gedurende de eerste vijf jaar van zijn leven neemt de massa van een blauwe vinvis met 75 kg per dag toe door het eten van krill. Deze walvis eet tien maal deze massa aan krill per dag.

- 11 Bereken met behulp van de algemene gaswet (Binas tabel 35,5 en tabel 7) het aantal m³ CO₂ (0 °C, 101 kPa) dat door diatomeeën wordt gebruikt om de koolhydraten te produceren die door een blauwe vinvis in de eerste vijf jaar van zijn leven worden verorberd. Neem aan dat de massatoename van deze walvis in de eerste vijf jaar van zijn leven geheel valt toe te schrijven aan het eten van koolhydraten (C₆H₁₂O₆).
- 12 Hoeveel m³ zeewater wordt door diatomeeën verwerkt om de hoeveelheid koolhydraten te produceren die een blauwe vinvis nodig heeft gedurende de eerste vijf jaar van zijn leven? In 1,00 liter zeewater van 24 °C en 101 kPa is 0,23 mL CO₂ opgelost. Neem aan dat diatomeeën al het CO₂ uit het zeewater halen en dit CO₂ volledig omzetten in koolhydraten.
- 13 Welke fractie van het totale volume van de oceanen is nodig om te voorzien in de CO₂ die voor de groei van 1000 blauwe vinvisen gedurende de eerste vijf jaar van hun leven nodig is? Het totale volume van de oceanen is $1,37 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$.

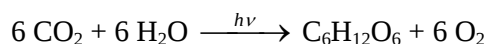
Van de massa van een volwassen walvis bestaat 18,0 % uit koolstof. Koolstof kan terugkeren in de atmosfeer als koolstofdioxide, en vervolgens weer uit de atmosfeer verdwijnen door verwerking van gesteenten die calciumsilicaat bevatten:



- 14 Hoeveel gram CaSiO_3 kan maximaal verwerken door reactie met het CO_2 dat ontstaat door het vergaan van 1000 blauwe vinvissen van $9,1 \cdot 10^4$ kg elk (het aantal dat er naar schatting per jaar sterft)?

Opgave 5 Eutrofiëring

Het volume van het water in de Oostzee is 24000 km^3 . De jaarlijkse toestroom van rivierwater bedraagt 500 km^3 . Als verdamping en regenval met elkaar in evenwicht zijn, verlaat een even groot volume water elk jaar de Oostzee via de beide Belten en de Sont. De samenstelling in de uitstroom is ongeveer dezelfde als die van het water 10 meter onder het wateroppervlak. De belangrijkste biologische reactie is de fotosynthese:



Deze reactie vindt plaats in organismen die voor hun groei onder meer fosfor en stikstof nodig hebben.

Tabel 1 Gemeten hoeveelheid per liter van verschillende opgeloste stoffen in de toestroom en op verschillende diepten in de Oostzee.

soort deeltje hoeveelheden per L	toestroom	oppervlaktewater	10 m onder wateroppervlak	100 m onder wateroppervlak
fosfaat	1,0 μmol	0	0,7 μmol	3,0 μmol
NO_3^-	16 μmol	2 μmol	10 μmol	0
SO_4^{2-}	1 mmol	5 mmol	5 mmol	0
Fe^{3+}	10 nanomol	1 nanomol	1 nanomol	0

De fosfaathoeveelheid heeft betrekking op de totale concentratie van alle soorten deeltjes in het fosfaatsysteem. De toestroom heeft pH 5,0. De Oostzee heeft een pH 8,2.

Tabel 2 Belangrijke ionisatie- en oplosbaarheidsconstanten ($\text{pK}_z = -\log K_z$; $\text{pK}_s = -\log K_s$; $K_s = \text{oplosbaarheidsproduct}$)

$\text{pK}_z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,2$	$\text{pK}_z(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,2$	$\text{pK}_z(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,2$
$\text{pK}_z(\text{HS}^-) = 14,2$	$\text{pK}_s(\text{FePO}_4) = 19,2$	$\text{pK}_s(\text{FeS}) = 18,0$

Hieronder staan de chemische reacties, transportprocessen en biologische processen die bepalend zijn voor de hoeveelheden van de verschillende soorten deeltjes in de Oostzee.

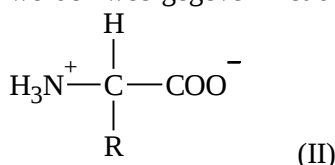
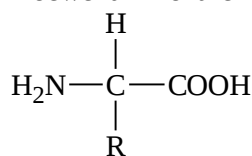
<i>chemische reacties</i>	1.	$\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{FePO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
	2.	$8 \text{ FePO}_4(\text{s}) + 9 \text{ HS}^- + 9 \text{ OH}^- \rightarrow 8 \text{ FeS}(\text{s}) + 8 \text{ HPO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 5 \text{ H}_2\text{O}$
<i>transportprocessen</i>	3.	fosfaat (rivier) $\rightarrow$ fosfaat (zee)
	4.	NO_3^- (rivier) $\rightarrow$ NO_3^- (zee)
	5.	SO_4^{2-} (rivier) $\rightarrow$ SO_4^{2-} (zee)
<i>biologische processen</i>	6.	fosfaat (zee) $\rightarrow$ P (ingebouwd in biomassa)
	7.	NO_3^- (zee) $\rightarrow$ N (ingebouwd in biomassa)
	8.	NO_3^- (zee) $\rightarrow$ N_2 (in evenwicht met organische stof)
	9.	SO_4^{2-} (zee) $\rightarrow$ HS^- (in evenwicht met organische stof)

- 15 Bereken hoeveel ton stikstof (N) elk jaar via de rivieren de Oostzee in stroomt.
- 16 Bereken met hoeveel ton de hoeveelheid fosfor (P) in de Oostzee elk jaar toeneemt.
- 17 Welk deeltje van het fosfaatsysteem komt het meeste voor in de toestroom, en welk in de zee zelf? Leg je antwoord uit.
- 18 Toon aan dat er zich 10 m onder het oppervlak een evenwicht heeft ingesteld volgens reactie 1.

Opgave 6 Met ladingen zonder lading

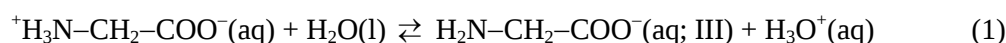
Een aminozuur dat in water is opgelost gedraagt zich als een amfolyt (= amfotere stof): het kan zowel een H^+ -ion opnemen als afstaan. In sterk basisch milieu bevat een aminozuur twee basische groepen: $-\text{NH}_2$ en $-\text{COO}^-$. In sterk zuur milieu heeft een aminozuur twee zure groepen: $-\text{NH}_3^+$ en $-\text{COOH}$.

Hoewel aminozuren gewoonlijk worden weergegeven met de algemene formule (I),

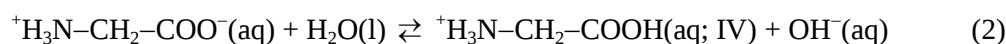


ondersteunen noch de fysische noch de chemische eigenschappen deze structuur. Op grond van chemische en fysisch-chemische experimenten is men tot de conclusie gekomen dat een aminozuur beter kan worden voorgesteld door de algemene formule (II).

Glycine (aminoazijnzuur) is het eenvoudigste aminozuur. De groep R in de algemene formule (II) is dan een waterstofatoom. Als glycine in water wordt opgelost, bestaan de volgende evenwichten.



$$K_z = 1,6 \cdot 10^{-10}$$



$$K_b = 2,5 \cdot 10^{-12}$$

- 19 Beredeneer of een oplossing van glycine in water zuur, basisch of neutraal reageert.
- 20 Beredeneer welke basische groep als eerste een proton zal opnemen wanneer aan een oplossing van glycine in sterk basisch milieu een zuur wordt toegevoegd.

Als we glycine oplossen in water, zijn de concentraties van de ionen III en IV niet gelijk. In het *isoelektrisch punt*, I.E.P. van glycine zijn de concentraties van de ionen III en IV wel gelijk. Gemiddeld is het aminozuur dan elektrisch neutraal en het verplaatst zich onder die omstandigheden niet in een aangelegd elektrisch veld. Deze situatie kan men bereiken door het veranderen van de pH van de oplossing. Het I.E.P. is dan ook gedefinieerd als de pH waarbij het aminozuur geen netto-lading bezit. Elk aminozuur wordt gekarakteriseerd door zijn I.E.P.

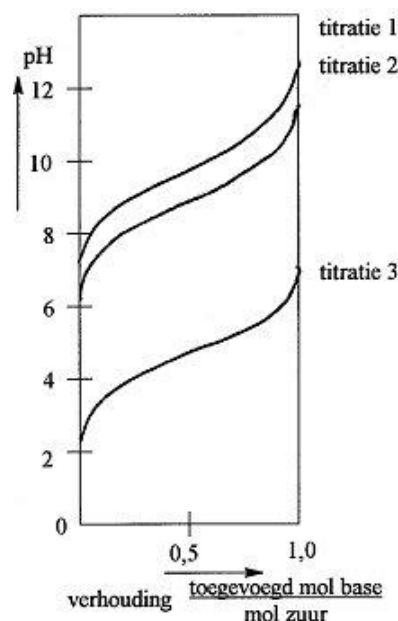
- 21 Beredeneer dat men door het toevoegen van een zuur aan een oplossing van glycine zowel de concentratie van het ion III als van het ion IV kan veranderen.
- 22 Beredeneer of het I.E.P. van glycine overeenkomt met een pH kleiner dan, gelijk aan of groter dan 7.
- 23 Bereken de nauwkeurige waarde van het I.E.P. van glycine.

Aan de bovenstaande inzichten hebben o.a. de experimenten van Sørensen bijgedragen. Sørensen titreerde achtereenvolgens met natronloog:

1. een oplossing van ethylammoniumchloride ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$) in water
2. een oplossing van glycine in water
3. een oplossing van azijnzuur in water.

De concentraties van de opgeloste stoffen waren ongeveer gelijk. Sørensen verkreeg de titratiecurves in bijgaand diagram.

- 24 Formuleer zo nauwkeurig mogelijk waarom de drie titratiecurves een ondersteuning vormen voor het bestaan van structuur II van glycine.

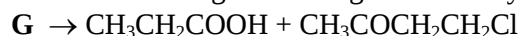


Opgave 7 O, zo'n dubbele binding toch!

