

OPGAVEN THEORIETOETS
NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE
dinsdag 10 juni 1997
8.30 - 12.30 u

benodigde gegevens: $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23}$
 $R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- Deze eindtoets bestaat uit 24 vragen
- De maximum score voor dit werk bedraagt 120 punten
- De eindtoets duurt maximaal 4 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat, grafiekpapier, geodriehoek
- (BINAS niet toegestaan)
- In de kantlijn is vóór elke vraag het aantal punten vermeld dat een juist antwoord op die vraag oplevert



29th International Chemistry Olympiad

29e Olympiade Internationale de la Chimie



FACULTEIT DER SCHEIKUNDE

Opgave 1

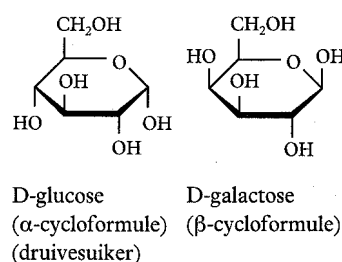
(10 punten)

Een dun laagje goud wordt opgedampt op een vierkant stukje mica met zijden a van 1,000 cm. Het dunne laagje vormt een ideale (1,0,0) oppervlaktestructuur. Zo'n dun laagje goud op mica, en een gouddraad worden ondergedompeld in 10,000 cm³ van een oplossing in water van de elektrolyten CuSO₄ en Na₂SO₄. De concentratie van koper(II) sulfaat is 0,100 mol L⁻¹ en die van natriumsulfaat 0,100 mol L⁻¹. Men legt een constant potentiaalverschil aan tussen deze twee elektroden; het (1,0,0)-goudlaagje is de negatieve pool (kathode) en de gouddraad is de positieve pool. Er groeit een laagje koper aan op de Au(1,0,0)-onderlaag dat bestaat uit 100 lagen koperatomen. Goud heeft een vlakgecentreerde kubusstructuur (fcc) en de roosterconstante bedraagt $4,077 \cdot 10^{-8}$ cm.

- 1 Bereken het aantal goudatomen per cm² van de (1,0,0) oppervlaktestructuur. 4
- 2 Bereken het aantal mol koper in het aangegroeide laagje koper. 3
- 3 Bereken de koper(II)sulfaatconcentratie in de elektrolyt na afzetting van de koperlaag. 3

Opgave 2 (12 punten)

Met verdund zuur hydrolyseert disaccharide **A** tot een mengsel van *D*-glucose en *D*-galactose. Verbinding **A** is een reducerende suiker en wordt door broom geoxideerd tot een zuur **B**. Dit zuur wordt gemethyleerd met dimethylsulfaat in natronloog tot een octa-*O*-gemethyleerde verbinding. Hydrolyse van deze laatste verbinding levert een tetra-*O*-methylgluconzuur **C** en 2,3,4,6-tetra-*O*-methylgalactose **D**.



Verbinding **C** wordt door salpeterzuur geoxideerd tot tetra-*O*-methylgluconzuur.

Verbinding **A** wordt gehydrolyseerd door een α-galactosidase dat uit amandelen verkregen wordt.

- 4 Geef de structuurformules van **A** en **B** (teken daarbij de 6-ringen in een stoelconformatie). 6
- 5 Geef ook de structuurformules van **C** en **D** (in Fischerprojecties). 6

Opgave 3 (12 punten)

Verbinding **A** heeft molecuulformule C₇H₁₂ en bevat een 5-ring. Ozonolyse, gevolgd door reductieve opwerking (Zn/H₂O) levert een dialdehyde **B** met formule C₇H₁₂O₂.

Verbinding **A** reageert ook met een alkalische KMnO₄-oplossing bij 0 °C tot verbinding **C**, C₇H₁₄O₂. **C** is achiraal en reageert gemakkelijk met fosgeen (COCl₂) in pyridine in de molverhouding 1 : 1.

Deze reactie levert een bicycloverbinding **D**, C₈H₁₂O₃. Als men **C** laat reageren met een hete KMnO₄ oplossing in water ontstaat er een dizuur **E**, C₇H₁₂O₄. Chlorering van dizuur **E** levert drie isomeren **F**, **G** en **H**. Alle drie zijn monochloorverbindingen met formule C₇H₁₁O₄Cl. Verbinding **F** is achiraal en verbindingen **G** en **H** zijn enantiomeren.

Reactie van **A** met een peroxyzuur gevolgd door zure hydrolyse geeft **I** en **J**, beide met molecuulformule C₇H₁₄O₂. **I** en **J** zijn enantiomeren en **I** en **J** zijn diastereomeren van **C**.

- 6 Geef de structuurformules van verbindingen **A** - **J**. (stereoisomerie duidelijk aangeven) 12

Opgave 4 (23 punten)

De coördinatie-theorie van Alfred Werner (eind 19^e eeuw) draagt nog steeds veel bij aan ons begrip van de overgangselementen. Om zijn coördinatie-theorie te staven heeft Werner erg veel experimenten uitgevoerd met complexen van Co³⁺ en Cr³⁺.

- 7 Waarom gebruikte hij hiervoor juist deze complexen? 3
- Werner was in staat veel gegevens af te leiden uit het al of niet bestaan van isomeren.
- 8 Geef de structuurformules van de isomeren van de verbindingen hieronder. 6
- 9 Benoem deze isomeren en bespreek om welke gevallen van isomerie het gaat. 6

Opgave 6 (9 punten)

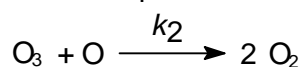
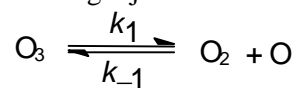
De ontleding van ozon (O_3) in de gasfase in aanwezigheid van zuurstof (O_2) bij $80\text{ }^\circ\text{C}$ vertoont een ingewikkeld kinetisch gedrag dat afhankelijk is van de relatieve concentraties of drukken van O_2 en O_3 . Als $[O_2] \gg [O_3]$ heeft de snelheidsvergelijking de vorm:

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_{\text{exp}}[O_3]^2[O_2]^{-1}$$

Maar als $[O_2] \ll [O_3]$ ontleedt ozon volgens:

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k'_{\text{exp}}[O_3]$$

Een mogelijk mechanisme voor deze reactie is:



Men neemt aan dat de tweede stap veel langzamer verloopt dan de eerste (evenwichts)stap.

