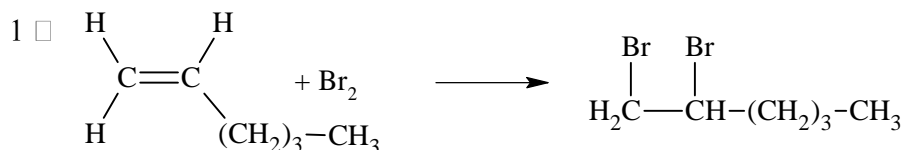


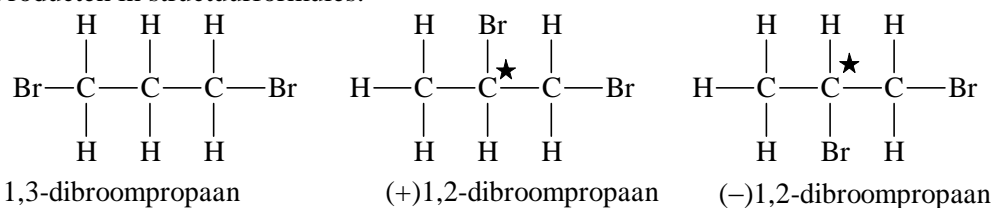
**Additie 1977-II(I)**

2  Er zijn twee manieren waarop HBr kan adderen:

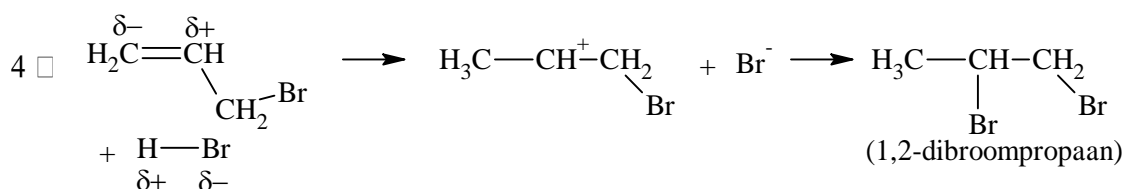
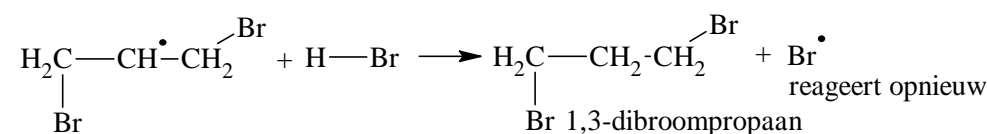
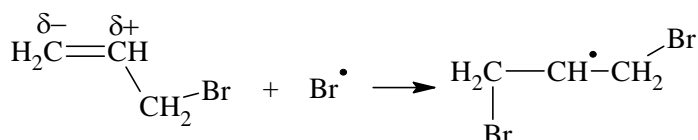
1. H komt aan C(2) en Br aan C(1). Dit levert één product (1,3-dibroompropaan).

2. H komt aan C(1) en Br aan C(2). Dit levert twee producten (de twee optische antipoden van 1,2-dibroompropaan).

Producten in structuurformules:



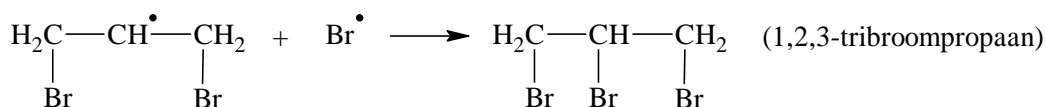
3   $4 \text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{Br}\cdot$



5  *Conclusie:* Het optreden van zowel 1,3-dibroompropaan als 1,2-dibroompropaan als product wijst erop dat beide mechanismen kunnen optreden (zie onderdelen 3  en 4

Het eerste mechanisme overheerst als er zuurstof aanwezig is (snelle reactie), in afwezigheid van zuurstof treedt het tweede mechanisme op (langzame reactie).

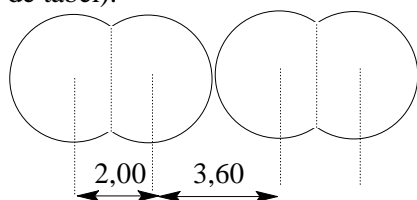
6  De volgende radicaalreactie is ook mogelijk, maar door de geringe concentratie van  $\text{Br}\cdot$  minder waarschijnlijk:

**Stralen 1977-II(II)**

7  De afstand van 2 C-atomen gelegen op de hoekpunten van de tetraëder ( $1,63 \times 54 = 2,51 \text{ \AA}$ ), dus de afstand van onderling *niet-gebonden* C-atomen.

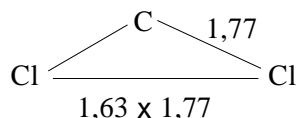
8  De atoomstraal van C is dan  $0,77 \text{ \AA}$  (de helft van de C-C-binding). van Cl is hij  $1,00 \text{ \AA}$  (de helft van

de Cl–Cl-binding). dus de C–Cl-binding zou 1,77 Å bedragen (dat klopt met de waarde van 1,78 Å uit de tabel).



De bollen zijn afgeplat in de richting waarin atoombinding optreedt.

9



Uit de gegevens is bekend dat de afstand tussen de hoekpunten van de tetraëder  $1,63 \times$  zo groot is als de afstand tussen hoekpunt en zwaartepunt. De Cl–Cl-afstand zal  $1,63 \times 1,77 = 2,89$  Å bedragen.

10

11  Het genoemde model is *niet*

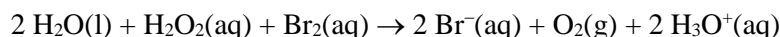
bruikbaar. Bij de plaatsing van de Cl-atomen rond het C-atoom blijkt er niet genoeg ruimte om de elektronen ongehinderd op 'vanderwaalsstraalafstand' van de Cl-kernen te plaatsen.

12  Uit de onderdelen 10  en 11  blijkt, dat de afstand van twee ongebonden (Cl)atomen ook *kleiner* kan zijn dan tweemaal de vanderwaalsstraal (van Cl). De afstand tussen twee ongebonden C-atomen (2,51 Å in de diamant) geeft dus *geen* zekerheid omtrent de waarde van de vanderwaalsstraal van een C-atoom.

(Opmerking. Binastabel 39A geeft 1,85 Å als vanderwaalsstraal voor C. Hoe deze waarde gemeten is, is ons niet bekend.)

### Reductor en oxidator 1977-II(III)

13  Broom treedt op als oxidator ( $\text{Br}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$ ) en  $\text{H}_2\text{O}_2$  als reductor ( $2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2 + 2 e^-$ ); dus de totale redoxvergelijking luidt:



14  Bromide-ionen treden op als reductor ( $2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 e^-$ ) en  $\text{H}_2\text{O}_2$  als oxidator ( $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ), zodat de totale redoxvergelijking luidt:



15   $\text{Br}_2$  wordt  $\text{Br}^-$  (o.i.v.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en  $\text{Br}^-$  wordt weer  $\text{Br}_2$  (ook o.i.v.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Steeds opnieuw levert deze kringloop een  $\text{O}_2$ -molecuul.

16  1.  $\text{H}_2\text{O}_2$  kan  $\text{I}_2$  niet reduceren, wel  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  en  $\text{F}_2$ , want de normaalpotentiaal van het  $\text{I}_2/\text{I}^-$ -koppel (0,53 V) ligt lager dan die van  $\text{H}_2\text{O}_2$  als reductor (0,68 V). Elektronen kunnen niet van +0,68 V naar +0,53 V stromen, dus niet van  $\text{H}_2\text{O}_2$  naar  $\text{I}_2$ .

2.  $\text{H}_2\text{O}_2$  kan  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  en  $\text{Cl}^-$  oxideren tot  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$  en  $\text{Cl}_2$ , want de normaal potentiaal van 1,77 V is hoger dan die van de redoxkoppels van de genoemde halogenen.

*Samengevat:* het  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ - en het  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ -koppel zijn de enige halogeenkoppels, waarvan de normaal potentiaal in ligt tussen de waarden 0,68 V en 1,77 V {de potentialen van  $\text{H}_2\text{O}_2$ }.

*Conclusie:* zowel  $\text{Br}_2$  als  $\text{Cl}_2$  (of  $\text{Br}^-$  en  $\text{Cl}^-$ ) kunnen in kleine hoeveelheden  $\text{H}_2\text{O}_2$  volledig doen ontleden.