De dubbele binding in een alkeen kan door een reactie met ozon gebroken worden. Hierbij ontstaat een ozonide dat onder oxiderende omstandigheden ketonen en/of carbonzuren oplevert. Het totale proces heet ozonolyse.

- 25 Geef de structuurformules van de producten **E** en **F** die gevormd worden bij ozonolyse van 1-fenyl-2-methylpropeen (**E** is het gevormde zuur en **F** het keton) (fenyl = benzeenzijgroep).

De drie verbindingen **G**, **H**, en **J** zijn stuctuurisomeren met de formule $C_7H_{13}Cl$. Ozonolyse van deze stoffen geeft de volgende ozonolyseproducten.



- 26 Geef de structuurformules van **G**, **H** en **J**.
- 27 Hoeveel stereoisomeren zijn er van **G**, hoeveel van **H**, en hoeveel van **J**?

Opgave 8 Verontreiniging slechts licht door licht

Organische verontreinigingen in water kunnen in een fotokatalytische reactie met TiO_2 en UV-licht verwijderd worden. Zo kan bijvoorbeeld salicylzuur (2-hydroxybenzeencarbonsuur) volledig in CO_2 en H_2O omgezet worden.

Aan een salicylzuuroplossing wordt 0,0125 g TiO_2 toegevoegd en dan wordt het geheel zo met zuur aangelengd dat een hoeveelheid van 25 mL met een salicylzuurconcentratie van $7,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en $\text{pH} = 3,6$ verkregen wordt. Deze oplossing wordt dan met zuurstof ($p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) verzadigd en gedurende het hele proces houdt men de oplossing verzadigd met zuurstof. Onder deze omstandigheden bedraagt de zuurstofconcentratie $0,266 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Het met zuurstof verzadigde mengsel wordt dan gedurende een tijd t met een xenonlamp belicht. Na belichting filtreert men de suspensie en verdunt het filtraat met een factor tien. De salicylzuurconcentratie wordt dan fotometrisch bepaald. Daarbij verkrijgt men de volgende resultaten.

t in min	0	10	40	60	90
extinctie E	0,259	0,236	0,168	0,123	0,055

(in dit concentratiebereik geldt de wet van Lambert-Beer: extinctie is evenredig met concentratie en weglengte)

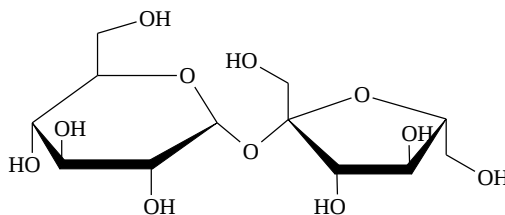
- 28 Geef de reactievergelijking in molecuulformules van deze fotokatalytische omzetting van salicylzuur.
- 29 Bereken de orde van de reactie met betrekking tot salicylzuur.
- 30 Bereken de verwachte salicylzuurconcentratie na 30 min belichten na tienvoudige verdunning.

Bij een ander experiment wordt vastgesteld dat de reactie van de eerste orde is in zuurstof (O_2). Een monster met bovengenoemde beginconcentratie wordt nu met lucht (20 vol% zuurstof) in plaats van met zuivere zuurstof verzadigd en 40 minuten belicht.

- 31 Bereken de salicylzuurconcentratie na 40 min belichtingstijd.

Opgave 9 Inversie van suiker

Tafelsuiker is zuiver sacharose. Sacharose komt voor in suikerbieten en suikerriet. In oplossing wordt sacharose langzaam gehydrolyseerd tot een oplossing van D-glucose en D-fructose, invertsuiker genaamd. De hydrolyse kan gevolgd worden door middel van polarimetrie. De sacharose-oplossing is rechtsdraaiend ($[\alpha]_D^{20} = +66,53^\circ \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$), en de oplossing van invertsuiker is linksdraaiend ($[\alpha]_D^{20}(\text{glucose}) = +52,7^\circ \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ en $[\alpha]_D^{20}(\text{fructose}) = -92,4^\circ \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$). De hydrolysesnelheid is sterk afhankelijk van de waterstofionenconcentratie.



- 32 Geef de reactievergelijking (-schema) voor de hydrolyse van sacharose. Geef reactant en producten met Haworthformules weer.

De inversie van suiker wordt gemeten bij 25 °C. De onderstaande tabel geeft de meetwaarden.

Tabel 3 Gemeten draaiingshoek

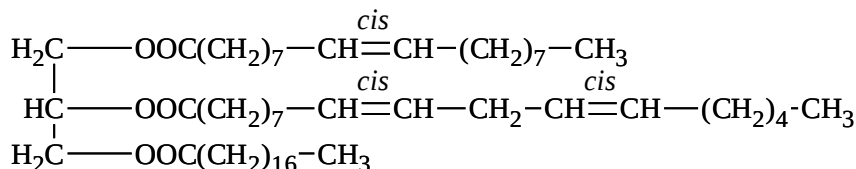
t / min	0	10	20	40	80	180	300	∞
$\alpha / ^\circ$	6,60	6,17	5,79	5,00	3,71	1,40	-0,24	-1,98

α_∞ komt overeen met volledige omzetting. $\alpha_t - \alpha_\infty$ is dus een maat voor de sacharoseconcentratie.

- 33 Laat met de gegeven waarden zien dat de hydrolyse- reactie een eerste-ordereactie is en bereken de reactie(snelheids)constante. Vermeld ook de eenheid.
- 34 Bereken de activeringsenergie als gegeven is dat in een 0,1 M HCl-oplossing de snelheid verdubbelt als de temperatuur stijgt van 25 naar 30 °C.

Opgave 10 Zonnebloemolie

Een bestanddeel S van zonnebloemolie bleek de volgende structuurformule te hebben



- 35 Hoeveel optische isomeren zijn er van S? Geef indien aanwezig met sterretjes (*) de asymmetrische C atom(en) van het molecuul aan.
- S wordt omgezet met natriummethoxide. Dit geeft een mengsel waarin drie methylesters voorkomen.
- 36 Geef de structuurformules en de namen van deze drie esters. Gebruik indien nodig de Z, E notatie.
- Om de plaats van de dubbele bindingen in de moleculen vast te stellen worden de onverzadigde methylesters eerst behandeld met ozon, dan met zink.
- 37 Geef de structuurformules van de vier reactieproducten met een aldehydfunctie. Geef ook de IUPAC-namen ervan.
- Het verzeppingsgetal van een olie is gedefinieerd als het aantal milligram kaliumhydroxide dat nodig is om 1 gram van de olie te hydrolyseren (verzeppen). Dit getal wordt gebruikt om de relatieve molaire massa's van oliën te vergelijken.
- De massa van een mol S is 885,40 g.
- 38 Bereken hoeveel mL 0,996 M kaliumhydroxide-oplossing nodig is voor verzeeping van 10,0 g S.

39 Bereken het verzepingsgetal van S.

Het joodgetal van een olie is gedefinieerd als het aantal g jood, I₂, dat een additiereactie ondergaat met 100 g olie.

40 Bereken het joodgetal van S.

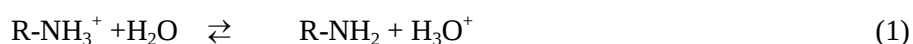
Opgave 11 Aminozuursap

De formalinetitratie is een maat voor de hoeveelheid -NH₂ (primaire amine) groepen in een preparaat. Elk vrij aminozuur heeft minstens één vrije -NH₂ groep, in de hoofdketen, en mogelijk één in de zijketen. Ook eiwitten hebben één (eindstandige) aminogroep, maar deze maakt in tegenstelling tot aminozuren en laagmoleculaire peptiden slechts een klein gedeelte van het hele molecuul uit. De zijketens van de basische aminozuren, lysine, histidine en arginine, bevatten ook een aminogroep en de bijdrage van deze groepen voor de formalinetitratie van eiwitten is (veel) groter dan die van het eindstandige aminozuur. In de praktijk wordt de formalinetitratie gebruikt om:

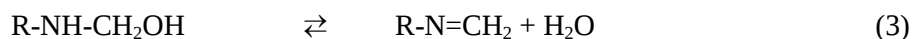
1. de totale hoeveelheid vrije aminozuren in b.v. vruchtensappen te bepalen.
2. de hydrolysegraad van een eiwithydrolysaat te bepalen. Dat betekent: het aantal brokstukken bepalen waarin het oorspronkelijk eiwit is gesplitst door eiwitsplitsende enzymen of proteases. Dit geeft een idee over de gemiddelde grootte.

Principe van formalinetitratie

Rond de pH 8 is een aminogroep in evenwicht met haar geprotoneerde vorm:



Een overmaat formaline (formaldehyde ofwel methanal opgelost in water) wordt toegevoegd, hetgeen reageert met de aminogroep.



De R-N=CH₂ verbinding (methyleen-derivaat) heeft een K_z waarde van 10⁻⁷ en zal daarom geen H⁺ opnemen. Het formaline reageert dus met de R-NH₂ en verschuift het evenwicht van reactie (1) naar rechts. Hierdoor komt er netto H⁺ vrij waardoor de pH daalt. Door nu m.b.v. loog de pH weer terug te brengen naar de oorspronkelijke pH weet men hoeveel -NH₂ groepen aanwezig zijn, want een omzetting van één -NH₂ groep levert één H₃O⁺ op. Het formalinegetal is gedefinieerd als het aantal mL 0,1 M NaOH dat moet worden toegevoegd bij een formalinetitratie van 100 mL oplossing.

De aminozuursamenstelling van appelsap wordt gegeven in tabel 4.

In de opdrachten mag je ter vereenvoudiging ervan uit gaan dat elk aminozuur één NH₂-groep heeft en dat alle aminozuren even sterk reageren. Ga er tevens van uit dat in aanwezigheid van formaline evenwicht (1) helemaal aan de rechterkant ligt.

Tabel 4 Aminozuursamenstelling appelsap.