- 13 Leid de snelheidsvergelijking voor de ontleding van O_3 af op grond van dit mechanisme. Gebruik hierbij de steady state benadering (stationaire toestand) van $[O]$. 6
- 14 Laat zien dat dit model in overeenstemming is met het waargenomen kinetische gedrag, zowel voor grote, als voor kleine waarden van $[O_2]/[O_3]$ en druk k_{exp} en k'_{exp} uit in k_1 , k_{-1} en k_2 van het mogelijke mechanisme. 3

Opgave 7 (24 punten)

Benzeen is een aromatisch ringsysteem. Het voldoet namelijk aan de regel van Hückel dat het een gesloten, cyclisch, vlak systeem is met $(4n + 2; n = 0, 1, 2, 3, \dots)$ π -elektronen. Chlorofyl is ook aromatisch.

Er is echter onenigheid over het aantal elektronen in dit π -systeem. Men is het er niet over eens of dit aantal 18 of 22 is; beide aantallen staan borg voor een aromatisch systeem.

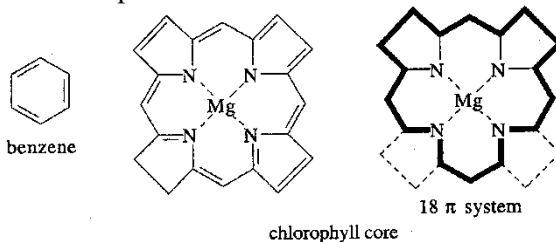
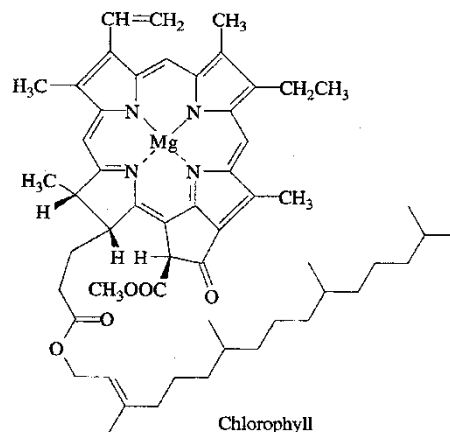
Benzeen en het middengedeelte van chlorofyl zijn vlakke systemen die een ronde ringstructuur benaderen: een zeshoek voor benzeen en een 12-hoek voor chlorofyl. Elk sp^2 -gehybridiseerd koolstof en twee van de stikstofatomen leveren een π -elektron aan de ring in deze systemen. In benzeen zijn er zo 6 π -elektronen en in chlorofyl 18 (of 22). Neem in deze vraag aan dat er 18 (aromatische) π -elektronen in chlorofyl zijn, waarbij de aza-stikstofatomen wel betrokken zijn, maar de pyrroolachtige stikstofatomen van het middengedeelte niet. Sigma (σ)-elektronen liggen in het vlak van het molecuul en de π -elektronen staan daar loodrecht op.

De energie van de molecuulorbitalen (M.O.'s) van een elektron dat opgesloten zit in een ring met straal r wordt gegeven door:

$$E_n = \frac{\hbar^2 l^2}{2mr^2} \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (h = \text{constante van Planck; } 1 \cdot 10^{-34} \text{ Js),}$$

m is de massa van het elektron en l is het hoekmoment-kwantumgetal van het elektron (analoog aan m_l in een atoom).



- De C-C bindingsafstand is in eerste benadering $1,50 \cdot 10^{-8}$ cm.
- 15 Waarom levert magnesium geen π -valentie-elektronen aan de chlorofylring? 2
- 16 Hoe groot is de straal r_b van de benzeenring en r_c van de chlorofylring. 4
- 17 Druk de energie van de hoogst bezette molecuulorbitaal (HOMO) van beide ringen uit in \hbar , m en r_b . Doe hetzelfde voor de laagst onbezette molecuulorbitaal (LUMO). 6
- 18 Stel een uitdrukking op voor de laagste, d.w.z. de eerste absorptieband van beide ringen. 4
- Experimenteel vindt men absorpties bij 300 nm voor benzeen en 600 nm voor chlorofyl.
- 19 Stel een verbetering van het ringmodel voor zodat de theoretische en experimentele gegevens beter met elkaar in overeenstemming zijn. 4
- 20 Leg met behulp van de totale spin van het π -systeem uit of chlorofyl diamagnetisch of paramagnetisch is. 4

■ Opgave 8 (12 punten)

Ligand R vormt met Co(II) een complex. Dit complex wordt spectrofotometrisch onderzocht. Bij de metingen wordt een groen filter (550 nm) gebruikt. Bij deze golflengte ligt het absorptiemaximum van dit complex.

Aan 1,00 L van een oplossing die $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol Co^{2+} bevat, voegt men in stapjes kleine hoeveelheden vast R toe. Het volume verandert door deze toevoeging niet. Na elke toevoeging wacht men tot het evenwicht van de complexvorming zich heeft ingesteld en meet men de extinctie.

In de tabel staan de verkregen gegevens (cuvet = 1 cm)

$[\text{R}]_0$	$\text{mol L}^{-1} \times 10^{-5}$	extinctie E
1,50		0,106
3,25		0,227
4,75		0,335
6,00		0,410
6,50		0,435
7,00		0,460
7,50		0,475
8,00		0,485
8,50		0,495
9,00		0,505
9,50		0,515
10,0		0,520
11,5		0,529
12,5		0,531
16,5		0,529
20,0		0,530

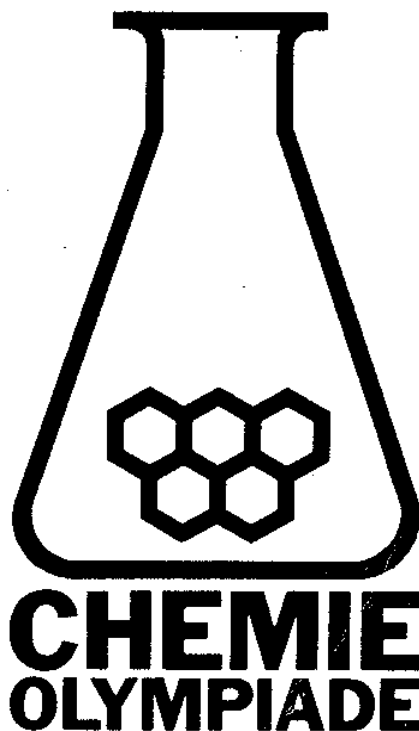
- 21 Zet op bijgaand grafiekpapier de meetgegevens uit in een grafiek. Trek in deze grafiek de raaklijnen aan linker- en rechterdeel. Trek door het snijpunt van deze raaklijnen een hulplijn evenwijdig aan de E -as. 3
- 22 Geef de evenwichtsreactie van de vorming van het complex uit Co^{2+} en R. Bepaal hiertoe eerst de ligand/kation-verhouding in het complex met behulp van de getekende hulplijn. 3

De getekende raaklijnen geven het geïdealiseerde extinctieverloop in het geval de complexvormingsconstante K_v oneindig groot is. Het gemeten extinctieverloop geldt voor de werkelijke waarde van K_v .

