

Nationale Chemieolympiade 1990, Philips, Eindhoven

Dinsdag 19 juni 1990. Duur: 8.15–12.45 uur

Deel I: Theorie

De eindronde duurt maximaal 4 klokuren

Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS

1. Bij de beoordeling van het schriftelijk werk zal worden gelet op:

- het vermelden van eenheden in de eindantwoorden, waar dat mogelijk is en
- het compleet formuleren van de antwoorden, dus aangeven op welke wijze je tot het antwoord bent gekomen. Derhalve geen te grote gedachtesprongen, maar ook niet een zeer uitvoerige beantwoording.
- het precies beantwoorden van wat gevraagd wordt: niet meer en niet minder.

2. Het werk bestaat uit 6(zes) opgaven. Er kunnen maximaal 100 punten worden gescoord, verdeeld over de opgaven:

Opgave	1	2	3	4	5	6
punten	14	9	24	15	23	15

3. Wij bevelen jullie aan iedere opgave eerst geheel door te lezen, vóór je begint met de beantwoording van de vragen.

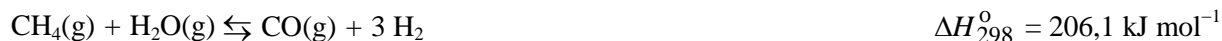
4. De volgorde waarin de opgaven gemaakt kunnen worden is willekeurig, maar maak daarom wel iedere opgave op een apart vel. Dat vereenvoudigt ons werk bij de correctie aanzienlijk. Wij kunnen dan de opgaven onder elkaar verdelen.

VEEL SUCCES, INSPIRATIE EN INVENTIVITEIT !!!!!

Opgave 1

De meest gebruikte waterstofbron is methaan. Het proces waarmee uit methaan waterstof gemaakt wordt heet reforming. De volgende twee reacties treden daarbij op:

reactie 1:



reactie 2:



- 1 Geef de evenwichtsvergelijking van de totaalreactie bij de reforming.

Dit proces vindt plaats bij lage druk (30 bar) en tamelijk hoge temperatuur (600 — 800 °C).

- 2 Leg uit m.b.v. enthalpie- en entropieeffecten, waarom men de reforming onder deze omstandigheden uitvoert.

Voor toepassing in bepaalde syntheses, bijvoorbeeld de ammoniaksynthese, is het van belang dat waterstofgas vrij is van koolstofmonoxide.

Bij de synthese van ammoniak uit stikstof en waterstof wordt ijzer als katalysator gebruikt.

- 3 Leg uit m.b.v. de orbitaaltheorie dat deze katalysator door spootjes koolstofmonoxide in het reactiemengsel vergiftigd kan raken.

Een van bovenvermelde reacties maakt het mogelijk het grootste deel van het koolstofmonoxide dat bij reforming aanwezig blijft te verwijderen.

- 4 Van welk reactieproduct moet men zich dan ontdoen? Doe een suggestie voor een goedkoop mineraal, waarmee dit doel bereikt kan worden.

- De laatste sporen koolstofmonoxide worden verwijderd door methanisering.
- 5 Geef de vergelijking van deze reactie.

■ Opgave 2

- Basen van Schiff zijn verbindingen die ontstaan bij een condensatiereactie van een aromatisch aldehyde en een aromatisch amine. MBBA, 4-butyl-*N*-4-methoxybenzyliden)aniline, $C_4H_9C_6H_4NCH(C_6H_4)OCH_3$ (methoxybenzylideenbutylaniline) is zo'n base van Schiff.
- 6 Geef de structuurformules van het aldehyde en het amine, waaruit MBBA gevormd is.
- MBBA is het hoofdbestanddeel in LCD's (vloeibare kristal weergavepaneel).
- 7 Verklaar aan de hand van de structuurformule (volgens VSER) dat MBBA een vloeibaar kristal kan vormen.
- 8 Leg uit waarom MBBA zich richt in een elektrisch veld.

■ Opgave 3

- De standaardelektrodepotentiaal van het redoxkoppel Au^+/Au , $V_{Au^+/Au}^0 = 1,68$ V; die van het koppel Au^{3+}/Au , $V_{Au^{3+}/Au}^0 = 1,50$ V.
- 9 Leid af, dat voor het redoxkoppel Au^{3+}/Au^+ geldt: $V^0 = 1,41$ V.
- 10 Au^+ is niet stabiel. Bereken de evenwichtsconstante van het evenwicht dat zich instelt in een oplossing met Au^+ ionen.
- 11 Bereken de maximale concentratie van Au^+ , $[Au^+]_{max}$ in een $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} oplossing van Au^{3+} .

In aanwezigheid van een overmaat van het anion X^- vormt Au^+ het complexe ion AuX_2^- (met dissociatieconstante K_1) en Au^{3+} vormt AuX_4^- (met dissociatieconstante K_2).

- 12 Leid af dat geldt: $V_{AuX_2^-/Au}^0 = V_{Au^+/Au}^0 - 0,059pK_1$
- 13 Leid ook af dat geldt: $V_{AuX_4^-/AuX_2^-}^0 = V_{Au^{3+}/Au^+}^0 + \frac{0,059}{2}(pK_1 - pK_2)$

AuX_2^- is stabiel, als in oplossing geen autoredoxreactie mogelijk is. Dan is dus ΔV^0 kleiner dan 0.

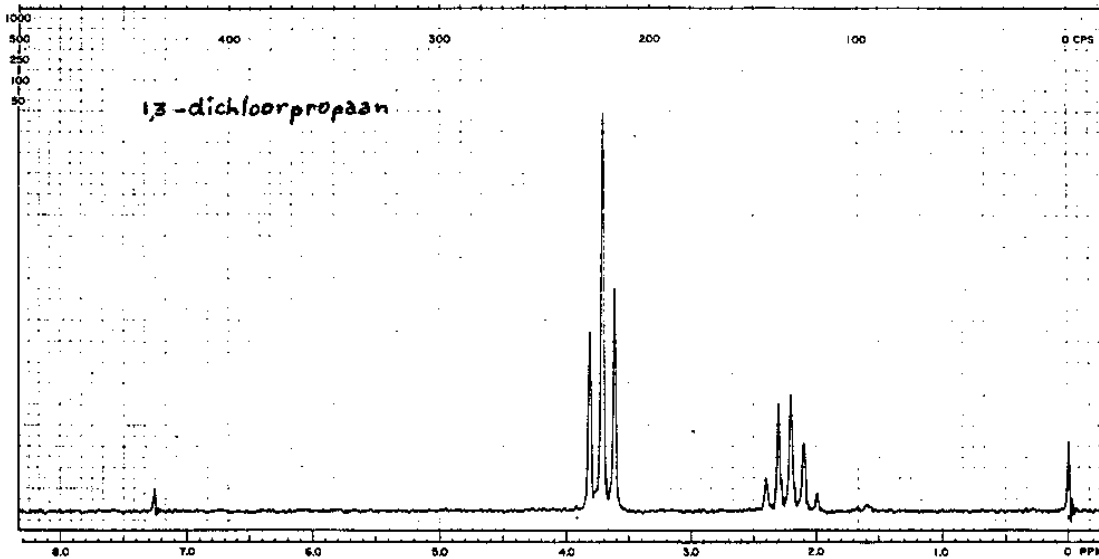
- 14 Leid in het geval AuX_2^- stabiel is een betrekking af tussen K_1 en K_2
- 15 Ga m.b.v. de afgeleide betrekking na of het complexe ion AuX_2^- stabiel is, indien:
- $X^- = Br^-$ ($pK_1 = 12$; $pK_2 = 32$) en
 - $X^- = CN^-$ ($pK_1 = 38$; $pK_2 = 56$).

