

Toets Spectroscopie 26 oktober 2015
Antwoorden en correctienormen

OpGAVE 1

a) $h\nu = \gamma \cdot \hbar \cdot B \Rightarrow \nu = \frac{\gamma \cdot B}{2\pi} = \frac{2.68 \times 10^8 \text{ Hz T}^{-1} \times 45 \times 10^{-6} \text{ T}}{2\pi} = 1919 \text{ Hz}$

$\Rightarrow \nu = 1919 \text{ Hz} (\approx 2 \text{ kHz})$

→ formule goed (3)

→ kleine rekenfout (1)

b) $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1919 \text{ s}^{-1}} = 156 \times 10^3 \text{ m} (156 \text{ km})$

→ formule goed (3) - met onjuiste ν uit a) juiste λ (5)
 voor die ν

→ kleine rekenfout (1)

c) - klein populatieverschil α vs. β spin $\Rightarrow$ slechte
 SIGNAL/ruis verhouding

- pieken van chemisch verschillende protonen zijn
niet te onderscheiden door klein frequentie-
verschil ($1 \text{ ppm} \approx 2 \text{ mHz}$)

- lastig EM straling met $\lambda = 156 \text{ km}$ te genereren

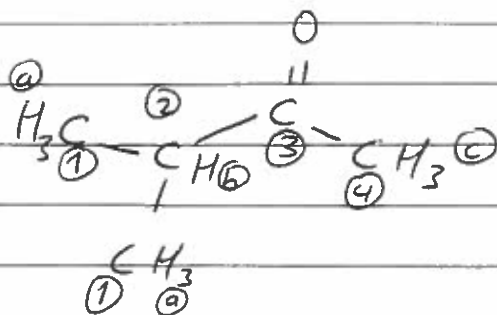
- lastig zeer laag frequente EM straling te
detecteren

→ 1 goed antwoord (3)

→ 2+ goede antwoorden (5)

OpGave 2

a)

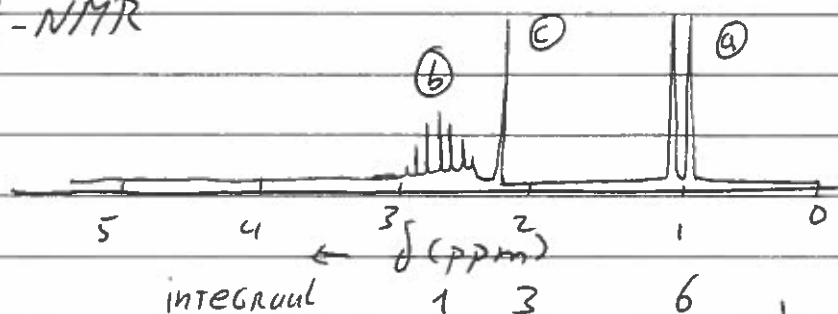


AANTAL NIET-EQUIVALENTE H-ATOMEN $\rightarrow 3$ (a), (b) en (c)
 AANTAL NIET-EQUIVALENTE C-ATOMEN $\rightarrow 4$ (1), (2), (3) en (4)

$\rightarrow 3$ H-SIGNALLEN, 4 ^{13}C SIGNALLEN, GEEN MOTIVATIE UITLOG (3)
 $\rightarrow$ PER FOUT (-2) (Bijv. CH_3 GROEPEN EQUIVALENT GEZOMEN)