- 23 Leg uit hoe je met behulp van de getekende hulplijn de verhouding $\frac{[\text{complex}]}{[\text{Co}^{2+}]}$ kunt bepalen en bepaal deze verhouding in drie cijfers significant. 3

- 24 Bereken de waarde van de vormingsconstante K_v van het complex. Als je in de vorige vraag de verhouding niet berekend hebt kun je deze gelijk stellen aan 9,00.

3



ANTWOORDEN THEORIETOETS
NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE
dinsdag 10 juni 1997
8.30 - 12.30 u

- Deze eindtoets bestaat uit 24 vragen
 - De maximum score voor dit werk bedraagt 120 punten
 - Bij de correctie van het werk moet van bijgaand antwoordmodel worden gebruik gemaakt.
- Daarnaast dienen de algemene regels, zoals die bij correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt, te worden aangehouden.



29th International Chemistry Olympiad

29e Olympiade Internationale de la Chimie



FACULTEIT DER SCHEIKUNDE

□1 maximaal 4 punten

Het oppervlak van de Au(1,0,0) oppervlakte-eenheid =

$$A_u = a_{Au}^2 = (4,077 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 = 1,662 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$$

Er zijn twee Au atomen per oppervlakte-eenheidcel; de hoekatomen horen bij vier eenheidscellen. $\frac{1}{4}$ van elk hoekatoom hoort bij de (1,0,0) oppervlakte-eenheidscel en het atoom in het midden van de cel telt volledig mee.

$$n_u = 4 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 2$$

Het aantal Au atomen (de oppervlakteconcentratie van de atomen) op $1,000 \text{ cm}^2$ van het Au(1,0,0) oppervlak is gelijk aan:

$$\sigma_{Au(1,0,0)} = \frac{n_u}{A_u} = \frac{2}{1,662 \cdot 10^{-15}} = 1,203 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

□2 maximaal 3 punten

In het geval van epitaxiale afzetting (groei) gedraagt het Au(1,0,0) substraat zich als mal en de koperlaag heeft dezelfde structuur als het substraat. Het aantal koperatomen in een monolaag is dus gelijk aan $1,203 \cdot 10^{15}$ en het aantal Cu atomen in de epitaxiale koperafzetting:

$$N_{Cu} = 100 \cdot 1,203 \cdot 10^{15} = 1,203 \cdot 10^{17}$$

Het aantal mol koper in de epitaxiale laag is:

$$n_{Cu} = \frac{N_{Cu}}{N_A} = \frac{1,203 \cdot 10^{17}}{6,02214 \cdot 10^{23}} = 1,999 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

□3 maximaal 3 punten

Het aantal mol CuSO_4 in de elektrolyt na afzetting is gelijk aan het beginaantal minus het aantal mol koper dat zich afgezet heeft op het Au(1,0,0)substraat:

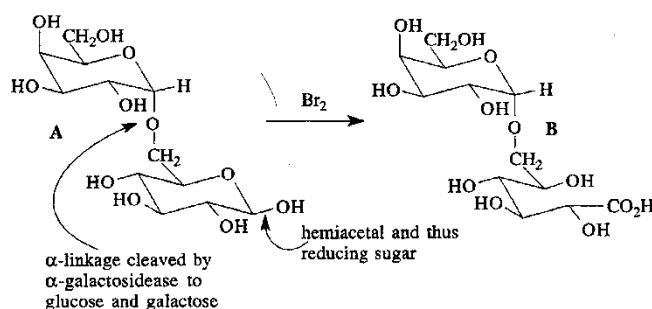
$$n_{Cu} = 1,000 \cdot 10^{-4} \cdot 10,000 \cdot 10^{-3} - 1,999 \cdot 10^{-7} = 8,001 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

De concentratie CuSO_4 in de elektrolyt na afzetting van de epitaxiale koperlaag is:

$$c_{CuSO_4} = \frac{8,001 \cdot 10^{-7}}{10,000 \cdot 10^{-3}} = 0,0800 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$$

Opgave 9

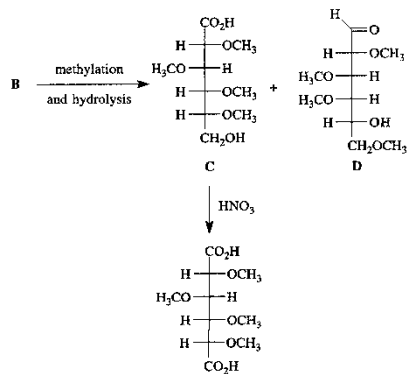
□4 maximaal 6 punten



zie ook vraag 5.

- reducerende suiker \Rightarrow halfacetaal
- methylering \Rightarrow 8 vrije OH-groepen
- gluconzuur \Rightarrow glucose hemiacetaal
- α -galactosidase \Rightarrow α -aldehydische binding
- per juiste structuur 3 punten

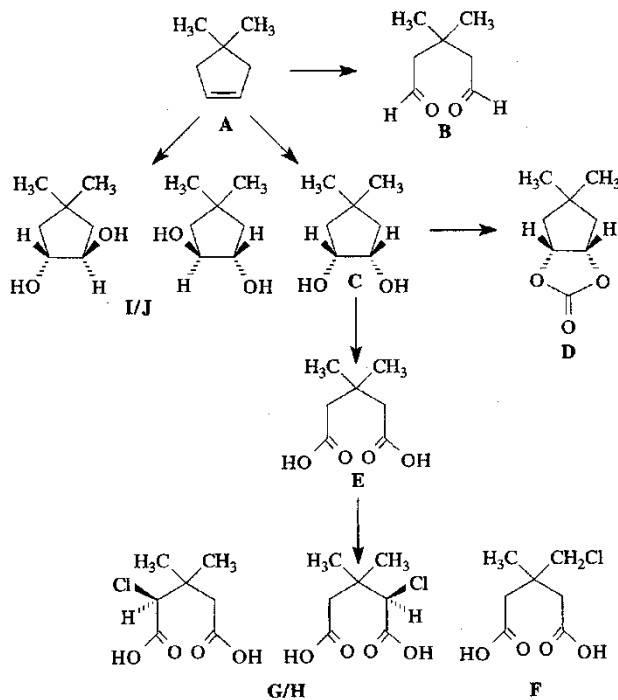
□5 maximaal 6 punten



- per juiste structuurformule: 3 punten

Opgave 10

□6 maximaal 12 punten



- dialdehyde \Rightarrow A heeft dubbele binding in ring \Rightarrow 2 C in tak(ken) \Rightarrow dimethyl/ethyl
- $\text{MnO}_4^-/\text{OH}^-$: cycloalkeen \Rightarrow *cis*-diol
- COCl_2 : *cis*-diol \Rightarrow substitutieproduct
- KMnO_4 /warmte: diolring breekt open \Rightarrow dizuur
- Cl_2 : dizuur \rightarrow 3 monochloorisomeren \Rightarrow 2

