

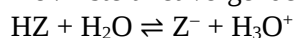
Schudden verdeelt 1976-II(I)

- 1 ☐ $K_v = 26,5 = \frac{[\text{Br}_2(\text{tetra})]}{[\text{Br}_2(\text{aq})]}$. Stel dat de concentratie in tetra door watertoevoeging daalt met x mol/L, dan stijgt $[\text{Br}_2(\text{aq})]$ tot x mol/L (zelfde volume!). Dus geldt:

$$26,5 = \frac{0,01-x}{x} \Rightarrow x = 3,64 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [\text{Br}_2(\text{tetra})] = 0,01 - 3,64 \cdot 10^{-4} = \underline{9,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}}$$

- 2 ☐ Er bestaat een zuur-base-evenwicht in de waterlaag en een verdelingsevenwicht van het ongeprotolyseerde zuur tussen de benzeen- en de waterlaag.
- 3 ☐ Stel 2,4-dinitrobenzenol voor als HZ:

Met een beginconcentratie van HZ van $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L stelt het volgende evenwicht zich in:



$$\text{pH} = 2,70 \Rightarrow \log[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,30 - 3 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Het ontstaan van H_3O^+ - en Z^- -ionen doet de oorspronkelijke $[\text{HZ}]$ afnemen tot $1,00 \cdot 10^{-2} - 2,0 \cdot 10^{-3} = 8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Zodat geldt:

$$K_z = \frac{[\text{Z}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HZ}]} = \frac{(2,0 \cdot 10^{-3})^2}{8,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-6}}{8,0 \cdot 10^{-3}} = \underline{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}}$$

- 4 ☐ Na de verdeling van de stof (HZ) over beide lagen wordt uit praktische overwegingen ook de hoeveelheid geprotolyseerde stof (Z^-) in de verdelingsconstante opgenomen:

$$K_v = \frac{[\text{HZ}(\text{benzeen})]}{[\text{HZ}(\text{aq})] + [\text{Z}^-(\text{aq})]}$$

- 5 ☐ Door het uitschudden met benzeen wordt de waterige oplossing minder zuur, $\text{pH} = 3,70 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$

Omdat K_z een constante is, alleen van de temperatuur afhankelijk, kan nu $[\text{HZ}(\text{aq})]$ worden berekend:

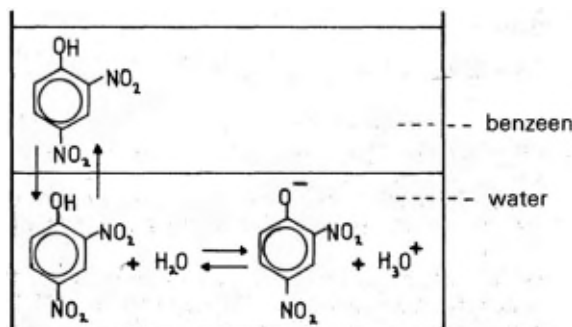
$$K_z = 5,0 \cdot 10^{-4} = \frac{(2,0 \cdot 10^{-4})^2}{[\text{HZ}(\text{aq})]} \Rightarrow [\text{HZ}(\text{aq})] = \frac{4,0 \cdot 10^{-8}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Oorspronkelijk in de 100 mL water aanwezig: $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol HZ ($+\text{Z}^-$), nl. 1/10 deel van het totaal van onderdeel 3 ☐. Over in de 100 mL water: $8,0 \cdot 10^{-6}$ mol HZ en $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol Z^- . Dus in benzeenlaag (100 mL): $1,00 \cdot 10^{-3} - 8,0 \cdot 10^{-6} - 2,0 \cdot 10^{-5} = 97,2 \cdot 10^{-5}$ mol HZ.

$$[\text{HZ}(\text{benzeen})] = 97,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow K_v = \frac{97,2 \cdot 10^{-4}}{8,0 \cdot 10^{-5} + 2,0 \cdot 10^{-4}} = \frac{97,2 \cdot 10^{-4}}{2,8 \cdot 10^{-4}} = 35 \text{ (afgerond op twee cijfers).}$$

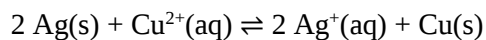
- 6 ☐ De totale hoeveelheid HZ en Z^- in de waterlaag is bekend (zie 5 ☐). De resterende hoeveelheid zuur is dus in de benzeenlaag aanwezig (in welke vorm dan ook). Als benzeen basisch zou zijn, zou de teller van K_v weliswaar de term $[\text{Z}^-(\text{benzeen})]$ bevatten, maar deze verandert daarbij niet in waarde, dus ook K_v niet.

