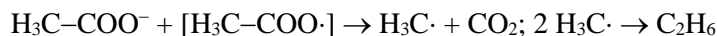


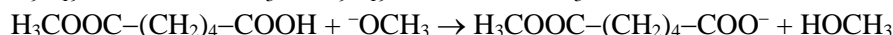
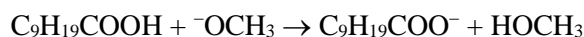
**Myristinezuur 1977-I(I)**

- 1  Het acetaation verliest aan de positieve elektrode een elektron, waarbij het radicaal  $\text{H}_3\text{C}\cdot$  en een molecuul  $\text{CO}_2$  gevormd worden.

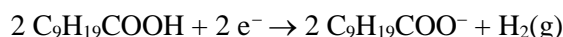
Voor de vorming van 1 ethaanmolecuul (uit 2  $\text{H}_3\text{C}\cdot$ ) zijn 2 acetaationen nodig:



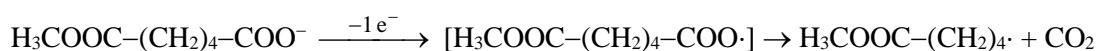
- 2  Het methanolaation is een zeer sterke base:



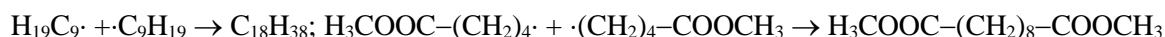
- 3  Er is *overmaat* zuur aanwezig, waarvan het  $\text{H}^+$ -deel ontladen wordt:



- 4  Op analoge wijze als in onderdeel 1  ontstaat uit decaanzuur 1 molecuul  $\text{CO}_2$  en het radicaal  $\cdot\text{C}_9\text{H}_{19}$ . Uit de monomethylester van hexaandizuur ontstaat eveneens 1 molecuul  $\text{CO}_2$  en bovendien het radicaal  $\text{H}_3\text{COOC}-(\text{CH}_2)_4\cdot$ . De beide radicalen vormen na vereniging de methylester van myristinezuur:



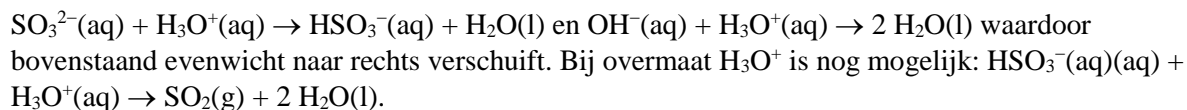
- 5  Ook koppeling van dezelfde radicalen kan voorkomen:



- 6  Aanvankelijk bestaat het mengsel uit een grote *overmaat* ongeïoniseerd zuur (dat met vochtig lakmoes een zure reactie geeft) en uit *weinig* zuurrestionen (die een basische reactie geven) gevormd m.b.v. methanolaat. Door de elektrolyse worden de zuurmoleculen opgebruikt (bij de negatieve elektrode), terwijl voor de zuurrestionen, die verdwijnen bij de positieve elektrode, bij de negatieve elektrode evenveel nieuwe (basische) zuurrestionen ontstaan. Dus als al het zuur gereageerd heeft zal de oplossing een basische reactie geven.

**Aldehyde met sulfiet 1977-I(II)**

- 7  Een oplossing van  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bevat:  $\text{Na}^+$ - en  $\text{SO}_3^{2-}$ -ionen en door protolyse gevormde  $\text{HSO}_3^-$ -ionen ( $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ ). Toevoeging van verdund zwavelzuur ( $\text{H}_3\text{O}^+$  en  $\text{SO}_4^{2-}$ ) veroorzaakt de volgende reacties:



- 8  Er was aanwezig 31,5 gram =  $\frac{31,5}{126} = \frac{1}{4}$  mol  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Toegevoegd werd 50,0 mL 0,500 molair  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Dit bevat  $\frac{1}{40}$  mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  of  $\frac{1}{20}$  mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ .  $\frac{1}{20}$  mol  $\text{H}_3\text{O}^+$  reageert met  $\frac{1}{20}$  mol  $\text{SO}_3^{2-}$  tot  $\frac{1}{20}$  mol  $\text{HSO}_3^-$  dat dan geheel of gedeeltelijk met ethanal reageert en een neerslag vormt.