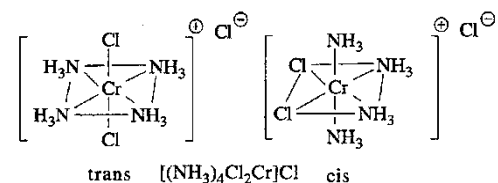
Opgave 11

□7 maximaal 3 punten

Cr^{3+} en Co^{3+} horen bij een klasse ionen die we nu 'substitutie-inert' noemen. Het evenwicht tussen de oorspronkelijk aan het metaal aangehechte liganden en de grote overmaat oplosmiddel/water stelt zich in tegenstelling tot bij de meeste overgangsmetaalionen heel langzaam in. Dit maakt synthese, isolatie, herkristallisatie etc. mogelijk zonder verlies van liganden ten gevolge van substitutie met water en zonder snelle evenwichtinstelling tussen isomeren.

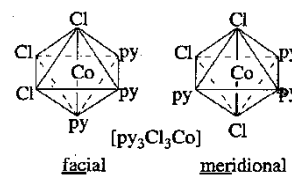
□8 maximaal 6 punten

$[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Cr}]\text{Cl}$. Deze verbinding heeft een eenwaardig positief kation waarin een Cr^{3+} omringd wordt door twee Cl en vier NH_3 moleculen op de hoekpunten van een octaëder. Er zijn twee



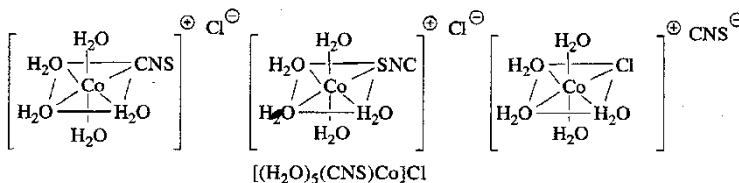
mogelijke plaatsingen van de Cl liganden, ofwel op naast elkaar gelegen hoekpunten of op tegenover elkaar gelegen hoekpunten. (Deze staan bekend als de *cis*- en *trans*-isomeren respectievelijk.)

$[\text{py}_3\text{Cl}_3\text{Co}]$. Dit neutrale Co^{3+} complex is ook octaëdrisch. Er zijn twee mogelijkheden om het drietal gelijke liganden te rangschikken. (Men verkrijgt het *facial*-isomeer als de drie gelijke liganden de hoekpunten van een gelijkzijdige driehoek vormen. Het *meridional* isomeer verkrijgt men door de drie liganden op drie hoekpunten van het equatorvlak van de octaëder te plaatsen.)



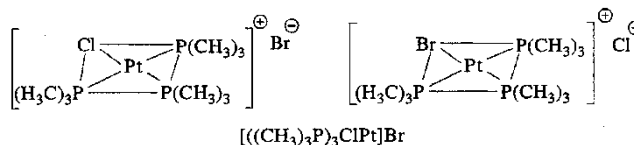
$[(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CNS})\text{Co}]\text{Cl}$. Er is

maar een geometrische rangschikking van de vijf water- en het ene CNS-ligand. CNS kan echter via C en via S aangehecht worden. (De ontstane isomeren noemt men bindingsisomeren.)



Een ander mogelijk isomeer van deze verbinding kan ontstaan door uitwisseling van het coördinerend CNS met het vrije Cl.

$[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{ClPt}]\text{Br}$. Het complexe ion bestaat uit Pt^{2+} dat gecoördineerd is met drie neutrale fosfines en een eenwaardig negatief Cl op de hoekpunten van een vierkant. Er is uitwisseling mogelijk tussen Cl en Br.



□9 maximaal 6 punten

$[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Cr}]\text{Cl}$. Men noemt deze vorm van isomerie geometrische isomerie. De verbindingen zijn: *trans*-tetraamminedichlorochroom(III)chloride en *cis*-tetraamminedichlorochroom(III)chloride

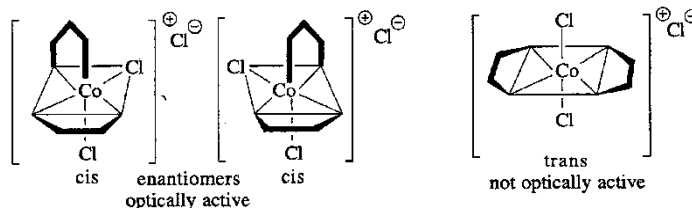
$[\text{py}_3\text{Cl}_3\text{Co}]$. Dit is weer een geval van geometrische isomerie. De verbindingen zijn: *fac*-trichlorotris(pyridine)kobalt(III) en *mer*-trichlorotris(pyridine)kobalt(III)

$[(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CNS})\text{Co}]\text{Cl}$. Deze vormen van isomerie: bindingsisomerie en ionisatie-isomerie. De verbindingen zijn: pentaquathiocyanato-C-kobalt(II)chloride, pentaquathiocyanato-S-kobalt(II)chloride, pentaquachlorokobalt(II)thiocyanaat

$[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{ClPt}]\text{Br}$ ionisatie-isomerie. De verbindingen zijn: chlorotris(trimethylfosfine)platina(II)bromide en bromotris(trimethylfosfine)platina(II)chloride

□10 maximaal 4 punten

Notie dat verbindingen die de eigenschap bezitten dat ze niet samenvallen met hun spiegelbeeld (we noemen deze eigenschap chiraliteit) het polarisatievlak van vlak-gepolariseerd licht roteren. (Werner begon aan de synthese van een coördinatieverbinding met deze eigenschap. Onder aanname dat Co^{3+} complexen een octaëdrische geometrie hebben, leidde hij af dat $[\text{en}_2\text{Cl}_2\text{Co}]\text{Cl}$ twee niet dekkende structuren kon bezitten die elkaars spiegelbeeld waren. Dit bleek inderdaad het geval en hiermee was de stijfheid van het complex en de octaëdervorm bevestigd.)