Goudfolie lost op in een 1 M oplossing van KCN, die verzadigd is aan zuurstof. ($V_{O_2/H_2O}^0 = 1,23$ V; $pK_2(HCN) = 9,4$).

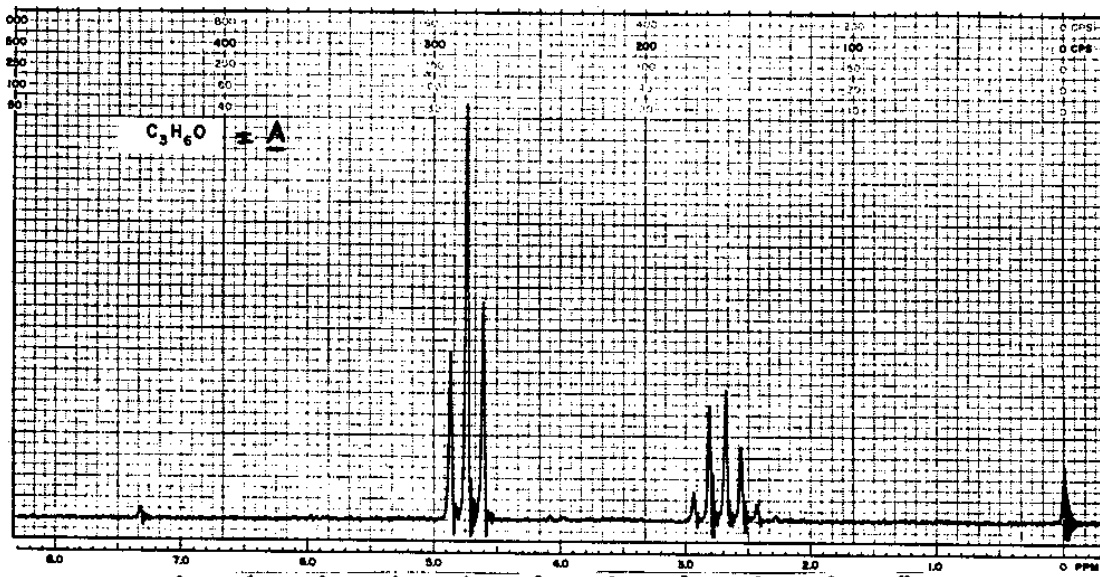
- 16 Toon door een berekening aan, dat goud in deze omstandigheden oplost. Geef ook aan welk complex goudion daarbij ontstaat.

■ Opgave 4

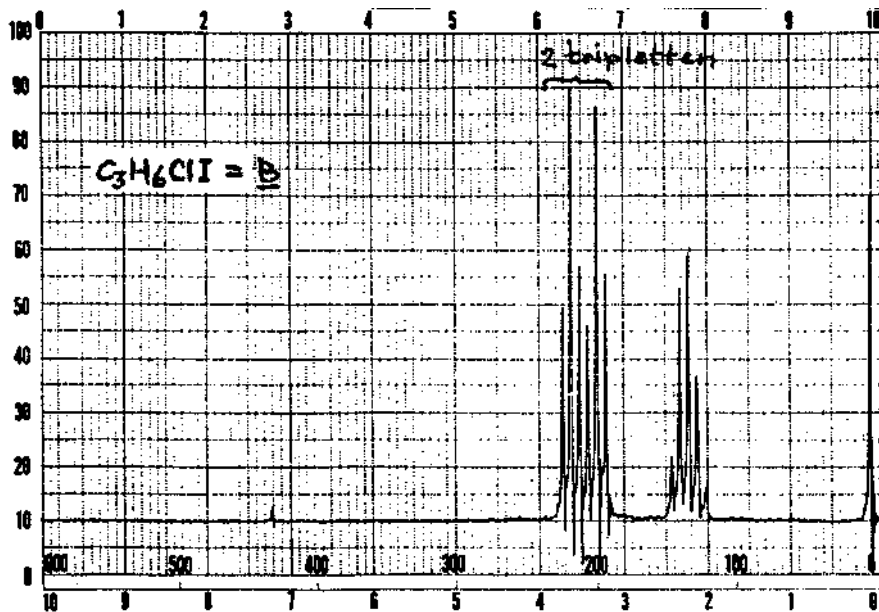
- 17 Interpreteer de volgende spectroscopische waarnemingen en geef de structuurformules van A, B en C. (Bij de NMR-spectra is een toelichting op de opsplitsing van de diverse pieken voldoende!)