Aminozuur	Hoeveelheid (mg/l)
Asparaginezuur	272
Threonine	5
Serine	26
Asparagine	528
Glutaminezuur	39
Glutamine	13
Proline	0
Glycine	0
Alanine	22
Valine	3
Methionine	2
Isoleucine	8
Leucine	2
Tyrosine	0
Fenylalanine	4
γ -aminoboterzuur	6
Ornithine	0
Lysine	0
Histidine	0
Arginine	0
totaal vrije a.z.	929

- 41 Bereken de som van de concentraties aminozuren (mol/L) door als gemiddelde molecuulmassa dat van asparagine ($R = CH_2-CO-NH_2$) te nemen.
- 42 Waarom wordt de molecuulmassa van asparagine als gemiddelde genomen?
- 43 Welke pH daling verwacht je na toevoeging van een overmaat formaline voor een oplossing met aminozuurconcentraties als in Tabel 1 (ga uit van bovenstaande aannames)?
- 44 Het formalinegetal van het sap werd experimenteel vastgesteld en bedraagt 7,48. Welke pH daling verwacht je op grond van dit gegeven?
- 45 Bij een hoge(re) concentratie lysine voldoet de aanname van een NH_2 -groep per aminozuur niet meer. Bij welke concentratie (mg/L) wordt de invloed van lysine merkbaar? Ga er hierbij vanuit dat een fout groter dan 5% niet meer acceptabel is. Reken ter vereenvoudiging met het gemiddeld molecuulmassa. Ga uit van de aminozuur concentratie van □41.

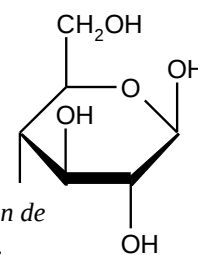
Opgave 12 Koken op z'n Frans

De manier waarop voedsel bereid wordt, heeft veel invloed op de uiteindelijke kleur, geur en smaak van het eten. Bakken, roosteren of braden geven een heel ander resultaat dan koken. Dit komt doordat water, bij atmosferische druk, niet warmer kan worden dan 100 °C. Onder wateronttrekkende omstandigheden kan de temperatuur echter oplopen tot 200 à 300 °C, en komen er reacties op gang die bij koken nooit zullen optreden. Deze zogenaamde bruiningsreacties zijn verantwoordelijk voor de kleur en het aroma van broodkorst, chocolade, koffiebonen, donker bier, gebakken vlees en geroosterde noten.

De eerste reactie die optreedt is een reactie tussen suikers en aminogroepen van eiwitten, die beide in de meeste voedingsmiddelen aanwezig zijn. Vervolgens kunnen vele omleggings-, condensatie- en oxidatiereacties optreden. De hele reactieketen staat bekend als de Maillard-reactie, genoemd naar zijn Franse ontdekker.

In voedsel komen vele soorten suikers voor, mono-, di- en polysacchariden. Bovendien komt één suiker in verschillende vormen voor. Zelfs een simpele monosaccharide zoals glucose, waarvan in figuur 1 een structuurformule getekend is, komt, opgelost in water, in vijf

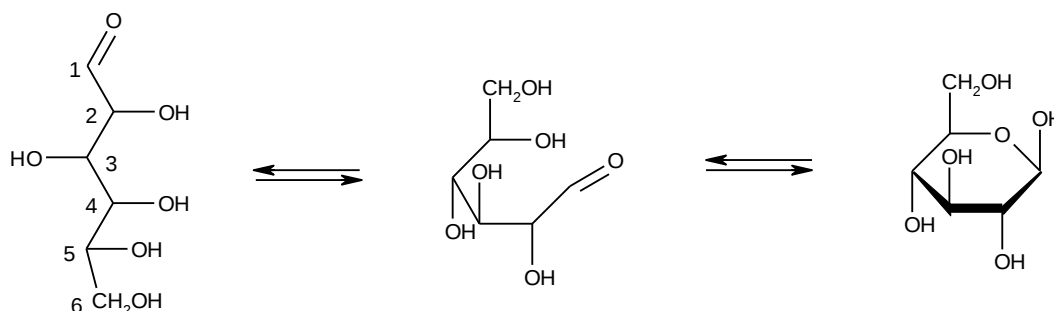
verschillende vormen voor: twee furanosevormen (vijfringen), twee pyranosevormen (zesringen) en een open, lineaire structuur.



Figuur 1: structuurformule van één van de vormen van glucose, β -glucopyranose.

In figuur 2 is weergegeven hoe verschillende vormen van glucose in elkaar kunnen overgaan. Alle overgangen verlopen via de lineaire structuur. De O-atomen van de hydroxylgroepen aan C-4 en C-5 kunnen aanvallen op C-1, die positief gepolariseerd is door de grote elektronegativiteit van zuurstof. Dit kan zowel van boven als van onderen gebeuren. Het H-atoom van C-4 of C-5 zal hierbij binden aan de O aan C-1

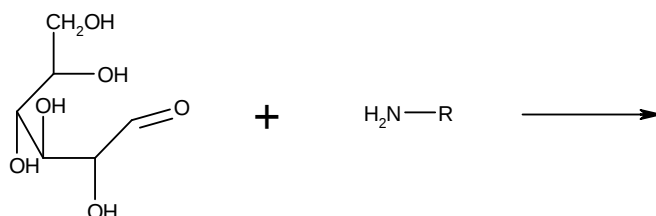
- 46 In figuur 2 is de reactie van de lineaire vorm van glucose tot β -glucopyranose weergegeven. Het β -teken geeft aan of de OH-groep direct naast de O in de ring in dezelfde richting wijst als de CH_2OH groep aan de andere kant van de O in de ring (een cis structuur). Het α -teken geeft een trans structuur aan. Schrijf op dezelfde manier de reacties van de lineaire vorm tot α -glucopyranose, α -glucofuranose en β -glucofuranose uit.



Figuur 2: de reactie van de lineaire vorm van glucose tot β -glucopyranose.

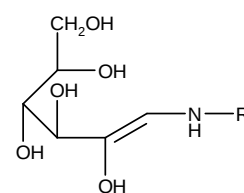
Niet alleen de hydroxylgroepen op C-4 en C-5 kunnen aanvallen op de positief gepolariseerde C-1, ook andere nucleofielen zijn hiertoe in staat, zoals bijvoorbeeld aminogroepen in eiwitten. Deze aanval van een aminogroep op de C-1 van een suiker in lineaire vorm is de eerste stap van de Maillard-reactie. Het product is een N-glycoside, een structuur die sterk lijkt op een suiker maar waarbij de O op C-1 vervangen is door een N.

- 47 In figuur 4 zijn de beginproducten gegeven van deze reactie. Schrijf deze condensatiereactie verder uit en geef de structuur van het gevormde N-glycoside. Beredeneer hoeveel verschillende vormen dit N-glycoside aan kan nemen.



Figuur 4: beginproducten van de eerste stap van de Maillard-reactie.

De vorming van N-glycosiden kan gevolgd worden door een reactie die bekend staat als de Amadori-omlegging. Het product van deze reactie staat weergegeven in figuur 5. De weergegeven structuur is de zogenaamde enolvorm, die in evenwicht is met een vorm die de ketovorm genoemd wordt. De term enol is afgeleid uit de uitgang –een en de uitgang –ol



Figuur 5: enolvorm van het product van de Amadori-omlegging.

van de systematische naamgeving. De term keto is afgeleid van de term keton en de ketovorm is verzadigd.

- 48 Geef de structuur van deze ketovorm.

Opgave 13 Komijnzaad

Triglyceriden zijn opgebouwd uit een molecuul glycerol en drie vetzuren. Wanneer het triglyceride vast is wordt het een vet genoemd, wanneer het vloeibaar is een olie.

Triglyceriden zijn een belangrijk bestanddeel van allerlei zaden waaronder komijnzaad. De houdbaarheid van komijnzaad wordt bepaald door de mate van vethydrolyse. Deze hydrolyse wordt veroorzaakt door een in het zaad voorkomend enzym, dat lipase genoemd wordt. Dit enzym knipt de vetzuren los van glycerol, met als gevolg hydrolytische ransheid. Om de mate van hydrolyse te bepalen, worden de zaden eerst uitgeperst. Op deze manier wordt 100 g olie gewonnen. Van 5 gram wordt de hoeveelheid vrije vetzuren bepaald. De zaden worden opgeslagen bij 20 °C.

$$Z_{geh} = \frac{M \times a \times m}{v} \times 100\%$$

waarin: Z_{geh} = zuurgehalte

M = molecuulmassa vetzuur (g/mol)

a = verbruikte hoeveelheid loog (l)

m = molariteit van de loog (mol/L)

v = gewicht van het monster (g)

- 49 Bereken het vrij vetzuurgehalte (= zuurgehalte), ervan uitgaande dat 8,75 mL 0,1 M loog nodig was voor de bepaling. Het zuurgehalte is het percentage vrije vetzuren, uitgedrukt op basis van het meest voorkomende vetzuur. Vetzuren hebben een codering die bestaat uit het aantal C-atomen gevolgd door het aantal dubbele bindingen. De meest voorkomende vetzuren in zaden zijn C18:0, C18:1 en C18:2. In komijn is oliezuur (C18:1; dit betekent een carbonzuur met 18 C-atomen en een dubbele binding) het meest belangrijk, en heeft van de drie genoemde vetzuren het gemiddelde molecuulmassa.
- 50 Bereken met behulp van het zuurgehalte hoeveel mol triglyceriden (bijvoorbeeld tri-oleaat) gehydrolyseerd is. Neem aan dat de lipase een triglyceride voor 100% hydrolyseert.

Tabel 5 % triglyceriden (TG) in de olie.