□11 maximaal 4 punten

De nieuwe theorie was die van de ionaire geleiding. De nieuwe theorie maakte het mogelijk uit geleidbaarheidsmetingen het aantal ionen van een ionaire verbinding te bepalen. De reeks verbindingen $[(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_3\text{Cr}]$ ($x = 3$ tot 6) zijn:

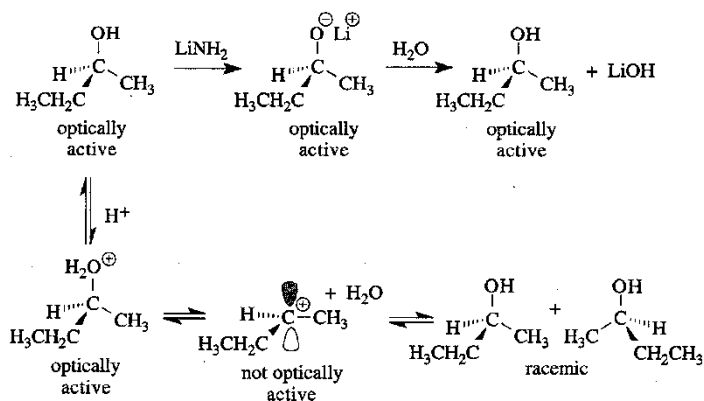
$[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{Cr}]$ (neutraal); $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Cr}]\text{Cl}$ (2 ionen); $[(\text{NH}_3)_5\text{ClCr}]\text{Cl}_2$ (3 ionen); $[(\text{NH}_3)_6\text{Cr}]\text{Cl}_3$ (4 ionen). Uit het aantal ionen kan men concluderen dat het aantal liganden dat coördineert met Cr^{3+} in de hele reeks verbindingen 6 blijft.

Opgave 12

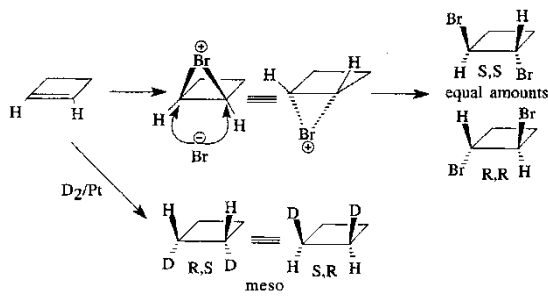
□12 maximaal 18 punten

3 a) Beide reacties zijn $\text{S}_{\text{N}}2$ substituties op een primair C-atoom. De $\text{S}_{\text{N}}2$ reactie wordt hoofdzakelijk beheerst door sterische interacties. 1-broom-2-methylbutaan is op de β -positie vertakt. Dit verhindert nucleofiele aanval van het thioalaat. 1-broombutaan is betrekkelijk ontvankelijk voor substitutie en reageert dus sneller.

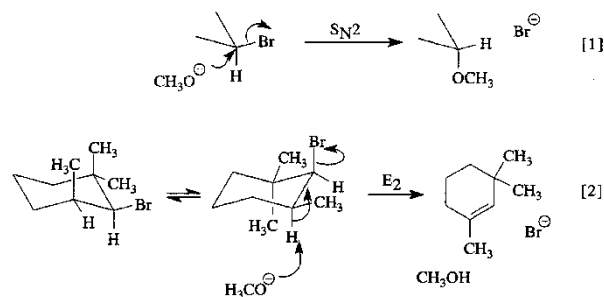
3 b) De eerste reactie is een deprotonering/protonering en heeft alleen invloed op de O-H binding en dus niet op de configuratie van het chirale centrum. Er is dus geen verlies van optische activiteit. De tweede reactie vindt plaats bij de C-O binding van het chirale centrum. Er ontstaat daar een carbokation met zijn vlakke structuur. Additie van water aan dit carbokation gaat via beide zijden even snel. Dit levert een racemisch mengsel op van de weer teruggevormde alcohol. Er treedt dus verlies van optische activiteit op.



3 c) Additie van broom verloopt via een antimechanisme tot een *trans*-product. Het bromoniumion kan met gelijke kansen gevormd worden via boven- en ondervlak van cyclobuteen. Dit levert hetzelfde ion. Bromide opent het bromoniumion aan een van beide einden van de oorspronkelijke dubbele binding. Dit levert een equimolair mengsel van (*R,R*)- en (*S,S*)-producten, een racemaat (optisch inactief).



Figuur 1



Figuur 2

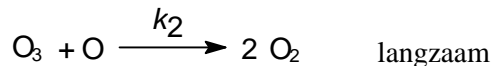
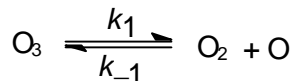
Zie Figuur 1.

- 3 d) Een hoge concentratie van het nucleofiel (HO^-) bevoordeelt de $\text{S}_{\text{N}}2$ reactie. Hierdoor vindt 100% inversie van configuratie plaats op het gesubstitueerde centrum.
- 3 e) Een lage concentratie van het nucleofiel (HO^-) bevoordeelt de $\text{S}_{\text{N}}1$ reactie. Deze verloopt via een carbokation. Dit vlakke intermediair kan door oplosmiddel of nucleofiel van beide zijden aangevallen worden. Hierdoor treedt racemisatie op. Onder een gegeven reeks omstandigheden is de snelheid van een $\text{S}_{\text{N}}1$ reactie recht evenredig met de concentratie van het halogeenaalkaan. Een tweemaal zo grote concentratie van dit halogeenaalkaan levert een tweemaal zo grote snelheid en een tweemaal zo grote $[\text{OH}^-]$ heeft geen enkel effect.
- 3 f) Reactie [1] is een $\text{S}_{\text{N}}2$ reactie waarin het nucleofiel CH_3O^- bromide vervangt met inversie van configuratie. Eliminatie is niet mogelijk omdat het broomatoom en het enige buur H-atoom niet in een anti-conformatie kunnen komen (ze kunnen niet allebei axiaal zitten). Reactie [2] is een E_2 eliminatie.

Deze treedt gemakkelijk op omdat een omklappen van de getoonde conformeer een anti-conformatie levert voor waterstof en broom. Zie Figuur 2.