Opmerking: Het is theoretisch juist om K_v te definiëren als $K_v = \frac{[\text{HZ}(\text{benzeen})]}{[\text{HZ}(\text{aq})]}$, waarbij dus alleen gekeken wordt naar de verdeling van een stof in exact dezelfde vorm. In dat geval wordt berekend $K_v = 122$ (onderdeel e) en als benzeen basisch zou zijn, zou K_v hiervoor veranderen (onderdeel f). Deze benadering gaat voorbij aan het feit dat vele stoffen zich in een organisch oplosmiddel heel anders gedragen dan in water (denk aan solvatatie, H-brugvorming, dimerisatie, complexvorming, e.d.) en is dus niet praktisch.



Metalen staan te dringen 1976-II(II)

- 7 ☐ Er vindt een redoxreactie plaats, totdat hetzelfde evenwicht, als beschreven, is bereikt (ligt sterk naar links):



- 8 ☐ Aan de zilverelektrode: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$

Aan de koperelektrode: $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Uit de ligging van het evenwicht in onderdeel 7 ☐ kan (ten overvloede) worden afgeleid dat Ag edeler is dan Cu. Aan de zilverelektrode worden dus bij voorkeur elektronen gebonden. Daartoe stromen elektronen van de Cu-elektrode naar de (relatief) *positieve* Ag-elektrode.

- 9 ☐ De in 8 ☐ geschetste reacties gaan door totdat de potentiaal, behorend bij de afgenomen $[\text{Ag}^+]$, gelijk is aan die, behorend bij de toegenomen $[\text{Cu}^{2+}]$. Er zal daarbij zeker kopernitraat bij de Cu-elektrode aanwezig zijn, maar eveneens een *lage* concentratie van zilvernitraat bij de Ag-elektrode (elektrode reacties zijn evenwichtsreacties!).

Opmerking: Dit is ook te zien uit de vergelijking van Nernst voor een galvanische cel als de

beschrevene: $\Delta V = V_o(\text{Ag}) - V_o(\text{Cu}) + 0,059 \log [\text{Ag}^+] - \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$. De cel is stroomloos $\Rightarrow$

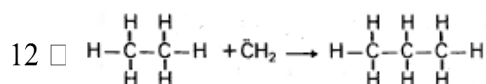
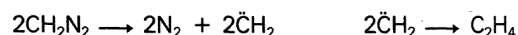
$\Delta V = 0 \Rightarrow$ de logaritmische termen moeten een eindige waarde hebben $\Rightarrow$ zowel $[\text{Ag}^+]$ als $[\text{Cu}^{2+}]$ zijn ongelijk nul.

- 10 ☐ Bij een andere temperatuur behoort een andere evenwichtsligging. Volgens het gegeven is de vorming van Ag en Cu^{2+} uit Ag^+ en Cu exotherm en dus zal het evenwicht (zie onderdeel 7 ☐) bij verwarming naar rechts verschuiven (in endotherme richting) $\Rightarrow$ er is weer elektronentransport mogelijk (de stroom door de draad is tegengesteld aan die bij 8 ☐) tot dat de nieuwe evenwichtstoestand is bereikt.

In termen van de Nernstvergelijkingen kunnen we zeggen dat V_o voor beide halfreacties verandert bij verwarming $\Rightarrow \Delta V \neq 0 \Rightarrow$ er loopt een stroom (korte tijd), totdat opnieuw geldt $\Delta V = 0$.

Methyleen 1976-II(III)

- 11 ☐ Methyleendeeltjes, ontstaan door ontleding van diazomethaan, combineren paarsgewijze tot etheen:

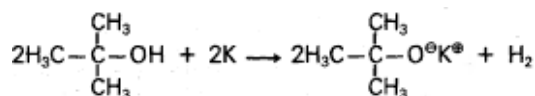


Methyleen kan zich dringen tussen een C-atoom en een H-atoom van ethaan (methyleenkoolstof komt dan eindstandig), maar ook tussen de twee C-atomen van ethaan (methyleenkoolstof komt dan in het midden).

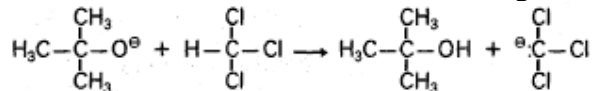
- 13 ☐ Voor de eerste mogelijkheid, genoemd onder 12 ☐, moet een C–H-binding worden verbroken, voor de tweede een C–C-binding. Daar deze laatste een lagere bindingsenthalpie heeft (zie BINAS tabel 58), verdient de tweede mogelijkheid de voorkeur.
- 14 ☐ Op grond van de voorkeur, uitgesproken onder 13 ☐, zou de vijftring zich moeten verwijderen tot een zesring (cyclohexaan). Cyclohexaan blijkt niet voor te komen, wel methylcyclopentaan, dat kan worden verklaard via verbreking van een C–H-binding (eerste voorstelling onder 12 ☐)
- 15 ☐ Een wezenlijk verschil met het eerdere experiment vormt de aanwezigheid van de ketongroep. Blijkbaar speelt deze een belangrijke rol bij het verloop van de reactie 11 ☐.