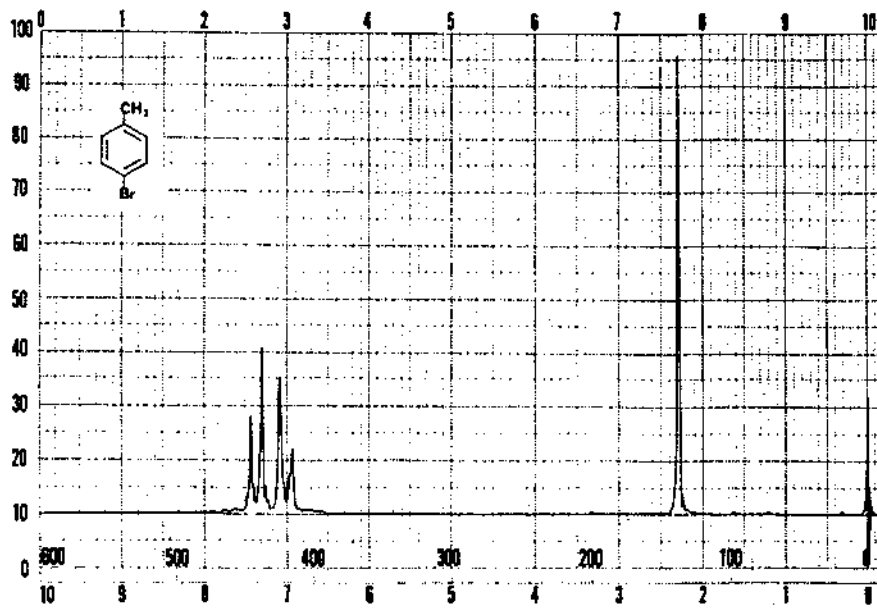
□18



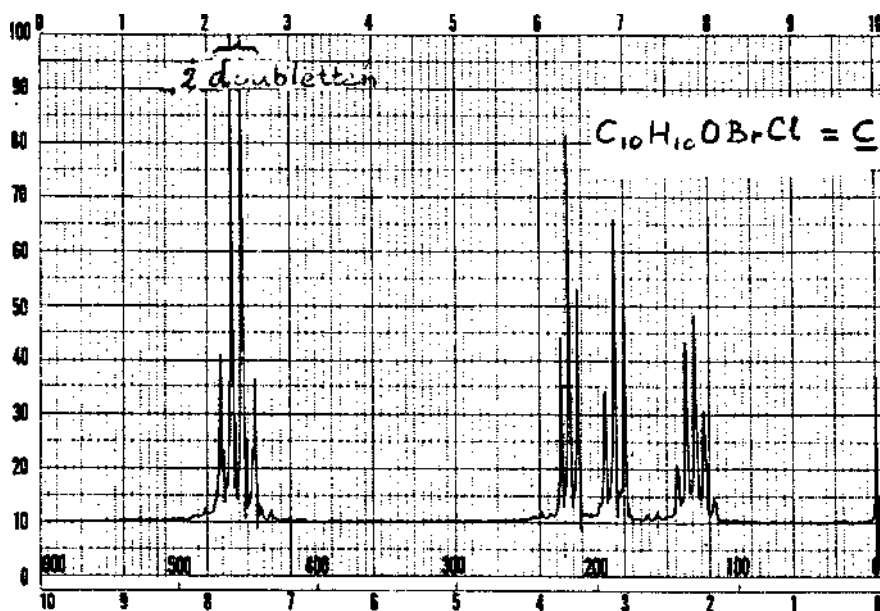
□19



□20



□21



□22

Het IR-spectrum van C heeft een sterke piek bij 1700 cm^{-1} .

Het massaspectrum van C duidt op de aanwezigheid van brokstukken met molaire massa's van 156 , 158 , 184 en 186 g mol^{-1} .

Let op! De natuurlijke isotopensamenstelling van broom is:
 ^{79}Br (50,69 massa%) en ^{81}Br (49,31 massa%); die van chloor is:
 ^{35}Cl (75,77 massa%) en ^{37}Cl (24,23 massa%).

■ Opgave 5

Negatieve ionen en/of moleculen met een niet-bindend elektronenpaar noemt men Lewisbasen. Lewisbasen kunnen een atoombinding aangaan met een metaalion (een Lewiszuur). Daarbij ontstaat een zogenaamd 'complex ion'. De aan het metaalion gebonden deeltjes noemt men liganden. Deze liganden kunnen de potentiële energie van de d-orbitalen van het metaalion beïnvloeden.

□23 Teken de 5 d-orbitalen met de bijbehorende assen (van een rechthoekig assenstelsel).

Alle volgende vragen gaan over een octaëdrisch complex, waarin het Lewiszuur een $3d^6$ -elektronenconfiguratie heeft.

- 24 Leg uit dat de potentiële energie van de 5 d-orbitalen in zo'n complex door de liganden beïnvloed wordt.
- 25 Leg uit dat je aan de hand van de kleur van een complex ion kunt bepalen, hoe groot het verschil in energie (Δ_0) is tussen de d-orbitalen.
- 26 Bereken de stabilisatieenergie t.g.v. het kristalveld voor het Lewiszuur in zo'n complex voor zowel de high spin- als de low spin- toestand.

$$\text{De uitwisselingsenergie, } E_{\text{uitw}} = \frac{n_{\uparrow}(n_{\uparrow}-1) + n_{\downarrow}(n_{\downarrow}-1)}{2} \cdot K$$

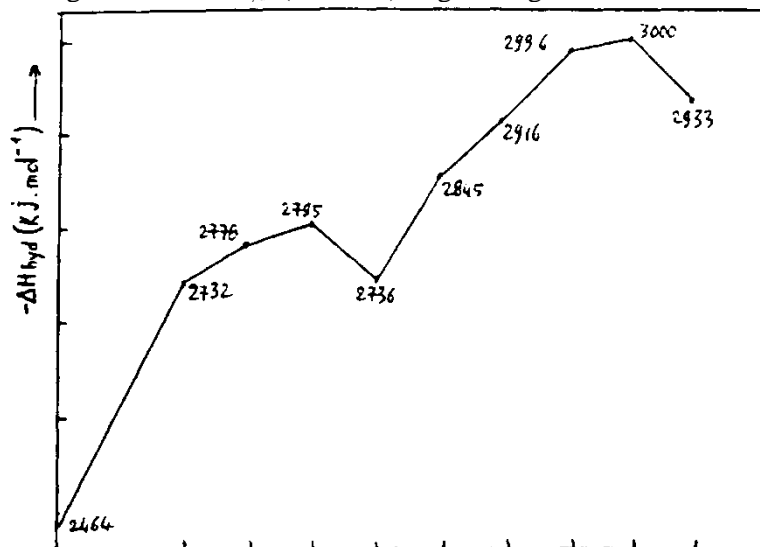
Hierin is n_{\uparrow} het aantal elektronen met spin up, n_{\downarrow} is het aantal elektronen met spin down en K is de uitwisselingsenergie van twee elektronen.

- 27 Druk de totale uitwisselingsenergie, E_{uitw} uit in K , voor zowel de strong field- als de weak field-toestand.
- 28 Zet in een diagram de totale energiewinst (stabilisatieenergie + uitwisselingsenergie) uit als functie van Δ_0 voor zowel de high spin- als de lowspin-toestand. Gebruik de antwoorden van □26 en □27. Neem K als eenheid voor energie. Geef in dit diagram aan bij welke waarde van de high spin toestand in de low spin toestand overgaat.
- 29 Rangschik de liganden, gebonden aan Co^{3+} , naar afnemende sterkte, op grond van onderstaande gegevens. Licht toe.

complex	kleur	absorptie bij λ (nm)
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	geel	430
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}$	rood	500
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	paars	530
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}^{2+}$	oranje	470
<i>cis</i> $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$	violet	560

$\Delta H_{\text{hydr}}^\circ$ = de hydratatie-enthalpie, die vrijkomt bij de reactie: $\text{M}^{2+}(\text{g}) + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$. Hierin is M^{2+} een overgangsmetaalion.

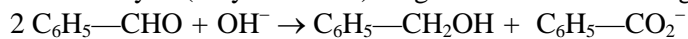
In de grafiek is $-\Delta H_{\text{hydr}}$ (kJ mol^{-1}) uitgezet tegen het atoomnummer:



- 30 Leg uit waarom de curve twee duidelijke inzinkingen vertoont.