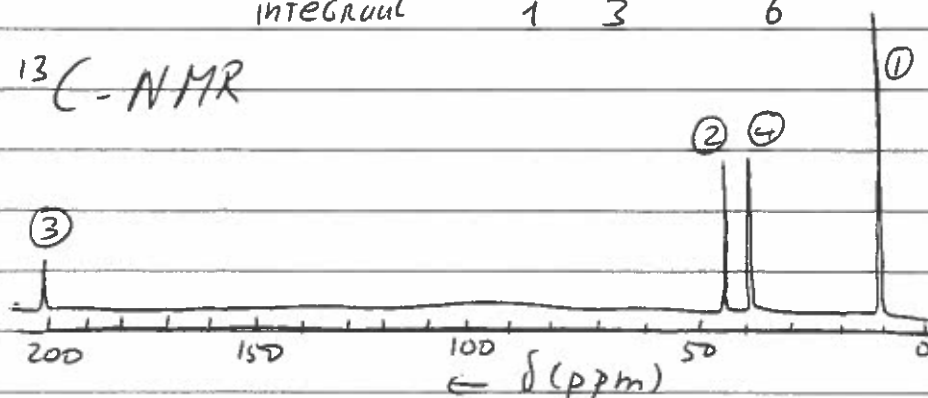
		δ (ppm)	patroon	integraal
^1H	(a)	0.7 - 1.3	DOUBLET	6
	(b)	2.4 - 2.8	heptet 1:6:15:20:15:6:1	1
	(c)	2.0 - 2.4	singlet	3
^{13}C	(1)	10-30 ppm	$h=2$ (2 C-atomen)	
	(2)	30-50 ppm	$h=1$ (1 C-atoom)	
	(3)	180-220 ppm	$h=\text{zwak}$, (1 C-atoom, geen H-Buurl)	
	(4)	30-50 ppm	$h=1$	

^1H -NMR



$\rightarrow$ GOED (5)
 (-1) per foute positie
 (-1) per foute splitsingspatroon
 (-1) integraal verkeerd, fout

^{13}C -NMR



$\rightarrow$ GOED (5)
 (-1) per foute positie
 (-1) per foute intensiteitsverhouding

Opgave 3

a) Aantal vibraties is $3N-6 \Rightarrow 3 \times 12 - 6 = 30$

→ formule goed ($3N-6$) (3)

b) Benzene heeft een inversie centrum en dat betekent dat het exclusion principe geldt: een vibratie kan nooit IR en RAMAN toegestaan zijn.

VIB 2 - geen verandering dipoolmoment $\Rightarrow$ IR-verboden, RAMAN kan

VIB 7a - geen verandering dipoolmoment $\Rightarrow$ IR-verboden, RAMAN kan

VIB 7b - " " " $\Rightarrow$ IR-verboden, RAMAN kan

VIB 20a - wel verandering dipoolmoment $\Rightarrow$ IR-toegestaan, RAMAN ~~verboden~~

VIB 20b - wel verandering dipoolmoment $\Rightarrow$ IR-toegestaan, RAMAN kan

n.b. voor vibratie 2, 7a, 7a is het mogelijk dat deze RAMAN toegestaan zijn, maar zeker is dat niet

→ concept - verandering dipoolmoment $\Rightarrow$ IR toegestaan (3)

→ inversie centrum (1)

→ exclusion principe geldt (2)

→ (1) pen goede toekenning ($\frac{1}{2}$ voor IR, $\frac{1}{2}$ voor RAMAN)

$$\begin{aligned} c) \quad \omega &= \sqrt{\frac{k}{\mu}} & \omega &= 3000 \text{ cm}^{-1} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 2\pi = 5.65 \times 10^{14} \frac{\text{rad}}{\text{s}} \\ \frac{1}{\mu} &= \frac{1}{12} + \frac{1}{1} = 1.08 \Rightarrow \mu = 0.92 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ & & &= 1.54 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ \omega^2 &= \frac{k}{\mu} \Rightarrow k = \omega^2 \mu = (5.65 \times 10^{14})^2 \times 1.54 \times 10^{-27} = \underline{492 \text{ Nm}^{-1}} \end{aligned}$$

→ formule goed (2)

→ ω goed (1) μ goed (1)

→ eenheid Nm^{-1} fout/vergeten (1)