Er blijft  $\frac{1}{4} - \frac{1}{20} = \frac{1}{4}$  mol  $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$  over, dat met water protolyseert.

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$  en dus een basische oplossing vormt.

- 9   $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$   
 10  De pH verandert aanvankelijk slechts weinig bij toevoeging van  $\text{OH}^-$ , door verschuiving naar rechts van het evenwicht  $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ .

Als de  $\text{HSO}_3^-$ -ionen verdwenen zijn hebben de dan toegevoegde  $\text{OH}^-$ -ionen een grote pH-sprong tengevolge. Uit de tabel leest men af dat dit het geval is als er ongeveer 27,5 mL NaOH-oplossing is toegevoegd. (Tussen 27 en 28 mL valt de grootste pH-sprong per mL toegevoegd NaOH).

- 11  27,5 mL 1 molair NaOH-oplossing bevat  $27,5 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{OH}^-$ . Dit neutraliseert ook  $27,5 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{HSO}_3^-$ . In de oplossing was  $50 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{HSO}_3^-$  aanwezig (gevormd door het zwavelzuur). Blijkbaar was  $50 \cdot 10^{-3} - 27,5 \cdot 10^{-3} = 22,5 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{HSO}_3^-$  aan ethanal gebonden, dus was er ook  $22,5 \cdot 10^{-3}$  mol ethanal, dat is  $22,5 \cdot 10^{-3} \times 44 = \underline{0,99}$  gram.  
 12  Fenolftaleïne heeft een omslaginterval van 8,2 naar 10,0. Om deze pH-sprong te veroorzaken is toevoeging van ongeveer 7 mL  $\text{OH}^-$ -oplossing nodig. Geen scherp omslagpunt dus met deze indicator. De bepaling zal zeer onnauwkeurig worden.

*Opmerking: Als de pH-waarden worden berekend m.b.v. de toegevoegde hoeveelheden loog dan worden hogere waarden verkregen dan de in de tabel gegeven waarden.*

### **De eenheidscel 1977-I(III)**

- 13  1  $\text{cm}^3$  NaCl(s) heeft een massa van 2,17 gram. 58,5 gram (= 1 mol) heeft dus een volume van  $\frac{58,5}{2,17} = 27,0 \text{ cm}^3$  (afgerond). De ribbe van de kubus is dan:  $\sqrt[3]{27} \text{ cm}^3 = \underline{3 \text{ cm}}$  lang.

- 14  Twee alternatieve oplossingen: 1. Ruimtelijk 2. Rekenkundig.

1. De getekende eenheidscel van het kristal heeft een volume van  $(2p)^3 = 8p^3 \text{ cm}^3$ . Hierin bevinden zich 4 'gehele'  $\text{Na}^+$ -ionen en 4 'gehele'  $\text{Cl}^-$ -ionen, want een 'hoekpunt' ion bevindt zich slechts voor  $\frac{1}{8}$  deel *binnen* de kubus, een 'ribbe' ion voor  $\frac{1}{4}$  deel en een 'vlak' ion voor de helft. 1 mol NaCl bevat  $6,02 \cdot 10^{23}$   $\text{Na}^+$ -ionen en evenveel  $\text{Cl}^-$ -ionen. 4  $\text{Na}^+$ -ionen en 4  $\text{Cl}^-$ -ionen nemen een volume in van  $8p^3 \text{ cm}^3$ ;  $6,02 \cdot 10^{23}$   $\text{Na}^+$ - en  $\text{Cl}^-$ -ionen nemen een volume in van  $\frac{8p^3}{4} \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ cm}^3$ .