Opgave 6

Benzaldehyde (fenylmethanal) reageert in hete natronloog als volgt:

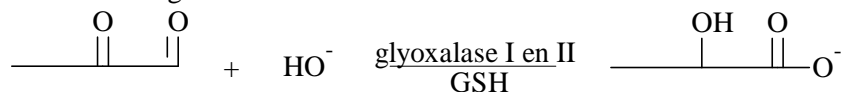



Een dergelijke reactie noemt men een Cannizzaro reactie.

Voor de snelheid van deze reactie geldt: $s = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^2[\text{OH}^-]^2$. Als deze reactie wordt uitgevoerd met gedeutereerd fenylmethanal ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CDO}$) ontstaat er slechts $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{OH}$ en $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$.

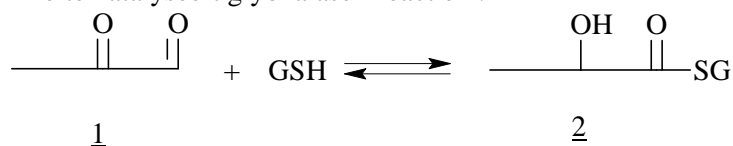
- 31 Geef een reactiemechanisme dat in overeenstemming is met bovenstaande experimentele feiten. Licht je keuze toe.

In zeer veel cellen treedt een reactie op, gekatalyseerd door de enzymen glyoxalase I en glyoxalase II en door glutathion (afgekort tot GSH), waarbij methylglyoxal (1) wordt omgezet in lactaat (3) met de absolute configuratie *S*:

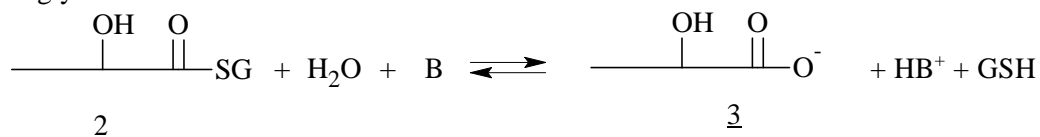


- 32 Teken het (*S*)-lactaation in de Cramnotatie () zó dat de C—CO₂[−] en C—OH bindingen in het vlak van het papier liggen.
- 33 Maak duidelijk dat deze reactie beschouwd kan worden als een intramoleculaire Cannizzaroreactie.

In feite katalyseert glyoxalase I reactie 1:



en glyoxalase II reactie 2:



De eerste stap van reactie 1 is een additie van glutathion aan de aldehydgroep van methylglyoxal, 1.

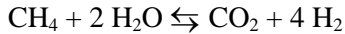
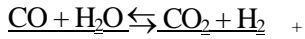
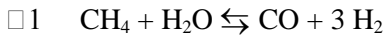
De tweede stap van reactie 1 levert het product 2.

- 34 Stel naar analogie van de Cannizzaroreactie een mechanisme op voor reactie 1.
- 35 Geef het mechanisme van de hydrolyse van 2 m.b.v. natronloog.

EINDE TOETS

UITWERKINGEN NCO90

Opgave 1



□2 Beide reacties zijn evenwichten $\Rightarrow \Delta H$ en ΔS hebben hetzelfde teken \Rightarrow

reactie 1: $\Delta S > 0$; groot positief, want $2 \rightarrow 4$ mol gas

reactie 2: $\Delta S < 0$; klein negatief, want $2 \rightarrow 2$ mol gas

Voor totale reactie geldt: $\Delta H = 206,1 - 41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ en $\Delta S > 0$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}$$

drukverlaging $\Rightarrow \Delta S_{\text{sys}}$ neemt toe

temp. verhoging $-\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}$ minder negatief

$\Delta S_{\text{tot}} (= R \ln K)$ neemt toe \Rightarrow evenwicht verschuift naar rechts \Rightarrow hogere opbrengst aan H_2 .

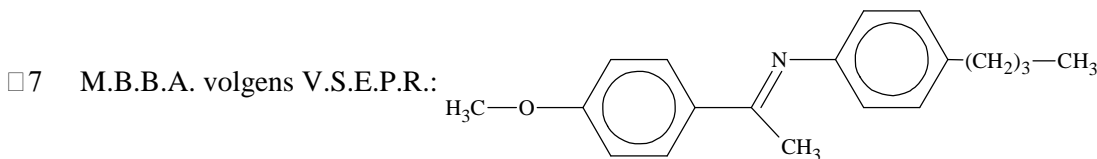
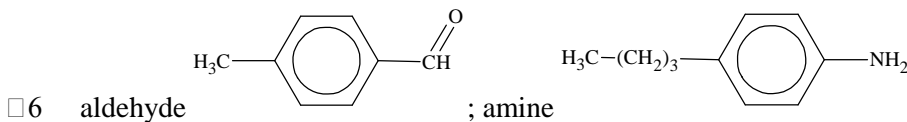
□3 Een lege d-orbitaal van ijzer geeft een σ -overlap met de N.B.M.O. van het C-atoom in CO. Het teveel aan negatieve lading op ijzer kan terugvloeien door π -overlap van gevulde d-orbitaal op ijzer met een π -A.B.M.O. op CO (backbonding). Zo ontstaan stabiele ijzercarbonylen, bijv. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Fe heeft dan geen katalytische werking meer op N_2 en H_2 .

□4 CO wordt omgezet in CO_2 . Dit kan verwijderd worden bijv. met een kaliumcarbonaatoplossing volgens:



□5 Omgekeerde reactie 1: $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, dus vorming methaan (methanisering).

Opgave 2



M.B.B.A. is een vloeibaar kristal:

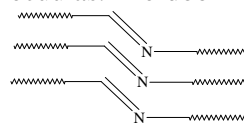
(1) starheid van de dubbele binding

(2) polaire methoxygroep

(3) beweeglijkheid van de butylgroep door vrije draaibaarheid.

□8 Het dipoolmoment van de methoxygroep ligt niet langs de molecuulas. Hierdoor zijn de moleculen,

nadat ze zich in een elektrisch veld gericht hebben stapelbaar.



Langs een bepaalde as ontstaat dus een regelmatige structuur (mogelijk omdat de stof vloeibaar is).