Opgave 13

- 13 maximaal 6 punten



$$\frac{-d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] + k_2[\text{O}_3][\text{O}]$$

De steady state benadering levert: $\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] - k_2[\text{O}_3][\text{O}]$

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \quad \text{en substitutie hiervan in vergelijking hierboven geeft:}$$

$$\frac{-d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - \frac{k_1[\text{O}_3]k_{-1}[\text{O}_2]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} + \frac{k_1[\text{O}_3]k_2[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \quad \text{hetgeen vereenvoudigt tot:}$$

$$\frac{-d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3] \left(\frac{2k_2[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \right) = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

- 14 maximaal 3 punten

$$\text{Indien } k_{-1}[\text{O}_2] \gg k_2[\text{O}_3] \text{ dan: } \frac{-d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2]} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}}{k_{-1}} = k_{\text{exp}}[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$$

$$\text{Indien } k_{-1}[\text{O}_2] \ll k_2[\text{O}_3] \text{ dan: } \frac{-d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_2[\text{O}_3]} = 2k_1[\text{O}_3] = k_{\text{exp}}[\text{O}_3]$$

$$\text{dus } k_{\text{exp}} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} \text{ en } k'_{\text{exp}} = 2k_1$$

Opgave 14

- 15 maximaal 2 punten

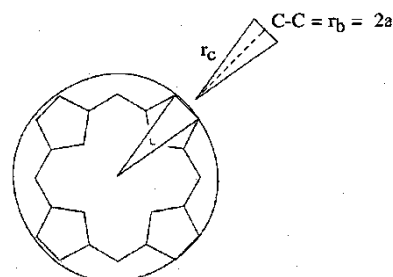
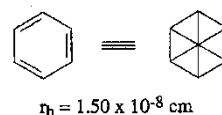
Mg heeft de configuratie $[\text{Ne}](3s^2)$ en heeft geen p-orbitalen in zijn valentieschil. Mg heeft alleen σ -elektronen beschikbaar en kan dus niet betrokken zijn bij de π -binding.

- 16 maximaal 4 punten

De zeshoek van benzeen kan men opgebouwd denken uit 6 gelijkzijdige driehoeken. De straal van de ring is dus gelijk aan de lengte van een driehoekszijde.

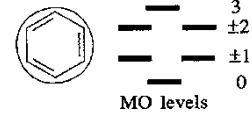
De chlorofylkern kan benaderd worden door een regelmatige twaalfhoek. De ring kan men dus opgebouwd denken uit 12 gelijkbenige driehoeken met een binnenhoek in het centrum van $360^\circ/12 = 30^\circ$ en een basis gelijk aan een C-C bindingslengte ($= 1,50 \cdot 10^{-8}$ cm). Verdeel de gelijkbenige driehoeken in twee rechthoekige driehoeken:

$$\sin(30^\circ/2) = \frac{a}{r_c} \therefore r_c = \frac{\frac{1}{2}r_b}{\sin(15^\circ)} = \frac{\frac{1}{2}r_b}{0,259} = 1,93r_b = 2,90 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$



□17 maximaal 6 punten

Elk atoomorbitaal levert een molecuulorbitaal. De 6 koolstofatomen in benzeen leveren elk een elektron aan het π -systeem met 6 molecuulorbitalen. Zo vormen de 18 atoomcentra van een chlorofylkern 18 molecuulorbitalen. Om een ruwe benadering te krijgen van de onderlinge ligging van deze orbitalen in een energiediagram voldoet het volgende werkschema. Omcirkel de stamverbinding die gevormd wordt door de atomen die een bijdrage leveren aan het π -systeem, zodat een hoekpunt helemaal onderin de cirkel ligt. Elk hoekpunt van het systeem valt dan samen met het energieniveau van een molecuulorbitaal. Enkele daarvan liggen op hetzelfde niveau (zijn dus ontaard). Zo vinden we voor benzeen 6 orbitalen met twee ontaarde paren. De laagste drie zijn bindend en de hoogste drie antibindend. De π -elektronen worden volgens de regel van Hund in de orbitalen geplaatst. Dit levert de grondtoestand van de elektronenconfiguratie van het molecuul. Een zelfde benadering levert voor de chlorofylkern negen bindende orbitalen (een laagste niveau en vier ontaarde paren) en negen antibindende orbitalen (vier ontaarde paren en een hoogste niveau). De zes elektronen van benzeen worden geplaatst in de laagste drie M.O.'s en HOMO heeft dus $l = \pm 1$. De 18 elektronen van chlorofyl bezetten alle orbitalen tot en met $l = \pm 4$.



$$\text{Benzeen HOMO } l = \pm 1: E_1 = \frac{\hbar^2}{2mr_b^2}$$

$$\text{Chlorofyl HOMO } l = \pm 4: E_4 = \frac{\hbar^2 4^2}{2mr_c^2} = \frac{16\hbar^2}{2m(1,93r_b)^2} = \frac{2,15\hbar^2}{mr_b^2}$$

$$\text{Benzeen LUMO } l = \pm 2: E_2 = \frac{\hbar^2 2^2}{2mr_b^2} = \frac{4\hbar^2}{2mr_b^2}$$

$$\text{Chlorofyl LUMO } l = \pm 5: E_5 = \frac{\hbar^2 5^2}{2mr_c^2} = \frac{25\hbar^2}{2m(1,93r_b)^2} = \frac{3,36\hbar^2}{mr_b^2}$$

□18 maximaal 4 punten

$$\text{Benzeen: } \Delta E_{\text{abs}} = E_2 - E_1 = \frac{4\hbar^2}{2mr_b^2} - \frac{\hbar^2}{2mr_b^2} = \frac{3\hbar^2}{2mr_b^2} = \frac{1,50\hbar^2}{mr_b^2}$$

$$\text{Chlorofyl: } \Delta E_{\text{abs}} = E_5 - E_4 = \frac{(3,36 - 2,15)\hbar^2}{mr_b^2} = \frac{1,21\hbar^2}{mr_b^2}$$

$$\frac{\Delta E_{\text{abs}}(\text{benzeen})}{\Delta E_{\text{abs}}(\text{chlorofyl})} = \frac{1,50}{1,21} = 1,24; \left(\frac{12}{9} = 1,33\right)$$

□19 maximaal 4 punten

In chlorofyl is het C-C-C pad in feite langer dan de directe C-C afstand zoals boven bepaald. De effectieve afstand is ongeveer $\sqrt{2} \cdot r_c$.

Een betere benadering van de omtrek van het dodecagon = 8x C-C-C + 4 C-C = $8\sqrt{2}r_b + 4r_b = 15,3r_b \Rightarrow$

betere benadering dodecagonzijde = $\frac{15,3}{12} = 1,28r_b \Rightarrow r_c = 1,28 \cdot 1,93r_b = 2,47r_b$

$$\Delta E_{\text{abs}}^{\text{chlorofyl}} = E_5 - E_4 = \frac{9\hbar^2}{2m(2,47r_b)^2} = \frac{0,74\hbar^2}{mr_b^2}$$

$$\frac{\Delta E_{\text{abs}}(\text{benzeen})}{\Delta E_{\text{abs}}(\text{chlorofyl})} = \frac{1,5}{0,74} = 2,03 \text{ beter in overeenstemming met de experimentele waarde.}$$

□20 maximaal 4 punten

Uit de regel van Hund volgt dat elektronen ongepaard in orbitalen gaan zitten, totdat paring noodzakelijk is. De $l_{\pm 4}$ orbitaal is ontaard, maar raakt volledig gevuld door het laatste van de 18 elektronen. Het verkregen deeltje heeft dus $S = 0$ en is dus diamagnetisch.