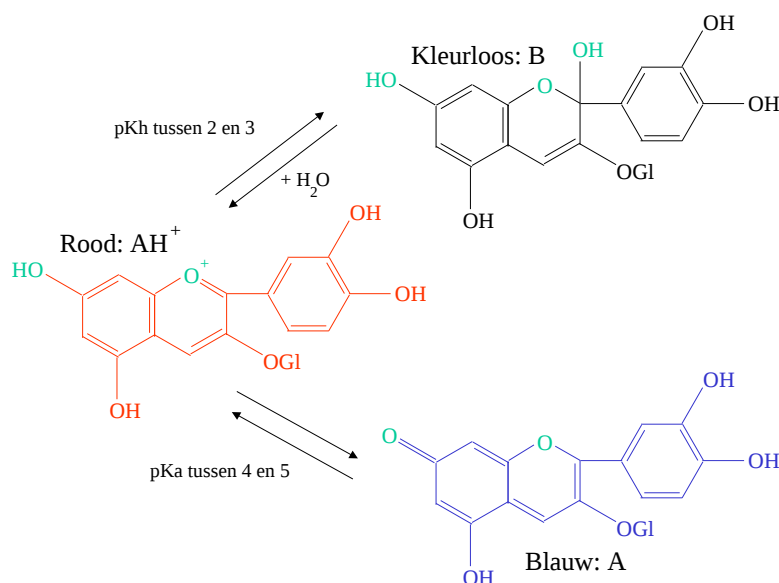
t (min)	TG%					
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
0	100	100	100	100	100	100
60	96,7	93,4	88,9	79,3	70,5	60,9
120	93,6	87,3	78,9	65,7	54,4	43,8
180	90,5	81,6	70,1	56,1	44,3	34,2
240	87,5	76,2	62,3	48,9	37,3	28,0
300	84,7	71,2	55,4	43,4	32,3	23,8
360	81,9	66,6	49,2	39,0	28,4	20,6
420	79,2	62,2	43,7	35,4	25,4	18,2
480	76,6	58,1	38,8	32,4	23,0	16,3

- 51 In tabel 5 wordt het percentage triglyceriden gegeven als functie van de tijd en temperatuur. Zet in een grafiek het percentage triglyceriden uit tegen de tijd. Wat valt je op?
- 52 Lineariseer de lijnen (probeer een recht evenredig verband te vinden) voor $T = 20, 30$ en 40 °C (hint: 1^e orde). Maak een nieuwe grafiek met de drie lijnen.
- 53 Geef de vergelijking van de lijnen voor $T = 20, 30$ en 40 °C in de grafiek van de vorige vraag. Geef de reactiesnelheidsconstanten voor $T = 20, 30$ en 40 °C.

- 54 Voor $T = 50, 60$ en $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ geldt: $kt = 1/[\text{TG}] - 1/[\text{TG}]_0$ (2^{e} orde). Maak een grafiek tegen de tijd waar je de reactiesnelheidsconstante bij deze temperaturen makkelijk kan berekenen. Geef de reactiesnelheidsconstanten voor deze temperaturen ($T = 50, 60$ en $70\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- 55 Op $t = 0$ was er nog geen olie gehydrolyseerd. Bereken het verschil van de tijd die nodig is om het zuurgehalte van 49 te bereiken, tussen zaden bewaard bij $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ en zaden bewaard bij $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

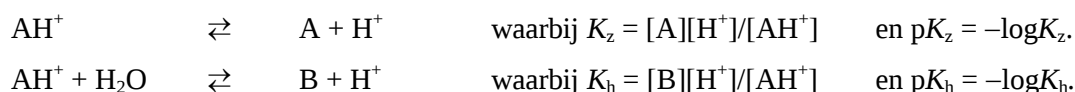
Opgave 14 Bloem bekend kleur

De kleur en stabiliteit van anthocyaninen is afhankelijk van de pH en van de mate waarin het flavyliumion (AH^+) een water additie kan ondergaan. Bij lage pH kunnen er drie vormen aanwezig zijn: Het geprotoneerde flavyliumion AH^+ (rode kleur), de anhydrobase **A** (blauw-paarse kleur) en de leuko-base **B** (kleurloos) (zie figuur 1).



Figuur 6: Drie vormen van anthocyanine AH^+ , **A** en **B**.

De reacties die tegelijkertijd optreden zijn:



Als de totale hoeveelheid anthocyanine A_0 is, dan geldt tevens dat $[\text{AH}^+] + [\text{A}] + [\text{B}] = A_0$ (= constant). In het algemeen geldt dat de $\text{p}K_z$ waarden van anthocyaninen tussen de 4 en 5 liggen, terwijl de $\text{p}K_h$ waarden tussen de 2 en 3 liggen.

- 56 Geef aan, uitgaande van de drie hierboven gegeven formules, hoe je aan de onderstaande functies voor de drie variabelen, AH^+ , **A** en **B**, komt, of formuleer een ander verband tussen AH^+ , **A**, **B** en de constanten.
- $[\text{B}] = K_h[A_0]/([\text{H}^+] + K_h + K_z)$
 - $[\text{A}] = K_z[A_0]/([\text{H}^+] + K_h + K_z)$
 - $[\text{AH}^+] = [A_0][\text{H}^+]/([\text{H}^+] + K_h + K_z)$
- 57 Bereken voor een gemiddelde $\text{p}K_z$ en $\text{p}K_h$ in hoeverre de anthocyaninen nog een rode kleur en een blauwe kleur hebben bij pH 4,0. M.a.w. welk gedeelte (%) van de totale hoeveelheid anthocyanine (A_0) komt voor als respectievelijk AH^+ en **A**.
- 58 Bereken in hoeverre een verlaging van de pH tot 3,5 zin heeft om een rode kleur te krijgen.
- 59 Bereken wat het effect is van een 10-voudige verlaging van de K_z (pH = 4).

- 60 Bereken wat het effect is van een 10-voudige verlaging van de K_h ($pH = 4$).
- 61 Bereken bij welke K_h er nog 50% kleur aanwezig is als $pH = 4.0$ en $pK_z = 4.0$.
- 62 Recent is in de literatuur melding gemaakt van een anthocyanine geïsoleerd uit *Zebrina pendula* bloemen dat bij $pH = 5$ geen verlies van de (rood + blauwe-paarse) kleur geeft, gemeten met een nauwkeurigheid van 95%. Van de in *Zebrina* aanwezige anthocyaninen is de pK_z verlaagd tot 3,5 en de pK_h verhoogd. Bereken wat de pK_h moet zijn om de deze stabiliteit te verkrijgen.



OEFENSET
25^e Scheikunde Olympiade

ANTWOORDEN

november 2003



WAGENINGEN UNIVERSITEIT
University for Life Sciences

Opgave 1 Bezige bacteriën

- $$\begin{array}{lcl} \text{Mn(OH)}_2 + 2 \text{ OH}^- & \rightleftharpoons & \text{MnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- & [2] \\ \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^- & \rightleftharpoons & 4 \text{ OH}^- & [1] \\ 2 \text{ Mn(OH)}_2 + \text{ O}_2 & \rightarrow & 2 \text{ MnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} & \end{array}$$
- $$\begin{array}{lcl} \text{MnO}_2 + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- & \rightleftharpoons & \text{Mn}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O} \\ 2 \text{ I}^- & \rightleftharpoons & \text{I}_2 + 2 \text{ e}^- \\ \text{MnO}_2 + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ I}^- & \rightarrow & \text{Mn}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{I}_2 \end{array}$$
- Volume watermonster (in mL) = $v - 1,00$. Door toevoegen van de verzadigde mangaan(II)sulfaatoplossing en natronloog is 1,00 mL watermonster uit het flesje gelopen.

$$1 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-} \triangleq 1 \text{ mol e}^- \triangleq \frac{1}{4} \text{ mol O}_2 \triangleq 8,00 \text{ g O}_2; a \text{ t mmol S}_2\text{O}_3^{2-} \triangleq a \text{ t} \cdot 8,00 \text{ g O}_2 \Rightarrow$$

$$\frac{a \text{ t} \cdot 8,00 \cdot 10^3 \text{ mg}}{v - 1,00 \text{ L}}$$
- BZV-5 $\triangleq 9,52 - 3,92 = 5,60 \text{ mL } 0,010 \text{ M thio}$

$$\text{gehalte} = \frac{5,60 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 8,00 \cdot 10^3}{99,0} = 4,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$
- $$\begin{array}{lcl} 2 \text{ H}^+ + \text{NO}_2^- + \text{e}^- & \rightleftharpoons & \text{NO} + \text{H}_2\text{O} & [2] \\ 2 \text{ I}^- & \rightleftharpoons & \text{I}_2 + 2 \text{ e}^- & [1] \\ 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ NO}_2^- + 2 \text{ I}^- & \rightarrow & 2 \text{ NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \end{array}$$

Opgave 2 Meer zuur

- $\text{p}K_z(\text{HSO}_4^-) \gg \text{p}K_z(\text{NH}_4^+) \Rightarrow$ bijdrage NH_4^+ verwaarloosbaar.

$$K_z(\text{HSO}_4^-) = 1,20 \cdot 10^{-2} = \frac{(1,0 \cdot 10^{-3})^2}{[\text{HSO}_4^-]_0 - 1,00 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{HSO}_4^-]_0 = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

1 L regenwater bevat $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 115,1 \text{ g mol}^{-1} = 0,12 \text{ g}$; 1 m³ regenwater bevat $0,12 \cdot 10^3 \text{ ton}$; $1,0 \cdot 10^7 \text{ m}^3$ regenwater bevat $1,2 \cdot 10^3 \text{ ton}$
- HCO_3^- en H_2CO_3 bepalen de pH: buffer

$$[\text{H}^+] = K_z(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{\text{zuur}}{\text{gec. base}}; \text{pH} = \text{p}K_z(\text{H}_2\text{CO}_3) - \log \frac{\text{zuur}}{\text{gec. base}}$$

$$6,36 - \log \frac{14/62}{25/61} = 6,36 - \log 0,551 = 6,62$$
- Bij pH = 4,5 is er geen sprake meer van een buffermengsel. Met goede verwaarlozing is alle HCO_3^- omgezet volgens: $\text{HSO}_4^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$

$25 \text{ mg dm}^{-3} = 25 \text{ g m}^{-3} \Rightarrow$ er is omgezet: $8,0 \cdot 10^7 \cdot 25/61 = 3,28 \cdot 10^7 \text{ mol HCO}_3^- (\text{HSO}_4^-)$

1 m³ regenwater bevat 1,08 mol HSO_4^- .

nodig: $3,08 \cdot 10^7 / 1,08 = 3,04 \cdot 10^7 \text{ m}^3$. Dit komt overeen met 3,0 jaar.

Opgave 3 Maagzuur

- $$\begin{array}{l} \text{MgCO}_3 + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \\ \text{Al(OH)}_3 + 3 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{ H}_2\text{O} \end{array}$$

- 10 Stel: $x \text{ mg MgCO}_3 \rightarrow (700 - x) \text{ mg Al(OH)}_3$

$$\frac{x \text{ mg}}{84,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 2 + \frac{(700 - x) \text{ g}}{78,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 3 = 20,0 \text{ mmol}$$

$$2,372 \cdot 10^{-2} x + 3,846 \cdot 10^{-2} (700 - x) = 20,0 \Rightarrow x = 470 \Rightarrow$$

470 mg MgCO_3
230 mg Al(OH)_3

Opgave 4 De koolzuurkringloop

- 11 $5 \text{ jaar} \cdot \frac{365 \text{ dag}}{\text{jaar}} \cdot 75 \text{ kg} = 1,4 \cdot 10^5 \text{ kg C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ van krill} = 10 \cdot 1,4 \cdot 10^5 \text{ kg} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ kg}$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ van diatomeeën} = 10 \cdot 1,4 \cdot 10^6 \text{ kg} = 1,4 \cdot 10^7 \text{ kg}$$

$$1,4 \cdot 10^7 \text{ kg} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{\text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g}} \cdot \frac{6 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ CO}_2}{\text{mol}} =$$

$$1,0 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$$

- 12 $\frac{1,0 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \frac{297}{273}}{0,23 \frac{\text{L}}{\text{m}^3}} = 4,7 \cdot 10^{10} \text{ m}^3$

(De factor 297/273 zorgt voor omrekening van het aantal L CO_2 van 0 °C naar 24 °C.)