Opmerking: De methyleengroep wordt uitsluitend ingevoerd naast het koolstofatoom dat dubbelgebonden is aan zuurstof (de reactie gaat zelfs door van cycloheptanon naar cycloöctanon).

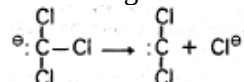
- 16 □ Na de reactie met kalium ontstaat uit 2-methylpropaan-2-ol de sterke base $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$:



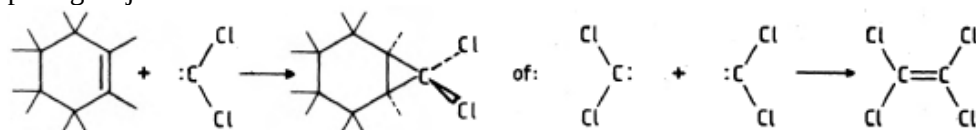
De alcohol wordt weer teruggevormd, dus moet de base met een zuur hebben gereageerd. Als zuur komt alleen trichloormethaan in aanmerking:



Uit het negatieve deeltje dat hierbij is gevormd, ontstaan dichloormethyleen en chloride-ionen:



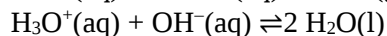
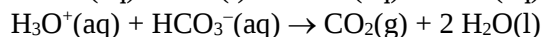
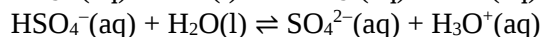
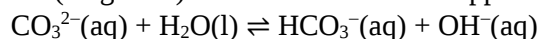
CCl_2 -deeltjes adderen aan cyclohexeen tot het bicyclische gegeven product, of combineren paarsgewijs tot tetrachlooretheen:



De snelheid van soda 1976-II(IV)

- 17 □ Dit is een zuur-basereactie van twee vaste stoffen: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NaHSO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

- 18 □ Toegevoegd water lost een gedeelte der ionen op, zodat ze (snel) in oplossing kunnen reageren i.p.v. via (langzame) reactie aan het contactoppervlak:



Doordat de beide laatste processen (vrijwel) aflopende reacties zijn, worden ook de eerdere evenwichten naar rechts aflopende reacties.

- 19 □ $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$
 $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$

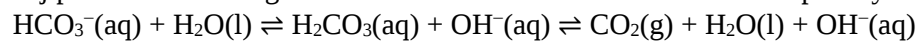
Opmerking: De reactie met loog verloopt sneller, omdat de reactie begint met een aanval van OH^- -ionen (i.p.v. neutrale watermoleculen) op de positief gepolariseerde koolstofatomen van de anhydridegroep.

- 20 □ De eerste veronderstelling is niet waarschijnlijk, omdat de beschreven reactie vrij snel verloopt, terwijl de reactie van ethaanzuuranhydride met water een langzaam proces is (gegeven bij onderdeel 18 □).
- 21 □ De snelheid van de reactie tussen ethaanzuuranhydride en OH^- -ionen zal zowel van $[\text{OH}^-]$ afhangen, als van de mate waarin de waterlaag en het ethaanzuuranhydride gemengd worden (oppervlakteproces!). Bij uitvoering I is vanaf het begin de maximale $[\text{OH}^-]$ aanwezig (verzadigde Na_2CO_3 -oplossing), bij uitvoering II neemt $[\text{OH}^-]$ toe tijdens het oplossen.

De mate waarin de lagen met elkaar gemengd worden, lijkt niet opvallend verschillend voor beide uitvoeringen. Een sneller reactieverloop bij uitvoering I is daarom aannemelijk op grond van de hogere OH^- -ionenconcentratie.

- 22 □ Ogenscheinlijk tegenstrijdig met het bovenstaande geeft uitvoering I een *langzamere* gasontwikkeling. De vormingssnelheid van CO_2 is echter *geen goede maat* voor de ontledingssnelheid van ethaanzuuranhydride, omdat CO_2 ontstaat in een *volgreactie*, onafhankelijk van de reactie tussen ethaanzuuranhydride en OH^- -ionen.
- 23 □ Deze volgreactie wordt aflopend als $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ de maximale concentratie van CO_2 in water overschrijdt en gasontwikkeling begint.

Bij proef I zal de terug reactie van koolzuur met OH^- -ionen uit het protolyse-evenwicht:



een belangrijke rol spelen t.g.v. de veel hogere $[\text{OH}^-]$; daardoor zullen er minder opgeloste CO_2 -moleculen ontstaan, zodat ze geen kans krijgen uit de oplossing te ontsnappen (vooral aan het begin van de proef; zie ook onderdeel 21 □).