Opgave 3

- 9 Volgens wet van behoud van energie geldt:

$$W_1 = W_2 + W_3$$

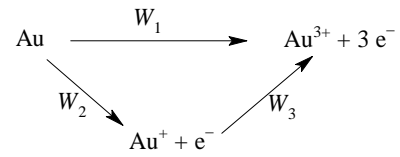
W = elektrische arbeid = qV

Voor 1 mol geldt: $W_1 = 3F \cdot V_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0$; F = getal van Faraday

$$W_2 = 1F \cdot V_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0$$

$$W_3 = 2F \cdot V_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0$$

$$\text{dus: } 3F \cdot 1,50 = 1F \cdot 1,68 + 2F \cdot V_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 \Rightarrow V_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 = 1,41 \text{ V}$$



- 10 Als Au^+ is niet stabiel: $3 \text{Au}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Au}(\text{s}) + \text{Au}^{3+}(\text{aq})$

Bij evenwicht geldt: $V_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 = V_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 \Rightarrow$ volgens Nernst:

$$1,41 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]} = 1,68 + \frac{0,059}{1} \log [\text{Au}^+] \Rightarrow$$

$$\frac{0,059}{2} (\log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]} - \log [\text{Au}^+]^2) = 1,68 - 1,41 \Rightarrow \log K = \log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]^3} = \frac{2}{0,059} \cdot 0,27 = 9,15$$

$$K = 1,4 \cdot 10^9$$

- 11 $K = 1,4 \cdot 10^9$; evenwicht ligt ver naar rechts $\Rightarrow [\text{Au}^{3+}] = 10^{-3} \Rightarrow \frac{10^{-3}}{[\text{Au}^+]^3} = 1,4 \cdot 10^9 \Rightarrow$

$$[\text{Au}^+] = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

- 12 $\text{AuX}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2 \text{X}^-$; $\text{AuX}_2^- + \text{e}^- \xrightleftharpoons{K_1} \text{Au}^+ + 2 \text{X}^-$

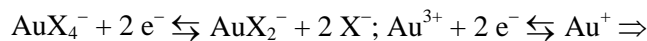
$$V_{\text{AuX}_2^-/\text{Au}}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{AuX}_2^-]}{[\text{X}^-]^2} = V_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 + \frac{0,059}{1} \log [\text{Au}^+]$$

$$K_1 = \frac{[\text{Au}^+][\text{X}^-]^2}{[\text{AuX}_2^-]} \Rightarrow \frac{[\text{AuX}_2^-]}{[\text{X}^-]^2} = \frac{[\text{Au}^+]}{K_1}$$

$$V_{\text{AuX}_2^-/\text{Au}}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Au}^+]}{K_1} = V_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 + \frac{0,059}{1} \log [\text{Au}^+] \Rightarrow$$

$$V_{\text{AuX}_2^-/\text{Au}}^0 = V_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 + 0,059 \log K_1 = V_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 - 0,059 \text{ p}K_1$$

- 13 $\text{AuX}_4^- \xrightleftharpoons{K_2} \text{Au}^{3+} + 4 \text{X}^-$; $K_2 = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{X}^-]^4}{[\text{AuX}_4^-]}$



$$V_{\text{AuX}_4^-/\text{AuX}_2^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AuX}_4^-]}{[\text{AuX}_2^-][\text{X}^-]^2} = V_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]}$$

$$\frac{[\text{AuX}_4^-]}{[\text{AuX}_2^-]} = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{X}^-]^4 / K_2}{[\text{Au}^+][\text{X}^-]^2 / K_1} = \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]} \cdot \frac{K_1}{K_2} \cdot [\text{X}^-]^2$$

$$V_{\text{AuX}_4^- / \text{AuX}_2^-}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]} \cdot \frac{K_1}{K_2} = V_{\text{Au}^{3+} / \text{Au}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]}$$

$$V_{\text{AuX}_4^- / \text{AuX}_2^-}^{\circ} = V_{\text{Au}^{3+} / \text{Au}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{K_1}{K_2} = V_{\text{Au}^{3+} / \text{Au}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log (\text{p}K_1 - \text{p}K_2)$$

□ 14 $V_{\text{AuX}_2^- / \text{Au}}^{\circ} - V_{\text{AuX}_4^- / \text{AuX}_2^-}^{\circ} < 0$ (indien AuX_2^- stabiel is)

$$V_{\text{Au}^+ / \text{Au}}^{\circ} - 0,059 \text{p}K_1 < V_{\text{Au}^{3+} / \text{Au}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} (\text{p}K_1 - \text{p}K_2)$$

$$0,0285(\text{p}K_2 - 3 \text{p}K_1) < 1,41 - 1,68 \Rightarrow 3 \text{p}K_1 - \text{p}K_2 > 9,5$$

□ 15 Als $X^- = \text{Br}^- \Rightarrow \text{p}K_1 = 12; \text{p}K_2 = 32 \Rightarrow 3 \text{p}K_1 - \text{p}K_2 = 3 \cdot 12 - 32 = 4 \Rightarrow$ dus niet stabiel.

Als $X^- = \text{CN}^- \Rightarrow \text{p}K_1 = 38; \text{p}K_2 = 56 \Rightarrow 3 \text{p}K_1 - \text{p}K_2 = 3 \cdot 38 - 56 = 58 \Rightarrow$ dus wel stabiel.

□ 16 $\text{p}K_z(\text{HCN}) = 9,4 \Rightarrow \text{p}K_b(\text{CN}^-) = 4,6 \Rightarrow \frac{[\text{OH}^-]^2}{1} = 10^{-4,6} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-2,3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = 2,3 \Rightarrow \text{pH} = 11,7 \Rightarrow$

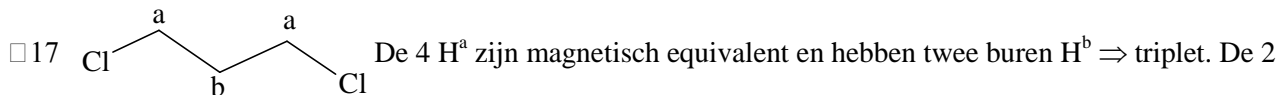
$$V_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,23 + \frac{0,059}{4} \log [\text{H}^+]^4 = 1,23 - 0,059 \text{pH} = 0,54 \text{ V}$$

$$V_{\text{Au}^+ / \text{Au}}^{\circ} = 1,68 - 0,059 \text{p}K_1 = 1,68 - 0,059 \cdot 38 = -0,56 \text{ V}$$

$$V_{\text{AuX}_4^- / \text{AuX}_2^-}^{\circ} = 1,41 + \frac{0,059}{2} (\text{p}K_1 - \text{p}K_2) = 1,41 + \frac{0,059}{2} (38 - 56) = 0,88 \text{ V} \Rightarrow$$

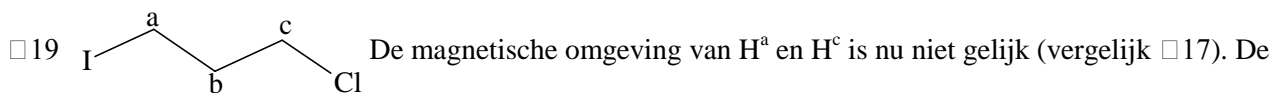
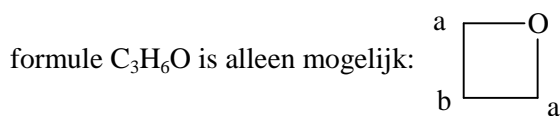
Zuurstof is geschikte oxidator voor Au. Dit gaat naar $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (en niet naar $\text{Au}(\text{CN})_4^-$).