- 13 $\frac{4,7 \cdot 10^{10} \text{ m}^3 \cdot 1000}{1,37 \cdot 10^{18} \text{ m}^3} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ van het totale oceaantvolume

- 14 massa C per walvis = $0,18 \cdot 9,1 \cdot 10^4 \text{ kg} = 1,6 \cdot 10^4 \text{ kg}$

$$\text{mol C} = \text{mol CO}_2 = \frac{1,6 \cdot 10^4 \text{ kg}}{12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,33 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

$$\text{mol verweerd CaSiO}_3 = \frac{1 \text{ mol CaSiO}_3}{2 \text{ mol CO}_2} \cdot 1,33 \cdot 10^6 \text{ mol} = 6,7 \cdot 10^5 \text{ mol CaSiO}_3$$

$$\text{massa CaSiO}_3 \text{ verweerd per walvis} = 6,7 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot 116 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 7,77 \cdot 10^7 \text{ g}$$

$$\text{massa CaSiO}_3 \text{ verweerd door de dood van } 1 \cdot 10^3 \text{ walvissen} = 7,77 \cdot 10^7 \frac{\text{g}}{\text{walvis}} \cdot 1 \cdot 10^3 \text{ walvis}$$

$$= 7,8 \cdot 10^{10} \text{ g.}$$

Opgave 5 Eutrofiëring

- 15 toestroom nitraat: $16 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}} \times 500 \text{ km}^3 = \frac{16 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} \times 500 \cdot 10^9 \text{ m}^3 = 8,0 \cdot 10^9 \text{ mol NO}_3^- (\text{N})$

$$8,0 \cdot 10^9 \text{ mol N} \times 14,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{10^{-6} \text{ ton}}{\text{g}} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ ton N}$$

- 16 toename fosfaat per liter = $(1,0 - 0,7) \mu\text{mol} / \text{L} = 0,3 \mu\text{mol} / \text{L}$

$$\text{jaarlijkse toestroom rivierwater: } 500 \text{ km}^3; 500 \text{ km}^3 \times \frac{0,3 \mu\text{mol}}{\text{L}}; 500 \cdot (10^3 \text{ m})^3 \times$$

$$\frac{0,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ mol PO}_4^{3-} (\text{P})$$

$$1,5 \cdot 10^8 \text{ mol P} \times 30,97 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{10^{-6} \text{ ton}}{\text{g}} = 5 \cdot 10^3 \text{ ton P}$$

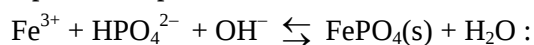
- 17 Bij $\text{pH} = \text{p}K_z(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,2$ zijn er evenveel H_2PO_4^- als HPO_4^{2-} deeltjes.
In de toestroom bij $\text{pH} = 5,0$ zijn er dus veel meer (ongeveer 100-maal zoveel) zure H_2PO_4^- deeltjes (H_3PO_4 komt pas in redelijke hoeveelheden voor bij $\text{pH} = \text{p}K_z(\text{H}_3\text{PO}_4) + 1 = 3,2$)
Bij de $\text{pH} = 8,2$ in de Oostzee zijn er veel meer (ongeveer 10-maal zoveel basische) HPO_4^{2-} deeltjes. (PO_4^{3-} komt pas in redelijke hoeveelheden voor bij $\text{p}K_z(\text{HPO}_4^{2-}) - 1 = 11,2$)
- 18 Voor het evenwicht $\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FePO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ geldt:

$$K = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{PO}_4^{3-}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_s(\text{FePO}_4)} \times \frac{1}{K_b(\text{PO}_4^{3-})}$$

$$\text{p}K_b(\text{PO}_4^{3-}) = 14 - \text{p}K_z(\text{HPO}_4^{2-}) = 14 - 12,2 = 1,8$$

$$K = \frac{1}{10^{-19,2}} \times \frac{1}{10^{-1,8}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

Op 10 m diepte is de concentratiebreuk van de reactie



$$\frac{1}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]} = \frac{1}{1 \cdot 10^{-9} \times \frac{10}{11} \times 0,7 \cdot 10^{-6} \times 10^{-(14-8,2)}} = 1,0 \cdot 10^{-22}$$

De concentratiebreuk is vrijwel even groot als de evenwichtsconstante. Deze reactie is dus op 10 m diepte ongeveer in evenwicht.

Opgave 6 Met ladingen zonder lading

- 19 $K_z(\text{glycine}) > K_b(\text{glycine})$
zuur is sterker dan base
oplossing in water reageert zuur
- 20 $K_z(-\text{NH}_3^+) = 1,6 \cdot 10^{-10} \Rightarrow K_b(-\text{NH}_2) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-10}} = 6,25 \cdot 10^{-5}$
 $K_b(-\text{COO}^-) = 2,5 \cdot 10^{-12}$
 $K_b(-\text{NH}_2) \gg K_b(-\text{COO}^-) \Rightarrow -\text{NH}_2$ neemt sneller proton op
- 21 Door toevoegen zuur zal evenwicht (1) naar links gaan $\Rightarrow$ minder (III)
en evenwicht (2) naar rechts $\Rightarrow$ meer (IV)
- 22 Een oplossing van glycine in water reageert zuur (zie 19) en bevat dus meer III dan IV
Om evenveel III en IV te krijgen moet je dus aanzuren (zie 21)
- 23 Bij IEP geldt $[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-] = [{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}]$
- $$\frac{1,6 \cdot 10^{-10} \cdot [{}^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-12} \cdot [{}^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-]}$$
- $$\frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-12} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{1,0 \cdot 10^{-14}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{1,6 \cdot 10^{-24}}{2,5 \cdot 10^{-12}} = 6,4 \cdot 10^{-13} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,0 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 6,10$$

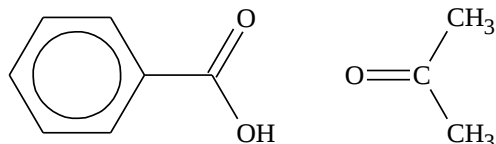
- 24 Bij titratie van (I) met base zou er een reactie plaatsvinden met $-\text{COOH}$ -groep, men zou dan veeleer een titratiecurve verwachten volgens 3 waar ook een $-\text{COOH}$ -groep reageert

Bij titratie van (II) reageert de zure $-\text{NH}_3^+$ -groep met de base, zoals dat ook in titratie 1 het geval is

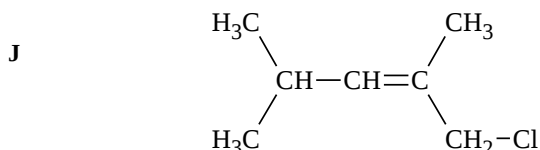
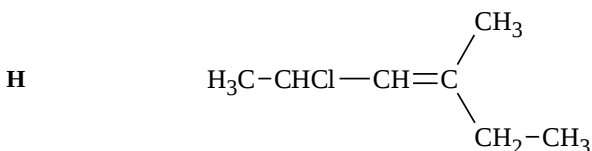
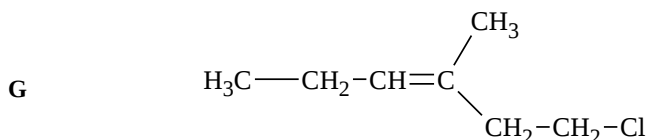
Glycine bevat dus een $-\text{NH}_3^+$ -groep en lijkt dus op (II)

Opgave 7 O, zo'n dubbele binding toch!

25



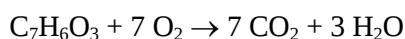
26



- 27 **G**: rond de dubbele binding *cis-trans*isomerie: 2 isomeren
H: het gechloreerde C-atoom is asymmetrisch en *cis-trans* bij de dubbele binding: 4 isomeren
J: alleen *cis-trans*isomerie bij de dubbele binding: 2 isomeren

Opgave 8 Verontreiniging slechts licht door licht

- 28 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 \quad M = 138 \text{ g mol}^{-1})$



- 29 (De volgende resultaten zijn steeds ogenblikkelijk omgerekend naar de niet-verdunde oplossing)

Volgens de wet van Lambert-Beer geldt $E = \epsilon c d$

$$c_0 = 7,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, E = 0,259$$

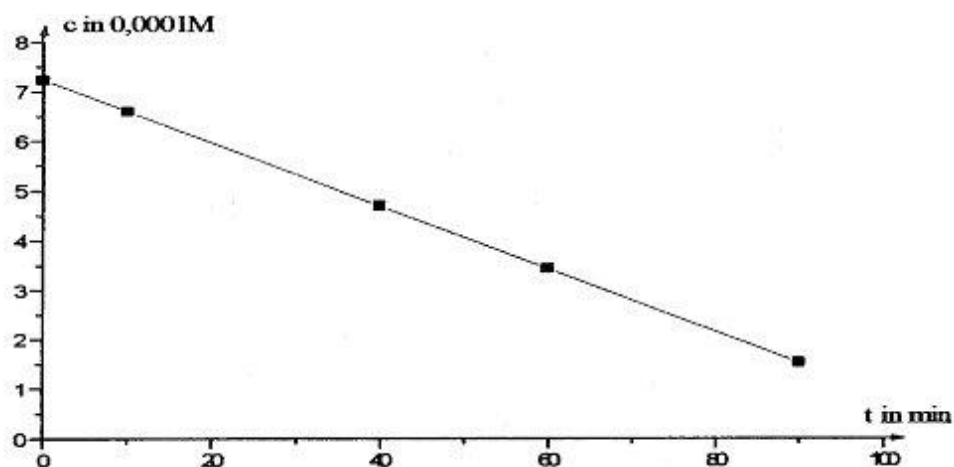
$$\epsilon d = \frac{E_0}{c_0} = 358 \text{ L mol}^{-1}$$

Dit levert met $c = \frac{E}{\epsilon d}$ de volgende afzonderlijke waarden

$\frac{t}{\text{min}}$	0	10	20	60	90
------------------------	---	----	----	----	----

$\frac{c(\text{salicylzuur})}{10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$ *	7,24	6,60	4,70	3,44	1,54
---	------	------	------	------	------

* niet-verdunde oplossing



Als men c uitzet als functie van t geeft dit een recht evenredig verband: $c = c_0 - kt$
Er is dus sprake van een 0^e orde reactie.