Vervolg opgave 3

- d) Kracht constante k is gelijk (chemische binding C-H en C-D verandert niet bij extra neutron in kern, binding wordt verzorgd door elektronen) $\Rightarrow$

$$E_{\text{vib}} \propto \sqrt{\frac{1}{\mu}} \quad \mu_{\text{C-H}} = 0.92 \text{ u}$$
$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\mu_{\text{C-D}}} &= \frac{1}{12} + \frac{1}{2} = 0.583 \Rightarrow \mu_{\text{C-D}} = 1.71 \text{ u} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$E_{\text{vib}}^{\text{C-D}} = \sqrt{\frac{0.92}{1.71}} = \sqrt{\frac{1.85}{3.42}} \times 3000 \text{ cm}^{-1} = 0.733 \times 3000 = \underline{2200 \text{ cm}^{-1}}$$

$\rightarrow$ kracht constante C-H en C-D gelijk ②

$$\rightarrow \frac{E_{\text{vib}}^{\text{C-D}}}{E_{\text{vib}}^{\text{C-H}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{C-H}}}{\mu_{\text{C-D}}}} \approx 2121 \quad \textcircled{5}$$

$\rightarrow$ via formules en $k = 492 \text{ Nm}^{-1}$ juiste E_{vib} ⑤

e) Energie foton 514 nm : $\frac{1}{514 \times 10^{-9} \text{ m}} = 19455 \text{ cm}^{-1}$

RAMAN piek ligt 3000 cm^{-1} lager in energie $\Rightarrow 16455 \text{ cm}^{-1}$

Omrekenen naar golflengte: 608 nm

$\rightarrow$ RAMAN piek - verschil $E_{\text{laser}} \Leftrightarrow E_{\text{RAMAN}} = E_{\text{vib}}$ ②

$\rightarrow$ Omzetting $514 \text{ nm} \rightarrow 19455 \text{ cm}^{-1}$ goed ②

Bonus: C-O rek (Tabel McMurry) tussen 1050 en 1150 cm^{-1}

Gemiddeld $\sim 1100 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \omega = 1100 \times 3 \times 10^{10} \times 2\pi = 2.073 \times 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$

C-O: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{12} + \frac{1}{16} = 0.146 \Rightarrow \mu = 6.86 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.146 \times 10^{-26} \text{ kg}$

$k = \omega^2 \mu = (2.073 \times 10^{14})^2 \times 1.146 \times 10^{-26} = 492 \text{ Nm}^{-1} \rightarrow$ gelijk

aan k voor C-H. Dit geeft aan dat de kracht-constanten van de bindingen vergelijkbaar zijn.

OpGave 4

a) $n_c = \frac{[M+1] \cdot 98.9}{[M] \cdot 1.1} = \frac{0.8 \cdot 98.9}{12 \cdot 1.1} = 6 \Rightarrow 6 \text{ C-atomen} \text{ (5)}$

$\rightarrow \frac{0.8}{12} = 6.66 \quad 1.1\% \text{ } ^{13}\text{C} \Rightarrow \frac{6.66}{1.1} \approx 6 \text{ C-atomen (5)}$

- b) Cl komt voor als ^{35}Cl en ^{37}Cl in een verhouding 3:1
 $\Rightarrow$ in massaspectrum 2 pieken in verhouding 3:1
verwacht op m/z afstand van 2, voor molecular ion
Br komt voor als ^{79}Br en ^{81}Br in verhouding 1:1
 $\Rightarrow$ 2 pieken in verhouding 1:1 op m/z afstand van 2
Wordt niet waargenomen in massaspectrum $\Rightarrow$ geen Cl,
geen Br in molecuul
 $\rightarrow$ geen Cl, geen Br (2)
 $\rightarrow$ Cl 3:1, Br 1:1 pieken (3)
 $\rightarrow$ geen Cl of Br op basis ander plausibel argument
(Bijv. hoge massa Br en 6 C-atomen (Lukt niet) (2)