Volgens 13  is dit  $27,0 \text{ cm}^3 \Rightarrow 2p^3 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 27 \Rightarrow p^3 = \frac{27}{2 \times 6,02 \cdot 10^{23}} \text{ cm}^3 \Rightarrow p = 2,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ .

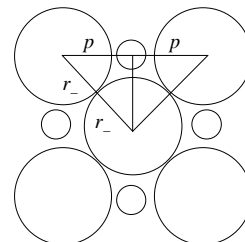
2. 58,5 g NaCl (1 mol) bevat  $6 \cdot 10^{23}$   $\text{Na}^+$ -ionen en  $6 \cdot 10^{23}$   $\text{Cl}^-$ -ionen, die om en om de kubische stapeling vormen. Als er  $12 \cdot 10^{23}$  ionen in een kubus voorkomen, is dat een kubus met  $\sqrt[3]{12 \cdot 10^{23}}$  ionen langs elke ribbe. Elk ion draagt een stukje  $p$  bij aan de totale ribbe (van 3cm)  $\Rightarrow p \times \sqrt[3]{12 \cdot 10^{23}} = 3 \Rightarrow 1,06 \cdot 10^8 \times p = 3 \Rightarrow p = 2,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ .

- 15   $r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 3,15 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $r_{\text{K}^+} = x \Rightarrow r_{\text{Cl}^-} = (3,15 - x) \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ .

$$r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 2,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \Rightarrow r_{\text{Na}^+} = (2,82 - 3,15 + x) \cdot 10^{-8} \text{ cm} = (x - 0,33) \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

- 16  Uit de tekening volgt direct:

$$2r^- = p\sqrt{2} \Rightarrow r^- = \frac{1}{2}p\sqrt{2}$$



$$17 \square r_{\text{I}^-} = \frac{1}{2} \times 3,17 \cdot 10^{-8} \times \sqrt{2} \text{ cm} = \underline{2,24 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$r_{\text{Na}^+} + r_{\text{I}^-} = 3,24 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \Rightarrow r_{\text{Na}^+} = (3,24 - 2,24) \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \underline{1,00 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 2,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \Rightarrow r_{\text{Cl}^-} = (2,82 - 1,00) \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \underline{1,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}$$

### **Dichromaat en katalyse 1977-I(IV)**

- 18  Het oxidatiegetal van de oxidator verandert van +6 naar +3  
( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$ ), dat van de reductor van  $-1$  naar  $0$  ( $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$ ).  
De totale redoxreactie verloopt als volgt:
- $$14 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 6 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{I}_2(\text{s}) + 21 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- 19   $14 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 6 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 21 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
 $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
- 20   $2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{CrO}_3^-(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
 $6 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 21   $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ -ionen blijken volgens proef 2 niet in staat  $\text{I}^-(\text{aq})$  ionen redelijk snel te oxideren; hiermee is de eerste verklaring onjuist gebleken..
- 22  Volgens de eerste verklaring zou een kleine hoeveelheid  $\text{Fe}^{2+}$ -ionen een grote hoeveelheid  $\text{I}_2$  kunnen veroorzaken, omdat de door het dichromaat gevormde  $\text{Fe}^{3+}$ -ionen steeds door de  $\text{I}^-$ -ionen worden gereduceerd tot  $\text{Fe}^{2+}$ . Terwijl er voortdurend meer  $\text{I}_2$  ontstaat, kan de  $[\text{Fe}^{3+}]$  niet groter worden dan de toegevoegde  $[\text{Fe}^{2+}]$ . De resultaten van proef 3 zijn hiermee niet in overeenstemming.
- 23  Er kan volgens de tweede verklaring alleen  $\text{I}_2$  gevormd worden als er een  $\text{CrO}_3^-$ -ion is, dit laatste ion ontstaat gelijktijdig met een  $\text{Fe}^{3+}$ -ion (zie 22 ). De vorming van  $\text{I}_2$  loopt dus gelijk op met de vorming van  $\text{Fe}^{3+}$ . Dit wordt bevestigd door proef 3.