- 30 De hellingshoek levert een gemiddelde waarde voor k op van $6,39 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L min}}$

de gevraagde concentratie $c_{30} = 7,24 \cdot 10^{-4} - 30 \cdot 6,39 \cdot 10^{-6} = 5,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

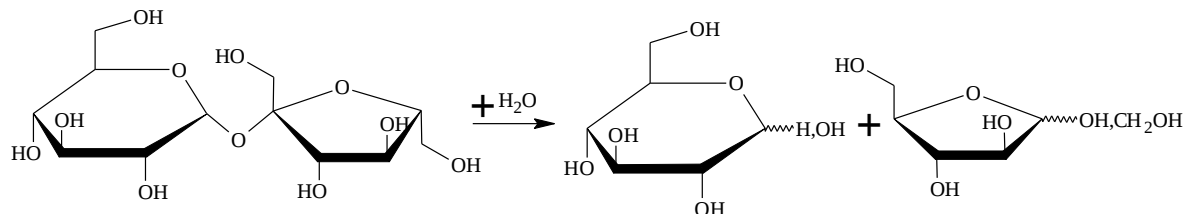
- 31 De zuurstofconcentratie in de oplossing is tot 1/5 gedaald, dus ook de reactiesnelheidsconstante die op de salicylzuurconcentratie betrokken is:

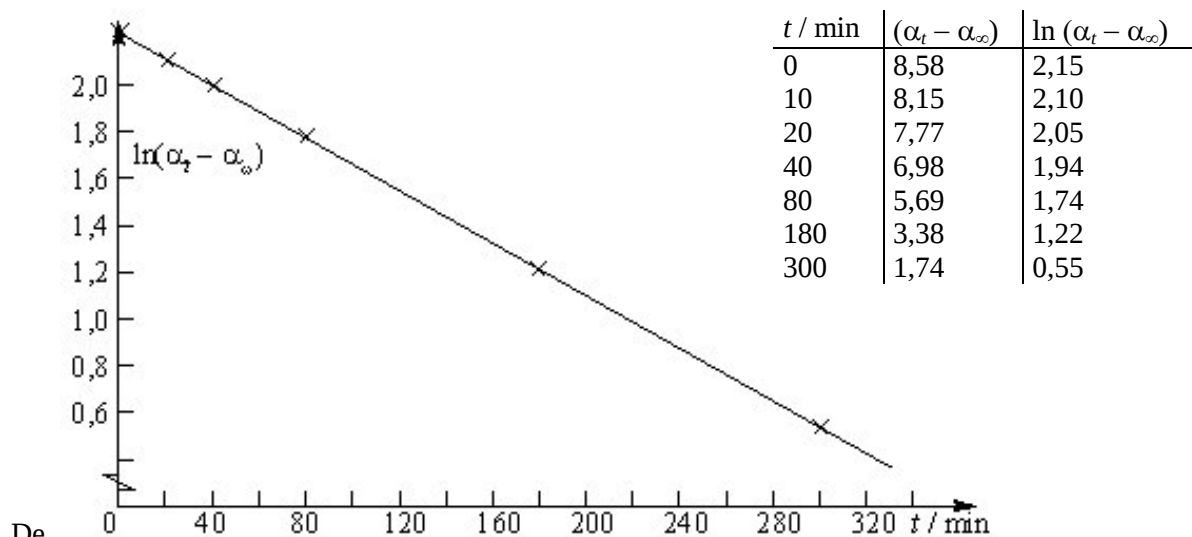
$k(\text{lucht}) = 0,2 \cdot k(\text{zuivere zuurstof})$

$c_{40} = 7,24 \cdot 10^{-4} - 40 \cdot 0,2 \cdot 6,39 \cdot 10^{-6} = 6,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Opgave 9 Inversie van suiker

32





De
hell

ing is $-0,0053 \text{ min}^{-1}$, dus $k = 0,0053 \text{ min}^{-1} = 8,83 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

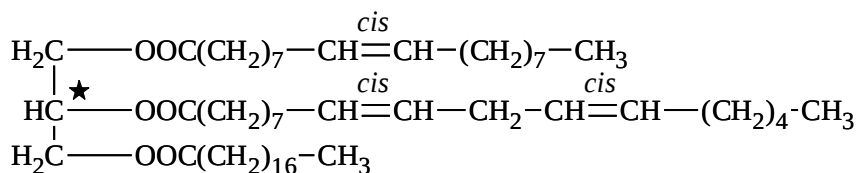
$$34 \quad k = Ae^{\frac{-E_a}{R \times 298 \text{ K}}} \quad \text{en} \quad 2k = Ae^{\frac{-E_a}{R \times 303 \text{ K}}}$$

$$\ln 2 = (1/298 \text{ K}^{-1} - 1/303 \text{ K}^{-1})E_a/R$$

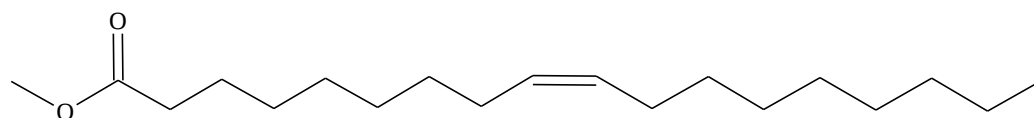
$$E_a = 104 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Opgave 10 Zonnebloemolie

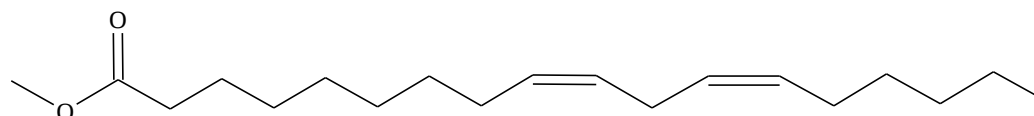
- 35 Het molecuul van bestanddeel S heeft twee enantiomeren



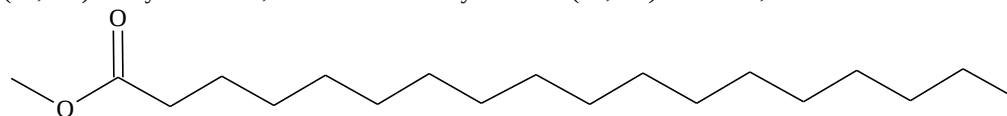
- 36 De structuurformules en namen van de methylesters zijn:



(Z)-methyloctadec-9-enoaat of methylester van (Z)-octadec-9-eenzuur

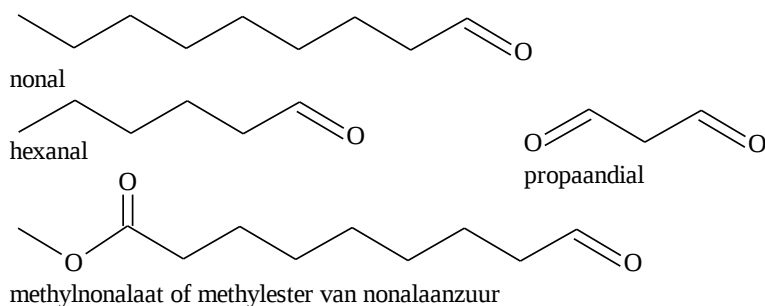


(9Z,12Z)-methyl octadec-9,12-dienoaat of methylester van (9Z,12Z)-octadec-9,12-dieenzuur



methyloctadecanoaat of methylester van octadeaanzuur

- 37 Ozonolyse van S, gevolgd door behandeling met zink geeft de volgende aldehyden:



- 38 berekening aantal mol S: $n(S) = 10,0 \text{ g} / 885,40 \text{ g mol}^{-1} = 11,29 \text{ mmol}$
 de hoeveelheid benodigd kaliumhydroxide is driemaal de hoeveelheid triacylglycerol S (een triglyceride) dus $V(\text{KOH}) = 3 \times n/c = 3 \times 11,29 \text{ mmol} / 0,996 \text{ M} = 34,0 \text{ mL}$
- 39 Het verzepingsgetal = $3,40 \text{ mmol/g} \times 56,11 \text{ g mol}^{-1} = 191$
- 40 $100 \text{ g S} = 112,9 \text{ mmol S}$ en bevat $3 \times 112,9 = 0,3388 \text{ mmol C=C}$ dubbele bindingen
 $m(\text{I}_2) = 0,3388 \text{ mol} \times 253,8 \text{ g mol}^{-1} = 85,98 \text{ g}$; joodgetal = 86

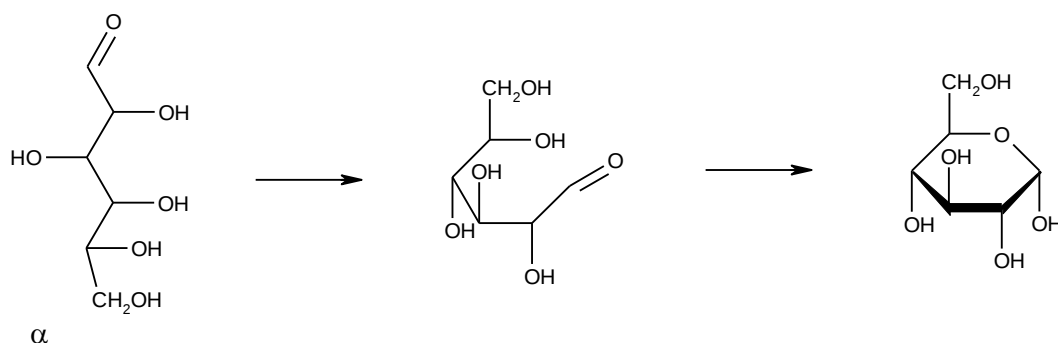
Opgave 11 Aminozuursap

- 41 Het molecuulgewicht van asparagine is 132 g/mol .
 De totale concentratie aminozuren is dan ongeveer

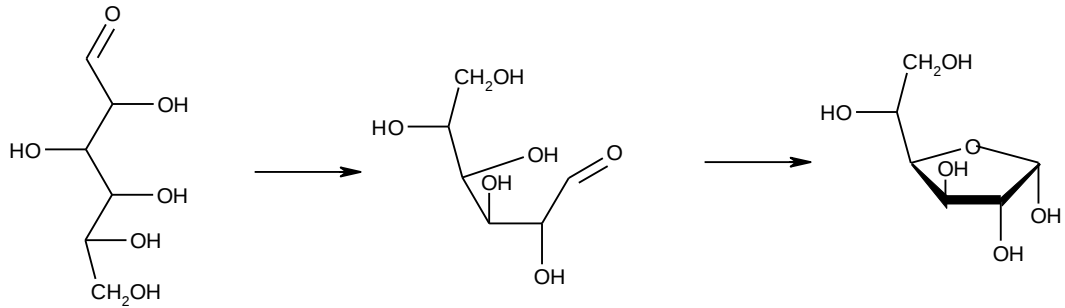
$$\frac{929 \cdot 10^{-3} (\text{g/L})}{132 (\text{g/mol})} = 7 \cdot 10^{-3} (\text{mol/L})$$
- 42 Asparagine komt volgens de tabel verreweg het meeste voor.
- 43 Het evenwicht verschuift naar rechts, dus $\Delta[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})$
 $\Delta\text{pH} = -\log \Delta[\text{H}^+] = 2,15$
- 44 Er werd $7,48 \text{ mL}$ $0,1 \text{ M NaOH}$ gebruikt. Dit is $7,48 \cdot 10^{-3} (\text{L}) \cdot 0,1 (\text{mol/L}) = 7,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ OH^- toegevoegd aan 100 mL appelsap. Na toevoegen van een overmaat formol moest dus per liter appelsap $7,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}^+$ teruggetitreerd worden. De verwachte pH daling is $-\log(7,48 \cdot 10^{-3}) = 2,13$
- 45 Fout van 5% betekent: $7,03 \cdot 10^{-3} \times 1,05 = 7,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ aminozuren gemeten terwijl er maar $7,03 \cdot 10^{-3}$ inzitten. Hiervan komt dan $7,38 \cdot 10^{-3} - 7,03 \cdot 10^{-3} = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ van de zijgroep van lysine. Bij een molecuulgewicht van 132 g/mol komt dit neer op $132 \times 0,35 \cdot 10^{-3} = 46,5 \text{ mg/L}$ lysine. Dus als er meer dan $46,5 \text{ mg/L}$ lysine in zit mag je de aanname niet meer maken (lysine moet je dan als twee NH_2 -groepen rekenen).

Opgave 12 Koken op z'n Frans

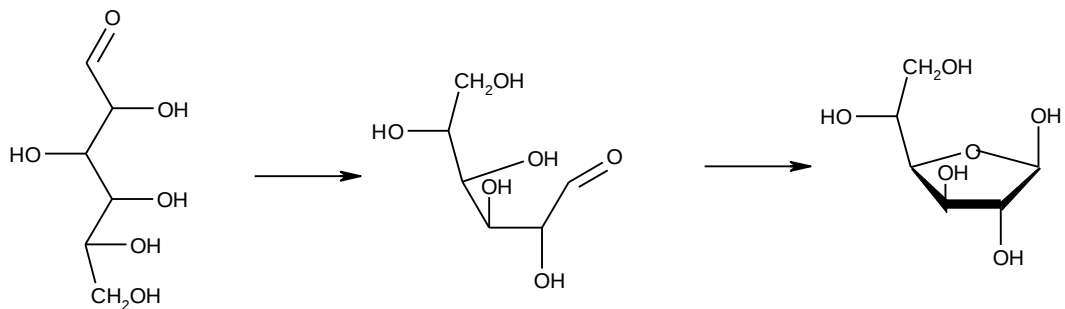
- 46 α -glucopyranose:



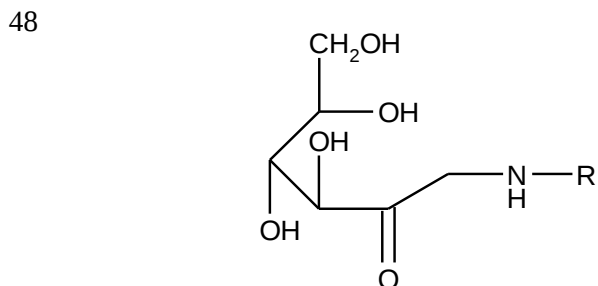
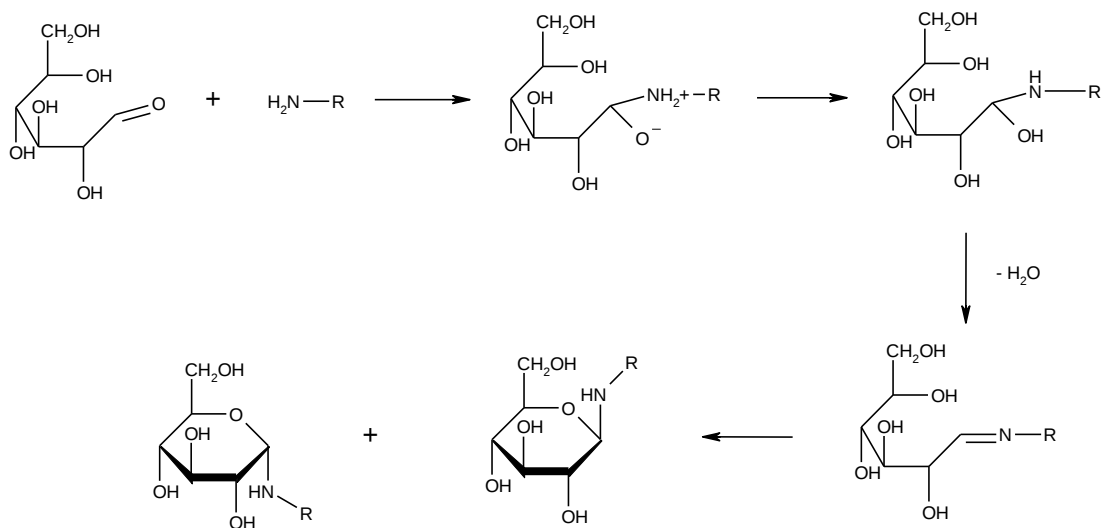
-glucofuranose:



β -glucofuranose:



- 47 Net
als de ringvorm van glucose kan dit N-glycoside twee vormen aannemen: de α - en de β -vorm.



Opgave 13 Komijnzaad

49 $M_{C18:1} = 18 \times 12 + 2 \times 16 + 34 \times 1 = 282 \text{ g/mol}$

$$Z_{\text{geh}} = \frac{M \times a \times m}{v} \times 100\% = \frac{282 \times 8,75 \times 10^{-3} \times 0,1}{5} \times 100\% = 5\%$$

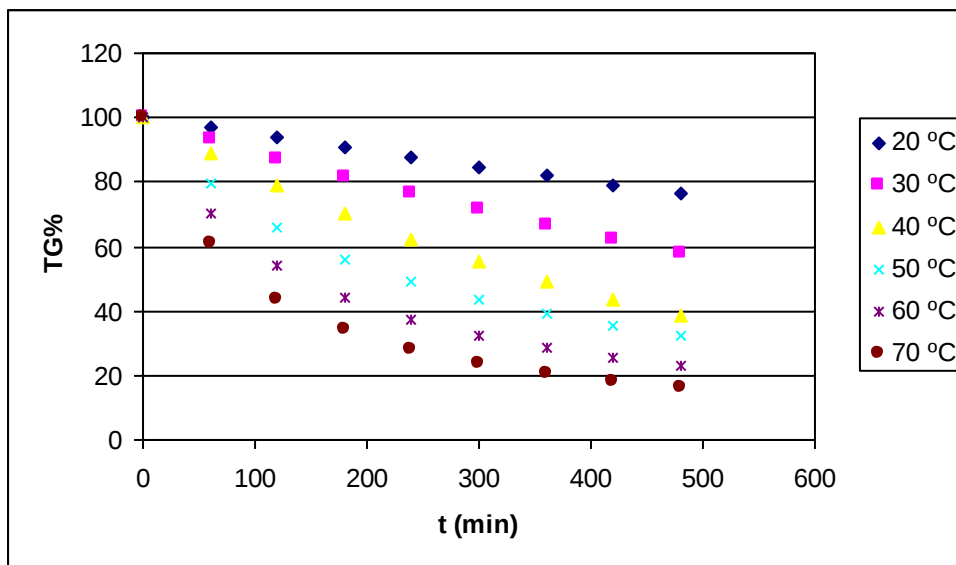
50 $5\% \times 100\text{g vet} = 5 \text{ g vrije vetzuren}$ zijn gevormd. Dit is $\frac{5 \text{ g}}{282 \text{ g/mol}} = 17,5 \text{ mmol vrije}$

vetzuren. De hydrolyse van vet verloopt volgens de reactie:

“1 triglyceride + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1 \text{ glycerol} + 3 \text{ vrije vetzuren}$ ”.

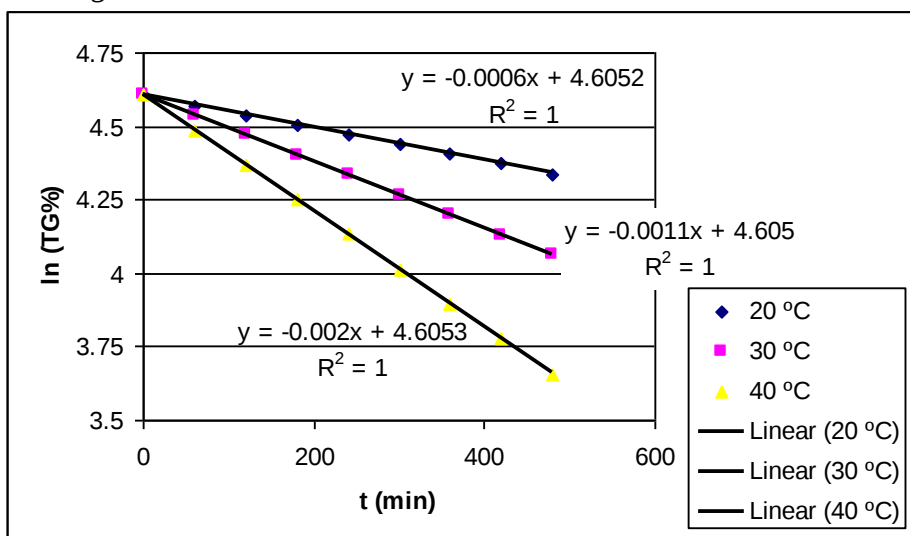
Dus 17,5 mmol vrije vetzuren zijn afkomstig van $17,5/3 = 5,8 \text{ mmol triglyceriden}$

- 51 De lijnen gaan steeds krommer lopen met oplopende bewaartemperatuur. Vooral na 40 °C wordt de kromming anders. (Later zal blijken dat dit komt doordat voor $T = 20, 30$ en 40 °C de correlatie van een 1^e orde lijn goed is, maar minder voor $T > 40 \text{ °C}$. Hier verloopt de reactie dus niet via 1^e orde kinetiek, maar een 2^e orde kinetiek.)



- 52 1^e orde: $\text{TG} = \text{TG}_0 \times e^{-kt}$. Dus $\ln(\text{TG}) = \ln(\text{TG}_0) - kt$.

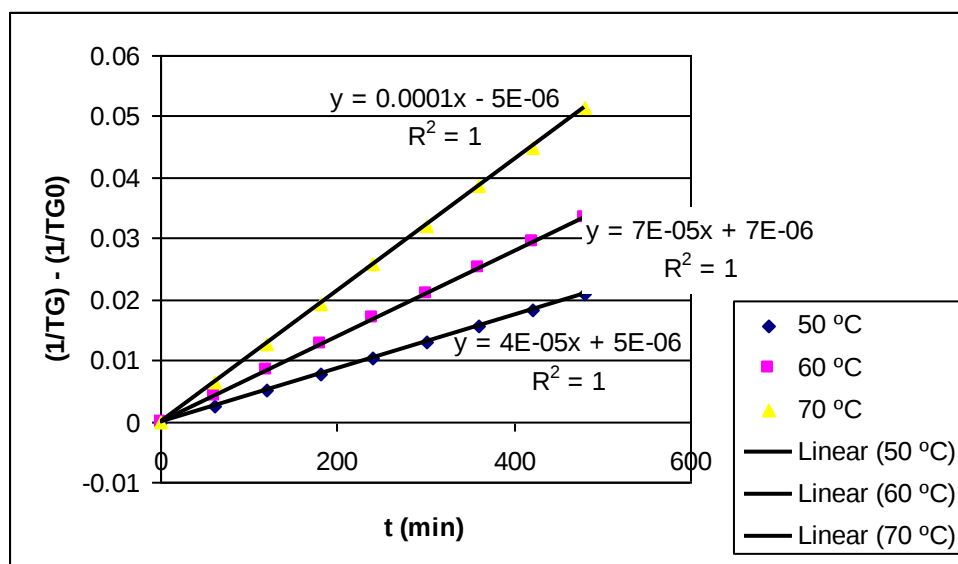
Maak een nieuwe tabel met daarin de $\ln$ van de TG-waarden uit tabel 1. Maak hiervan een nieuwe grafiek.



- 53 De reactieconstante wordt nu gegeven door de helling van de lijn. (Formules staan al in grafiek bij antwoord van de vorige vraag.)

$T (^{\circ}\text{C})$	$k (\text{min}^{-1})$
20	$6 \cdot 10^{-4}$
30	$1 \cdot 10^{-3}$
40	$2 \cdot 10^{-3}$

- 54 Door " $(1/\text{TG}) - (1/\text{TG}_0)$ " uit te zetten tegen "tijd" kan je k makkelijk berekenen (deze is namelijk de helling van de grafiek). Door een formule van de lijnen te bepalen, kan je de k berekenen.



$T (^{\circ}\text{C})$	$k (\text{min}^{-1} \times \text{wt}\%^{-1})$
50	$4 \cdot 10^{-5}$
60	$7 \cdot 10^{-5}$
70	$1 \cdot 10^{-4}$

De eenheid en de grootte van k zijn anders dan bij lage temperaturen. Bij hoge temperaturen is het mechanisme van de reactie anders.

- 55 Bij $T = 20 ^{\circ}\text{C}$ geldt $k = 6 \cdot 10^{-4} (\text{min}^{-1})$ (zie □53). Het molecuulgewicht van een triglyceride met 3 oliezuurgroepen is 884 (g/mol). $Z_{\text{geh}} = 5$, dan 5,8 mmol TG gehydrolyseerd (zie □50). $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 884 \text{ g/mol} = 5,1 \text{ g}$ triglyceriden. Niet gehydrolyseerd is dus $100 - 5,1 = 94,9 \text{ g}$ triglyceriden.

De hydrolyse verloopt volgens 1^e orde kinetiek: $\text{TG} = \text{TG}_0 \times e^{-kt} \Rightarrow -kt = \ln\left(\frac{\text{TG}}{\text{TG}_0}\right) \Rightarrow$

$$t = 87,2 \text{ min}$$

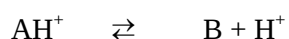
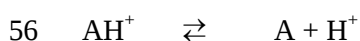
Bij $T = 60 ^{\circ}\text{C}$ geldt $k = 7 \cdot 10^{-5} (\text{min}^{-1} \times \text{wt}\%^{-1})$.

De hydrolyse verloopt volgens een 2^e orde kinetiek: $kt = (1/\text{TG}) - (1/\text{TG}_0)$

Dus t (bij $60 ^{\circ}\text{C}$) = 7,7 min

Het verschil in tijd tussen 20 en $60 ^{\circ}\text{C}$ is dus ongeveer 80 min.

Opgave 14 Bloem bekend kleur



$$K_a' = \frac{[\text{A}][\text{H}^+]}{[\text{AH}^+]}, \text{ dus: } [\text{AH}^+] = \frac{[\text{A}][\text{H}^+]}{K_a'} \text{ en}$$

$$K_h' = \frac{[B][H^+]}{[AH^+]}, \text{ dus: } [AH^+] = \frac{[B][H^+]}{K_h'}$$

$$\frac{[A][H^+]}{K_a'} = \frac{[B][H^+]}{K_h'}$$

$$[A] = \frac{K_a'[B]}{K_h'}$$

$$\text{invullen } A = [A_0] - [AH^+] - [B]: \quad [A_0] - [AH^+] - [B] = \frac{K_a'[B]}{K_h'}$$

$$\text{invullen } [AH^+] = \frac{[B][H^+]}{K_h'}: \quad [A_0] - \frac{[B][H^+]}{K_h'} - [B] = \frac{K_a'[B]}{K_h'}$$

$$\begin{aligned} \text{omrekenen:} \quad & [A_0]K_h' - [B][H^+] - [B]K_h' = K_a'[B] \\ [A_0]K_h' &= [B](K_a' + K_h' + [H^+]) \end{aligned}$$

$$\text{Dus voor } [B], [A] \text{ en } [AH^+] \text{ geldt: } [B] = \frac{[A_0]K_h'}{(K_a' + K_h' + [H^+])}$$

$$[A] = \frac{K_a'[A_0]}{(K_a' + K_h' + [H^+])}$$

$$[AH^+] = \frac{[A_0][H^+]}{(K_a' + K_h' + [H^+])}$$

- 57 Kleur wordt bepaald door $[AH^+]$ (rood) en $[A]$ (blauw / paars). Afhankelijk van hoeveel % van het totaal $[A_0]$ uit $[AH^+]$ en uit $[A]$ bestaat is het anthocyanine rood of blauw. (B is kleurloos.) Als A_0 voor 100% B is, heeft de anthocyanine geen kleur)

$$\%AH^+ = 100 \frac{[AH^+]}{[A_0]} = 100 \frac{[H^+]}{([H^+] + K_h' + K_a')}$$

$$\%A = 100 \frac{[A]}{[A_0]} = 100 \frac{K_a'}{([H^+] + K_h' + K_a')}$$

$$\text{pH 4,0} \quad \%AH^+ = 100 \frac{10^{-4}}{(10^{-4} + 10^{-4.5} + 10^{-2.5})} = 3\%$$

$$\%A = 100 \frac{10^{-4.5}}{(10^{-4} + 10^{-4.5} + 10^{-2.5})} = 1\%$$

$$\%AH^+ = 100 \frac{10^{-3.5}}{(10^{-3.5} + 10^{-4.5} + 10^{-2.5})} = 9\%$$

- 58 pH 3,5

$$\%A = 100 \frac{10^{-4.5}}{(10^{-3.5} + 10^{-4.5} + 10^{-2.5})} = 0.9\%$$

$$59 \quad K_a' = 10^{-5,5} \quad \%AH^+ = 100 \frac{10^{-4}}{(10^{-4} + 10^{-5,5} + 10^{-2,5})} = 3,1\%$$

$$\%A = 100 \frac{10^{-5,5}}{(10^{-4} + 10^{-5,5} + 10^{-2,5})} = 0,1\%$$

$$60 \quad K_h' = 10^{-3,5} \quad \%AH^+ = 100 \frac{10^{-4}}{(10^{-4} + 10^{-4,5} + 10^{-3,5})} = 22,3\%$$

$$\%A = 100 \frac{10^{-4,5}}{(10^{-4} + 10^{-4,5} + 10^{-3,5})} = 7,1\%$$

$$61 \quad \%B = 100 \frac{[B]}{[A_0]} = 100 \frac{K_h'}{([H^+] + K_a' + K_h')}$$

50% kleur, dus 50% geen kleur (50% van A_0 is B):

$$50 = 100 \frac{K_h'}{(10^{-4} + 10^{-4} + K_h')} \quad , \text{ dus } 2 K_h' = 2 \cdot 10^{-4} + K_h'$$

$$K_h' = 2 \cdot 10^{-4} \quad (pK_h' = 3,70)$$

Als $K_h' > [H^+] + K_a'$, dan meer dan 50% ontkleuring.

62 Nauwkeurigheid van 95%, dus 95% van A_0 is gekleurd en 5% is niet gekleurd (=B)

$$\%B = 5 = 100 \frac{K_h'}{(10^{-5} + 10^{-3,5} + K_h')}$$

$$100 K_h' = 5 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-3,5} + 5 K_h'$$

$$95 K_h' = 16,31 \cdot 10^{-4}$$

$$K_h' = 17,17 \cdot 10^{-6}$$

$$pK_h' = 4,77$$