17  In vat B komt in het begin alleen  $\text{Br}_2$  voor, dat als oxidator elektronen zal opnemen van de elektrode in B. Het hierdoor ontstane elektronentekort op de elektrode B en dus ook op die in A is er de oorzaak van dat  $\text{H}_2\text{O}_2$  bij de elektrode in A als reductor gaat optreden, onder vorming van  $\text{O}_2$ . De zuurstofontwikkeling kan maximaal 22,4 mL (0,001 mol) bedragen, indien alle  $\text{Br}_2$  in vat B (0,001 mol) zou worden omgezet in  $\text{Br}^-$  (zie reactievergelijkingen bij onderdelen 13  en 14 ).

Er wordt slechts 15 mL  $\text{O}_2$  gevormd, dus blijktbaar zijn de reacties niet aflopend, maar leiden tot een evenwichtstoestand, waarbij in vat B zowel  $\text{Br}_2$  als  $\text{Br}^-$  aanwezig zijn. Door de aanwezigheid van  $\text{Br}^-$  is in vat B nu ook een reductor aanwezig, waardoor het  $\text{H}_2\text{O}_2$  in A ook als oxidator op kan gaan treden.

Bij een bepaalde concentratieverhouding zijn deze processen met elkaar in evenwicht (er loopt geen stroom meer).

- 18  Het begin van beide processen zal hetzelfde zijn. Het ladingstransport door de zoutbrug zal nu verlopen door  $K^+$ -ionen van links naar rechts en door  $Br^-$ -ionen van rechts naar links. Er komen nu dus  $Br^-$ -ionen in ruimte A, die worden geoxideerd tot  $Br_2$ . Daarna zal  $Br_2$   $H_2O_2$  oxideren, waarbij  $O_2$ -ontwikkeling optreedt. Dit proces kan al bij de uitmonding van de zoutbrug in vat A beginnen en dus niet uitsluitend bij de elektrode.

## **Een zwavelsuspensie 1977-II(IV)**

---

- 19  Eerst treedt een zuur-basereactie op:
1.  $S_2O_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HS_2O_3^-(aq) + H_2O(l)$ , gevolgd door een *autoredoxreactie* van  $HS_2O_3^-$  waarin 1 S-atoom  $2 e^-$  opneemt en 1 S-atoom  $2e^-$  afstaat:
  2.  $HS_2O_3^-(aq) \rightarrow HSO_3^-(aq) + S(s)$
- 20  Ja, het neutraliseren diende om de vorming van S-atomen te stoppen. De reeds in de vloeistof aanwezige zwavelatomen kunnen zich langzaam verenigen tot zichtbare deeltjes.
- 21  Thiosulfaationen treden op als reductor ( $2 H_2O + 2 HS_2O_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2 H_3O^+$  oxidator ( $I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$ ), dus:
1.  $2 H_2O(l) + 2 HS_2O_3^-(aq) + I_2(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) + 2 H_3O^+(aq)$
- Op analoge wijze ontstaat de andere redoxreactie:
2.  $4 H_2O(l) + SO_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 3 H_3O^+(aq)$
- 22  2 mol thiosulfaat reduceert 1 mol  $I_2$  (zie 21 .1) en 2 mol sulfiet reduceert 2 mol  $I_2$  (zie 21 .2). Hoe meer thiosulfaat dus wordt omgezet in sulfiet, hoe meer  $I_2$  nodig is voor de titratie. Dat de hoeveelheid  $I_2$ , nodig voor titratie, toeneemt naarmate een monster later wordt genomen, wijst erop dat de omzetting van thiosulfaat tot sulfiet nog steeds (langzaam) plaatsvindt. Dus reactie 19 .2 verloopt relatief langzaam.
- 23  In 19 .1 wordt voor de reactie een molverhouding van 1 : 1 genomen. Dezelfde verhouding wordt bij proef 2 gebruikt ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol zowel van zoutzuur als van natriumthiosulfaat).
- 24  De snelheid waarmee S-atomen vrijkomen is evenredig met  $[HS_2O_3^-]$ . Deze  $[HS_2O_3^-]$  is afhankelijk van de pH, dus van de hoeveelheid toegevoegd zoutzuur, want  $HS_2O_3^-$  is een zwak zuur:
- $$HS_2O_3^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow S_2O_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

De S-vorming is dus niet alleen afhankelijk van de relatief langzame volgreactie (zie 19 .2) maar ook van de ligging van het bovenstaande evenwicht.

*Opmerking: De door Holleman waargenomen troebeling na basetoevoeging is moeilijk verklaarbaar met de geringe  $[HS_2O_3^-]$  in neutraal milieu en de door hem gemeten wachttijd zal dus eerder het gevolg zijn van aangroei van de zwaveldeeltjes tot zichtbare grootte.*