Opgave 15

- 21 maximaal 3 punten
zie grafiek

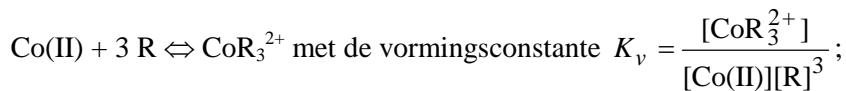
- 22 maximaal 3 punten

De getekende hulplijn snijdt x-as in het punt $7,5 \Rightarrow 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol R} \therefore 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol Co}^{2+}$. Uit de grafiek van de extinctie versus de concentratie van R verkrijgt men een molverhouding van 3,0. Het complex is dus CoR_3^{2+} . De evenwichtsreactie is: $\text{Co(II)} + 3 \text{ R} \Leftrightarrow \text{CoR}_3^{2+}$

- 23 maximaal 3 punten

Het lijnstuk van de getekende hulplijn tussen E_o en E_{\max} wordt door de grafiek gedeeld in twee stukken die zich verhouden als $\frac{[\text{complex}]}{[\text{Co}^{2+}]} = \frac{95,0}{11,0} = 8,64$. E is namelijk evenredig met $[\text{complex}]$.

- 24 maximaal 3 punten

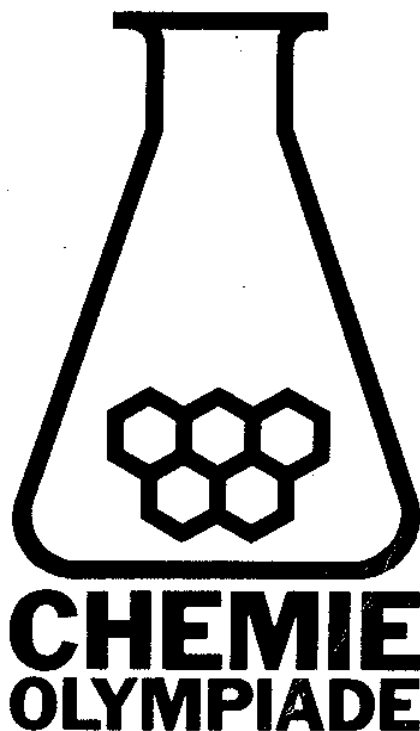


$$[\text{CoR}_3^{2+}] = \frac{95}{106} \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{R}]_{\text{ev}} = [\text{R}]_o - [\text{R}]_{\text{complex}} = (7,50 - 3 \cdot 2,24) \cdot 10^{-5} = 0,78 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_v = \frac{8,64}{(0,78 \cdot 10^{-5})^3} = 1,82 \cdot 10^{16}$$

$$\left(\text{met } \frac{[\text{CoR}_3^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 9,00; K_v = \frac{9,00}{\left(\left(7,5 - 3 \cdot \frac{9}{10} \cdot 2,5\right) \cdot 10^{-5}\right)^3} = 2,13 \cdot 10^{16} \text{ mol L}^{-1}\right)$$



PRACTICUMTOETS
NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE
woensdag 11 juni 1997
13.30 - 17.30 uur

- Deze practicumtoets duurt 4 klokuren
- De maximum score voor dit werk bedraagt 40 punten
- De toets bestaat uit twee onderdelen: een analyse en een synthese.
- Beide onderdelen duren 115 minuten inclusief het invullen van het bijbehorende antwoordblad en het schoonmaken van het glaswerk en de werkomgeving.
- Bij het wisselen van het onderdeel is er een thee/koffiepauze van 10 minuten
- BINAS niet toegestaan
- Veiligheidsbril en labjas verplicht

Werkzaam chloor in bleekwater (handelsoplossing)



29th International Chemistry Olympiad

29e Olympiade Internationale de la Chimie

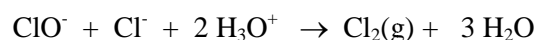


FACULTEIT DER SCHEIKUNDE



Practicum toets analyse

De blekende werking van bleekwater wordt veroorzaakt door de krachtige oxidator hypochloriet. Op het etiket van een fles bleekwater (handelsoplossing) wordt op indirecte wijze aangegeven hoe hoog de concentratie is door de vermelding van de hoeveelheid 'werkzaam chloor' die de oplossing volgens de fabrikant bevat. Dit is de hoeveelheid chloor die vrijkomt bij aanzuren van het bleekmiddel:



Bij dit experiment wordt bepaald of de hoeveelheid 'werkzaam chloor' overeenkomt met de opgave van de fabrikant. Het is de bedoeling dat binnen de opgegeven randvoorwaarden een voorschrift opgesteld wordt.

Uitvoering.

De bepaling wordt uitgevoerd d.m.v. titraties. Het is experimenteel vrij lastig om het vrijkomende chloorgas op te vangen en te wegen. Daarom wordt aan een verdunde oplossing van het bleekwater een overmaat jodide toegevoegd, zodat bij aanzuren geen chloorgas ontstaat maar jood. Dit jood wordt getitreerd met een natriumthiosulfaatoplossing.

De bepaling valt in twee delen uiteen.

- ten eerste moet de molariteit van de te gebruiken thiosulfaatoplossing bepaald worden.
- vervolgens vindt de gehaltesbepaling plaats.

Alle titraties worden in duplo uitgevoerd met een stijfseeloplossing als indicator. Stijfseel geeft met jood een zeer donkerblauwe kleur. De stijfseeloplossing moet echter pas vlak voor het eindpunt van de titratie worden toegevoegd (de oplossing is dan lichtgeel) omdat anders het jood te sterk aan het stijfseel kan gaan binden, waardoor de oplossing na het equivalentie-punt nog blauw gekleurd blijft.

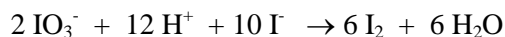
**Let op: bleekwater heeft een sterk corrosieve/oxiderende werking!
Gebruik dus een pipetteerballon.**



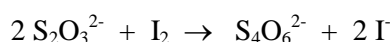
Practicum toets analyse

a) Molariteitsbepaling in duplo van de natriumthiosulfaatoplossing.