Mc Murry tabel

- c) - O-H $\rightarrow$ sterke piek $3200-3600 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ niet waargenomen X
- N-H $\rightarrow$ medium piek $3300-3500 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ niet waargenomen X
- C=O $\rightarrow$ sterke piek $1670-1780 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ klopt met sterke piek 1700 cm^{-1}
- C-O $\rightarrow$ sterke piek $1050-1180 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ klopt met sterke piek 1158 cm^{-1}
- C=C- $\rightarrow$ medium piek $1640-1680 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ klopt met medium piek 1640 cm^{-1}
 $\Rightarrow$ -O-H en N-H komen niet voor in molecuul,
- C=O, -C-O en -C=C- kunnen wel voorkomen

$\rightarrow$ (1) per juiste toehenning

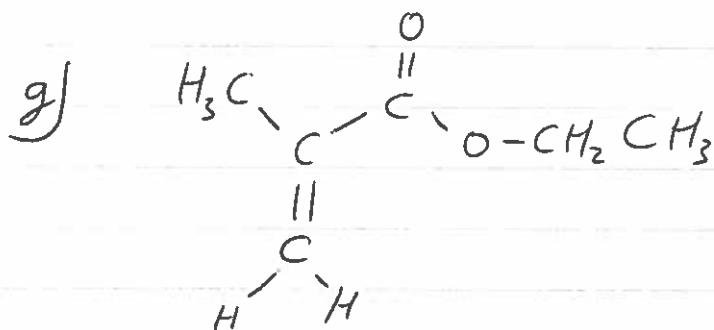
- d) Triplet bij 1.2 ppm + quarter bij 4.2 ppm duidt op
-O-CH₂-CH₃ (3) (alken -CH₂-CH₃ (2))

VERVOLG OP GAVE 4d

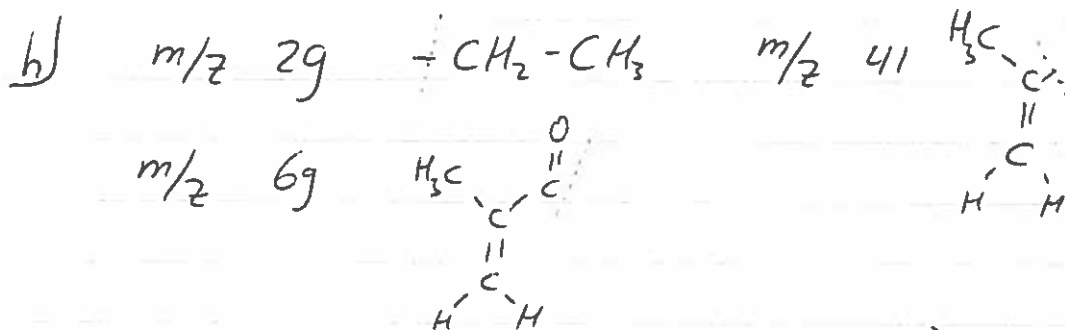
- singlets bij 5.5 en 6 ppm $C=C-H$ ①
- singlet bij 1.9 ppm $H-\underset{\uparrow}{C}-C=C$ ①

- e)
- pieken tussen 10 en 20 ppm ① - CH_2 / CH_3 zonder elektronen
 - piek 60 ppm $C-O$ ① zuigende groepen nabij
 - pieken 120-140 ppm $C=C$ (evt. in aromaat) ②
 - piek 170 ppm $C=O$ ①
 - pieken bij 138 ppm en 170 ppm afkomstig van C-atoom zonder H's ①

- f)
- 6 C-atomen + O-atomen + $C=C$
 - 1H integraal 1:1:2:3:3 $\Rightarrow$ 10, 20, 30 H-atomen
- $6 \times 12 + 10 \times 1 = 82$ } $114 - 82 = 32 \Rightarrow 2 \times O$
- Molecular ion = 114
- Brutoformule is $C_6 H_{10} O_2$



Motivatie met toelichting/
verklaring spectra



② per goed fragment (3 goed = 5)