■ Opgave 4

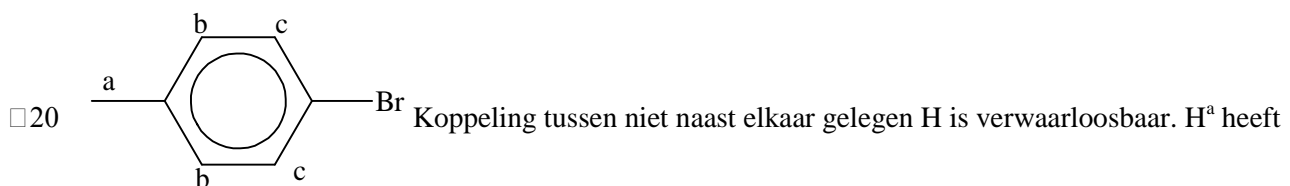


H^b zijn magnetisch equivalent en hebben 4 equivalente burens \Rightarrow quintuplet.

□ 18 Zelfde situatie als bij □ 17: het triplet duidt op magnetisch equivalente H met 2 equivalente burens en het quintuplet wijst op magnetisch equivalente H met 4 equivalente burens. Van alle isomeren met

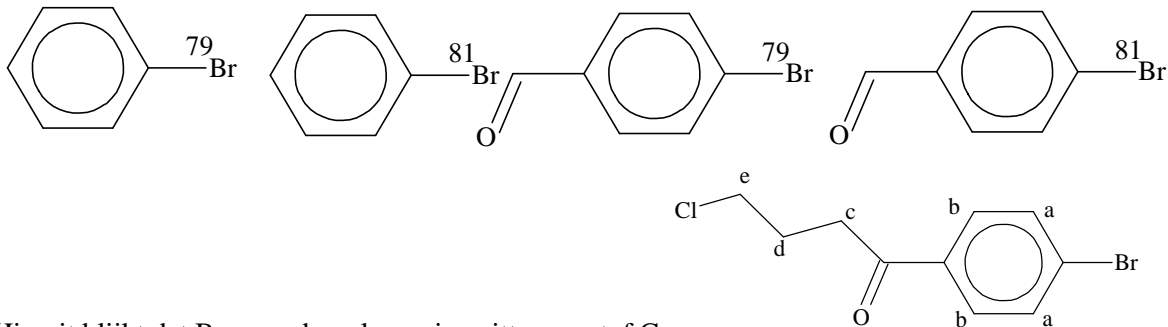


koppelingsconstanten J_{ab} en J_{bc} zijn gelijk $\Rightarrow \text{H}^b$ heeft 4 equivalente burens \Rightarrow quintuplet. De chemische verschuiving van H^a en H^c is verschillend \Rightarrow 2 tripletten (vanwege 2 burens).



geen burens \Rightarrow singlet. De chemische verschuiving van H^b en H^c is niet gelijk. H^b en H^c hebben elk een buur \Rightarrow 2 doubletten.

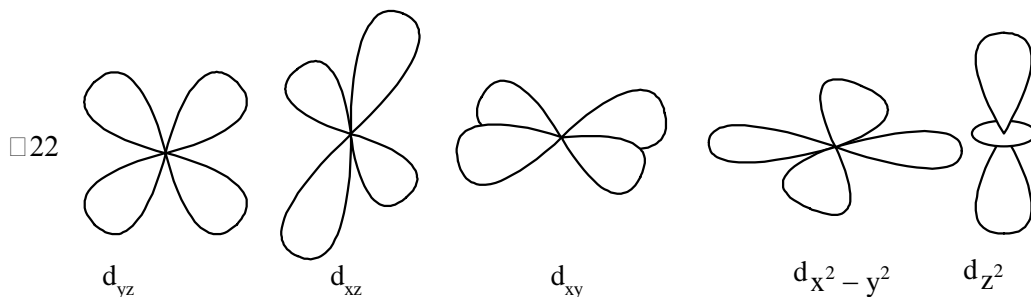
- 21 Het NMR-spectrum van stof C heeft overeenkomsten met dat van □19 en □20. Het IR-spectrum heeft een piek bij $1700\text{ cm}^{-1} \Rightarrow \text{C}=\text{O}$. In het massaspectrum komen de volgende brokstukken voor:



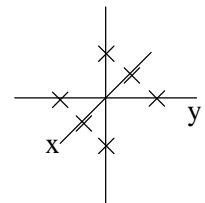
Hieruit blijkt dat Br en carbonyl aan ring zitten \Rightarrow stof C:

a doublet b doublet c triplet d quintuplet e triplet

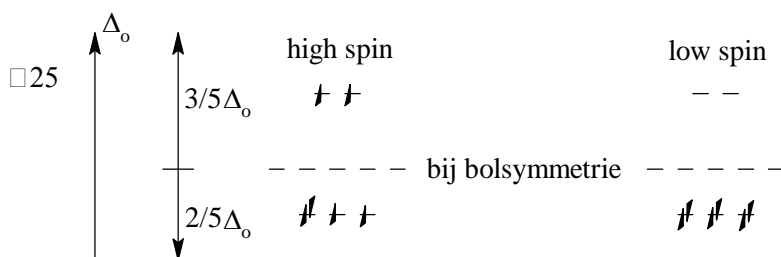
Opgave 5



- 23 De met \times aangegeven liganden zullen door hun negatieve lading de energie van de orbitalen die langs de x, y, z-assen liggen meer verhogen dan die van de orbitalen die tussen de assen inliggen $\Rightarrow d_{x^2-y^2}$ en d_{z^2} hoger in potentiële energie dan bij een bolsymmetrische verdeling en d_{xy} , d_{xz} , en d_{yz} lager.



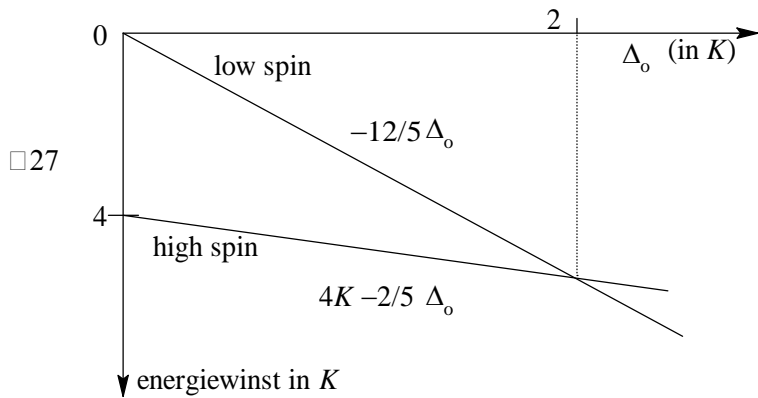
- 24 Het complexe ion absorbeert licht met golflengte $\lambda = \frac{hc}{\Delta_o}$ van een bepaalde kleur en krijgt dus de complementaire kleur.



$$\left(4 \times -\frac{2}{5} + 2 \times \frac{3}{5}\right) \Delta_o = -\frac{2}{5} \Delta_o \leftarrow \text{stabilisatieenergie} \rightarrow \left(6 \times -\frac{2}{5}\right) \Delta_o = -\frac{12}{5} \Delta_o$$

□26 weak field = high spin; $E_{\text{uitw}} = \frac{5(5-1) + 1(1-1)}{2} \cdot K = 10 K$

strong field = low spin; $E_{\text{uitw}} = \frac{3(3-1) + 3(3-1)}{2} \cdot K = 6 K$



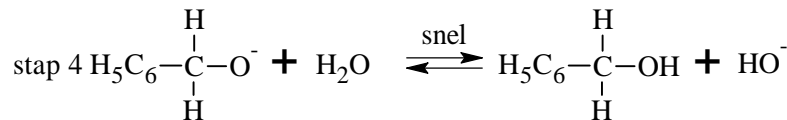
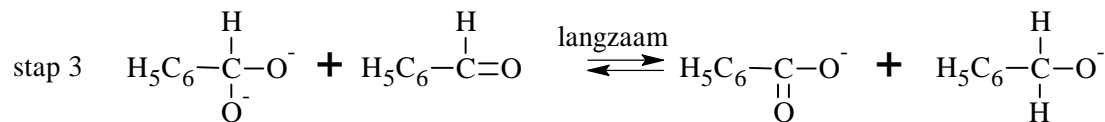
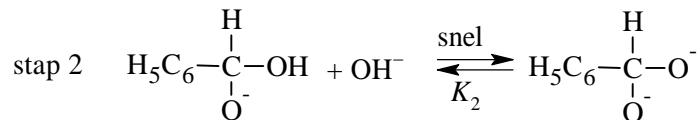
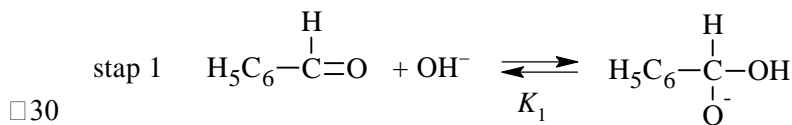
snijpunt als : $-\frac{12}{5} \Delta_0 = 4K - \frac{2}{5} \Delta_0 \Rightarrow 4K = -2\Delta_0 \Rightarrow \Delta_0 = -2K$

v28 Een of meer NH_3 -liganden in het complexe ion worden vervangen door andere liganden; de waargenomen kleur wordt bepaald door de geabsorbeerde golflengte λ . Deze hangt af van Δ_0 . Δ_0 is weer afhankelijk van de ligandsterkte. λ en Δ_0 zijn omgekeerd evenredig, dus:

golflengte (nm)	530	> 500	> 470	> 430
ligandsterkte	Cl^-	H_2O	NCS^-	NH_3

□29 Bij hydratatie van een overgangsmetaalion komt zowel hydratatie-energie als stabilisatieenergie vrij t.g.v. het kristalveld. Brengen we deze stabilisatieenergie in mindering op ΔH_{hydr} , dan ontstaat een lineair verband.

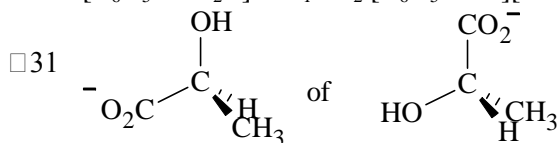
■ Opgave 6



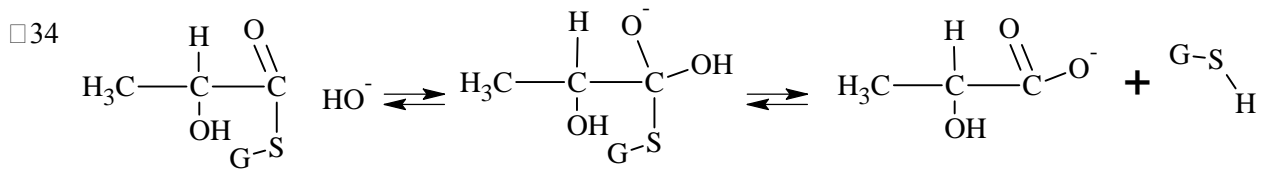
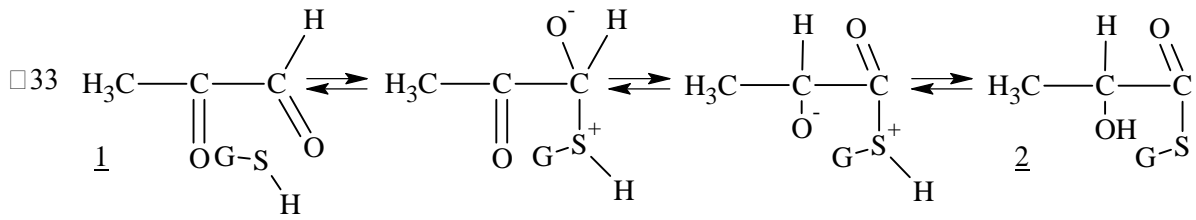
toelichting: voor stap 3 geldt: $s = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}_2^{2-}][\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]$

stap 1 + stap 2: $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}_2^{2-}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}][\text{OH}^-]^2} = K_1 \cdot K_2$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}_2^{2-}] = K_1 \cdot K_2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow s = k \cdot K_1 \cdot K_2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}][\text{OH}^-]^2$



□32 Er vindt een intramoleculaire reactie plaats tussen de beide oxogroepen, waarbij de ene gereduceerd wordt tot een hydroxygroep en de andere geoxideerd tot een carboxylaatgroep.



11^e Nationale Chemieolympiade

Practicumtoets gehouden op woensdag 20 juni 1990 van 13.00 tot 17.00 uur
Op het Philips Natuurkundig Laboratorium

Deze practicumtoets bestaat uit drie onderdelen:

a) een gravimetrische bepaling b) een conductometrische bepaling c) een potentiometrische bepaling van de concentratie van een zilvernitraatoplossing.

Je bent ingedeeld in groep A of B. De volgorde waarin je de bepalingen moet uitvoeren is:

bepaling\groep	A	B
1 ^e	gravimetrie	gravimetrie
2 ^e	conductometrie	potentiometrie
3 ^e	potentiometrie	conductometrie

- Tijdsduur van het practicum: 4 uur.

Dit is de totaal beschikbare tijd. Dat wil zeggen dat binnen deze 4 uren ook de antwoordformulieren volledig moeten zijn ingevuld !! Je wordt alléén beoordeeld aan de hand van deze formulieren.

- Je mag de laboratoriumruimte uitsluitend verlaten met toestemming van één van de zaalassistenten.
- Als je bij de uitvoering van de bepalingen moeilijkheden ondervindt, in het bijzonder als er iets aan de hand is met de apparatuur, roep dan de hulp in van de zaalassistent.
- Elke bepaling hoeft maar één keer uitgevoerd te worden. Het verdient echter aanbeveling om zowel bij de conductometrische, als bij de potentiometrische titratie een proef titratie uit te voeren (snel, niet nauwkeurig), zodat je bij de eigenlijke (nauwkeurige) titratie al ongeveer weet waar het equivalentiepunt ligt.
- Bedenk bij de conductometrische en potentiometrische titratie vooraf, hoe je de meetpunten vóór en na het equivalentiepunt moet kiezen.
- Haal, voordat je met de bepalingen begint, bij de zaalassistent een 400 mL bekersglas met zilvernitraat-oplossing.
- Informeer bij de zaalassistent naar de juiste concentratie van de gestelde 0,1 M lithiumchloride-oplossing.

Bepaling van de concentratie van een zilvernitraat-oplossing

a) GRAVIMETRIE

Benodigdheden:

400 mL bekersglas	exsiccator	0,1 M zoutzuur
afzuigerlenmeyer	glasfilter	0,01 M zoutzuur
terugslagvat	droogstoof	zilvernitraat-oplossing
rubberring	10 mL pipet	spruitfles met demiwater
kookplaatje	druppelpipet	4 M salpeterzuur-oplossing
roerstaaf	horlogeglas	

Principe: Zilverionen worden in een verdunde oplossing van salpeterzuur met een kleine overmaat zoutzuur neergeslagen. Het zilverchloride wordt gedroogd en gewogen.

De oplosbaarheid van zilverchloride in water bedraagt bij 25°C ongeveer 1,4 mg per liter en is sterk temperatuur afhankelijk; de oplosbaarheid van zilverchloride is het kleinst in zoutzuur van ongeveer 0,01 mol per liter: deze bedraagt dan 0,1 mg per liter.

Het gevormde zilverchloride moet flink samenklonteren (coaguleren). Daarvoor is een bepaalde concentratie van elektrolyten vereist; hiervoor dient de toevoeging van salpeterzuur.

Uitvoering: Pipetteer 10 mL zilvernitraatoplossing in een bekersglas van 400 mL. Voeg hieraan 10 mL 4M salpeterzuuroplossing toe en verdun met demiwater tot ongeveer 200 mL.

Verwarm op kookplaat tot koken (denk om spatten) en voeg onder roeren met druppelpipet 0,1 M zoutzuur toe, totdat de precipitatie (vorming neerslag) volledig is (bij ongeveer 10 mL). Voeg daarna nog 2 tot 5 mL overmaat toe.

Bedek het bekersglas met een horlogeglas en kook het mengsel, totdat het neerslag is geklonterd. Laat bezinken totdat de vloeistof helder is en controleer op volledige precipitatie.

Omwikkel het bekersglas met aluminiumfolie en laat het mengsel afkoelen. Vraag aan de zaalassistent naar een gedroogd glasfilter G4. Bepaal de massa ervan. Vul deze massa direct in op de lijst naast de balans en op het antwoordformulier.

Plaats het filter met de rubbering op de afzuigerlenmeyer. Sluit deze op de juiste wijze aan. Decanteer het mengsel (giet voorzichtig de bovenstaande heldere vloeistof af) door dit filter. Was het neerslag in het bekersglas met koud 0,01 M zoutzuur uit. Breng het kwantitatief over in het glasfilter. Spoel het daarna uit met het verdunde zoutzuur. Geef het glasfilter met neerslag aan de zaalassistent.

De zaalassistent laat het filter met neerslag drogen tot constante massa in een droogstoof en plaatst het in een exsiccator om het af te laten koelen. Bepaal de massa van filter en neerslag als de zaalassistent dit vraagt. Vul deze massa direct in op de lijst naast de balans en op het antwoordformulier.

b) POTENTIOMETRIE

Benodigdheden:

400 mL bekersglas 25 mL pipet

buret

magneetroerder

zilverelektrode (indicator)

kwik/kwik(II)sulfaatelektrode (referentie) multimeter

zilvernitraatoplossing

spuutfles met demiwater

gestelde 0,1 M lithiumchloride-oplossing

Principe: De potentiaal van de indicatorelektrode moet afhankelijk zijn van de concentratie van het ion dat neergeslagen wordt. Bij de potentiometrische titratie van een zilvernitraatoplossing kunnen we gebruik maken van een zilverelektrode. Als referentieelektrode gebruiken we een kwik/kwik(II)sulfaatelektrode.

Meet gedurende de titratie de potentiaal als functie van het toegevoegd volume titreervloeistof.

Uitvoering: Pipetteer 25 mL van de zilvernitraatoplossing in een bekersglas van 400 mL; verdun met water tot 200 mL. Breng de indicator- en referentieelektrode op de juiste wijze aan.

Titreer onder goed roeren met een gestelde 0,1 M lithiumchlorideoplossing tot 10 mL voorbij het equivalentiepunt. Doe dit eerst in stappen van 5 mL; in de buurt van het equivalentiepunt in stapjes van 0,20 mL, daarna weer in stappen van 5 mL. Vul op het antwoordformulier de tabel in (potentiaal

V ; volume titreervloeistof v). Bereken daaruit de eerst afgeleide $\frac{\Delta V}{\Delta v}$ en daarna de tweede afgeleide

$\frac{\Delta V^2}{\Delta v^2}$. Maak een grafiek van de tweede afgeleide als functie van het toegevoegde volume

titreervloeistof en bepaal aan de hand van deze grafiek het equivalentiepunt.

c) CONDUCTOMETRIE

Benodigdheden:

400 mL bekeerglas

25 mL pipet magneetroerder

geleidbaarheidsmeter + meetcel

zilvernitraatoplossing gestelde 0,1 M lithiumchloride-oplossing spuitfles met demiwater

Principe: Een reactie waarvan het reactieproduct zeer slecht oplosbaar is, kan als basis dienen voor een conductometrische titratie.

Bij de titratie van een zilvernitraatoplossing met een lithiumchlorideoplossing worden vóór het equivalentiepunt de zilverionen in de oplossing vervangen door lithiumionen. Na het equivalentiepunt komt er een overmaat titreervloeistof.

Met behulp van een geleidbaarheidsmeter bepaal je de geleidbaarheid (in mS) als functie van het toegevoegde volume titreervloeistof.

Uitvoering: Pipetteer 25 mL van een zilvernitraatoplossing in een bekeerglas van 400 mL en verdun tot 200 mL. Breng de meetcel aan. Titreer onder goed roeren met de gestelde 0,1 M lithiumchloride-oplossing in stapjes van 2 mL tot 15 mL voorbij het equivalentiepunt. Vul op het antwoordformulier de tabel in (geleidbaarheid G , volume titreervloeistof v).

Teken de grafiek van de geleidbaarheid als functie van het toegevoegde volume titreervloeistof en bepaal aan de hand van deze grafiek het equivalentiepunt.