De molariteitsbepaling van de ca. $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ thiosulfaatoplossing moet worden uitgevoerd met kaliumjodaat als oertiterstof. Jodaat wordt in zuur milieu met een overmaat jodide kwantitatief omgezet in jood volgens de vergelijking:



Voeg de stoffen pas in het titreervat bij elkaar. Het vrijgekomen jood wordt vervolgens getitreerd met de thiosulfaatoplossing met stijfjel als indicator volgens de vergelijking:



Ga bij het berekenen van een geschikte hoeveelheid af te wegen KIO_3 ($M = 214,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) uit van 100 ml benodigde voorraadoplossing. Geef de berekening.

Bereken hoeveel mmol jodaat voor de titratie in het titreervat aanwezig is.

Reken uit hoeveel ml zuur ($2 \text{ mol l}^{-1} \text{HCl}$) en hoeveel gram KI ($M = 166,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) aan de oplossing moeten worden toegevoegd om een 5-voudige overmaat (5-maal de stoichiometrische hoeveelheid) te verkrijgen.

- Leg uit waarom we deze stoffen in overmaat toevoegen?

b) Gehaltebepaling in duplo van het 'werkzaam chloor' in bleekwater

Bij het aanzuren van een bleekwateroplossing ontstaat chloorgas. Als de proef in de juiste volgorde uitgevoerd wordt komt dit niet vrij maar reageert hypochloriet met toegevoegd jodide volgens:



Voeg de stoffen pas in het titreervat bij elkaar. Het vrijgekomen jood wordt vervolgens getitreerd met de thiosulfaatoplossing met stijfjel als indicator.

Bereken het aantal mmol hypochloriet van de 10-maal verdunde handelsooplossing in het titreervat voordat met titreren begonnen wordt en bereken de hoeveelheid KI en het aantal ml $2 \text{ mol l}^{-1} \text{HCl}$ om een vijfvoudige overmaat in het titratievat te krijgen.

Denk eraan dat de **juiste** volgorde van toevoegen in de zuurkast is:

Eerst de vaste KI + 25 ml demiwater (oplossen).

Dan de bleekwater oplossing.

Als laatste het zuur toevoegen.

De stijfjeloplossing moet echter pas vlak voor het eindpunt van de titratie worden toegevoegd

Voer tevens een blanco bepaling uit.

Vragen en opdrachten.

a) Bepaling van de molariteit van thiosulfaat.

Bereken de molariteit van de thiosulfaatoplossing door de twee gevonden waarden te middelen.

b) Gehaltebepaling bleekwater.

N.B. De te analyseren bleekwateroplossing is een **10 x verdunde** handelsooplossing.

Bereken het gehalte van 'werkzaam chloor' uit het gemiddelde van de twee bepalingen, rekening houdend met de blanco bepaling, in gram per liter. Wordt aan de opgave op het etiket voldaan?

(antwoordblad)



Practicum toets analyse

gehaltebepaling werkzaam chloor in bleekwater

berekening aantal mmol ClO^- in 100 mL handelsoplossing met 4g 'werkzaam chloor' per 100 mL:

aantal mmol ClO^- in titreervat (met 10-maal verdunde oplossing):

aantal g kaliumjodide in titreervat:

aantal mL zuur in titreervat:

berekening 5-voudige overmaat g kaliumjodide en mL zuur:

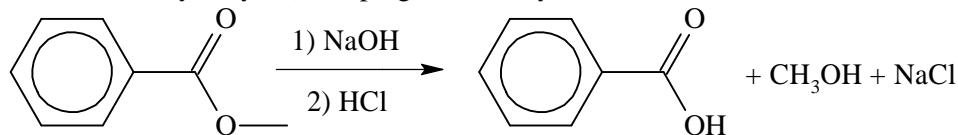
	1 ^e bepaling	2 ^e bepaling	blanco
eindstand buret			
beginstand buret			
verbruik in mL			
	gemiddeld verbruik:	mL	

berekening gehalte 'werkzaam chloor' in de handelsoplossing in $\frac{\text{g}}{\text{L}}$:



Practicumtoets synthese

De alkalische hydrolyse (verzeping) van methylbenzoaat tot benzoëzuur



rel. molecuulmassa 136,15

kookpunt 198-199 °C

dichtheid 1,094 g mL⁻¹

smeltpunt 122-123 °C

In het met septum gesloten buisje vind je ongeveer 100 µL methylbenzoaat

De juiste massa staat op 1 mg nauwkeurig aangegeven.

Voeg 600 µL 3M NaOH-oplossing toe.

VRAAG 1

VRAAG 2

Roer het mengsel met roervlo en magneetroeder in een warm zandbad gedurende tenminste 30 minuten bij de temperatuur waarbij het mengsel bijna kookt.

Koel het mengsel in smeltend ijs.

Extraheer het koude mengsel 2 x met ongeveer 1 ml ethoxyethaan.

VRAAG 3

VRAAG 4

VRAAG 5

Sleep de roervlo m.b.v. een roermagneet uit het reactiebuisje en zuur de waterige laag met 3M HCl-oplossing aan.

Verwijder de vloeistof m.b.v. pasteurpipet en speentje.

Was het ruwe product 2 x met 1 ml ijskoud water.

Kristalliseer het product 1 x om uit een geschikte hoeveelheid water.

VRAAG 6

VRAAG 7

Verwijder de vloeistof en droog de kristallen onder verminderde druk en licht verwarmen.

Breng het droge product over in een vooraf gewogen preparatenflesje en bepaal de massa van het verkregen product.

VRAAG 8



Practicum toets synthese

Antwoordformulier bij de practicumtoets synthese van de NCO 1997

VRAAG 1 Hoeveel mg benzoëzuur kan je theoretisch maximaal krijgen?
Berekening:

VRAAG 2 Hoeveel \times de stoichiometrische hoeveelheid loog gebruik je? (stel de dichtheid 1,0 g/mL)
Berekening:

VRAAG 3 Bij welke temperatuur zal het mengsel beginnen te koken?

VRAAG 4 Heb je tussen aanvang verwarmen en beëindigen koelen iets vermeldenswaardigs
waargenomen? Vermeld het dan hier.

VRAAG 5 Waarvoor zou de extractie met ethoxyethaan dienen?

VRAAG 6 Tot welke pH zou je de oplossing het beste kunnen aanzuren en waarom?

VRAAG 7 Hoeveel mL water heb je gebruikt en waarom noem je die hoeveelheid geschikt?

VRAAG 8 massa flesje (gesloten en van etiket voorzien): ... mg

 massa flesje + product: ... mg

 massa product: ... mg

 Berekening opbrengst: