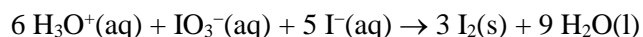


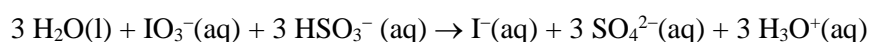
**Blauwkleuring 1978-I(I)**

- 1  De beschreven reactie is een redoxreactie, want de oxidatiegetallen van I in  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  en  $\text{I}_2$  zijn respectievelijk +5, -1 en 0. De ionenvergelijking kan worden verkregen door combinatie van de halfreactie van de oxidator ( $2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}_3\text{O}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$ ) met die van de reductor ( $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$ ), maar ook m.b.v. het principe van *gelijke totaallading* van de reagerende deeltjes *voor* en *na* de reactie. De vergelijking wordt dan kloppend gemaakt met watermoleculen:



Het gevormde jodium kan snel worden weggenomen via een tweede redoxreactie, waarbij  $\text{I}_2$  als oxidator optreedt ( $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$ ) en  $\text{HSO}_3^-$  als reductor ( $4 \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$ ). Doordat van zowel I als S het oxidatiegetal met 2 verandert, ziet de totale ionenvergelijking er als volgt uit:  $4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{s}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 3 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

- 2  Pas bij toevoeging van  $\text{KIO}_3$  treedt een reactie op. Dit kan slechts de redoxreactie tussen  $\text{IO}_3^-$  en  $\text{HSO}_3^-$ -ionen zijn, omdat er geen andere reductor aanwezig is:



(Opmerking: Maak niet de fout om  $\text{IO}_3^-$  in  $\text{I}_2$  om te zetten, want ook  $\text{I}_2$  kan door  $\text{HSO}_3^-$  worden gereduceerd; zie onderdeel 1 ).

Het ontstaan van een oranje neerslag is het gevolg van het overschrijden van het oplosbaarheidsproduct van  $\text{HgI}_2$  (na 15 seconden) door toenemende concentratie van  $\text{I}^-(\text{aq})$  ionen. Er was slechts 2,0 mmol  $\text{HgCl}_2$  aanwezig in oplossing, zodat maximaal 4,0 mmol  $\text{I}^-$ -ionen kunnen worden weggevangen via de onderstaande neerslagreactie:  $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HgI}_2(\text{s})$

- 3   $[\text{I}^-(\text{aq})]$  waarbij  $\text{HgI}_2$  begint neer te slaan, kan worden berekend m.b.v. het oplosbaarheidsproduct van  $\text{HgI}_2$ :  $K_s(\text{HgI}_2) = [\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 2,0 \cdot 10^{-11}$

$[\text{Hg}^{2+}]$  is hierin bekend, nl. 2,0 mmol in een totaalvolume van 840 mL + 160 mL = 1 liter, zodat  $[\text{Hg}^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [\text{I}^-]^2 = \frac{2,0 \cdot 10^{-11}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-8} \Rightarrow [\text{I}^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Deze concentratie kan

worden bereikt in het volume van 1 liter, indien  $10^{-4} \text{ mol I}^-$ -ionen gevormd worden binnen 15 seconden  $\Rightarrow$  snelheid  $s = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} / 15 \text{ s} = \underline{6,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}$ .

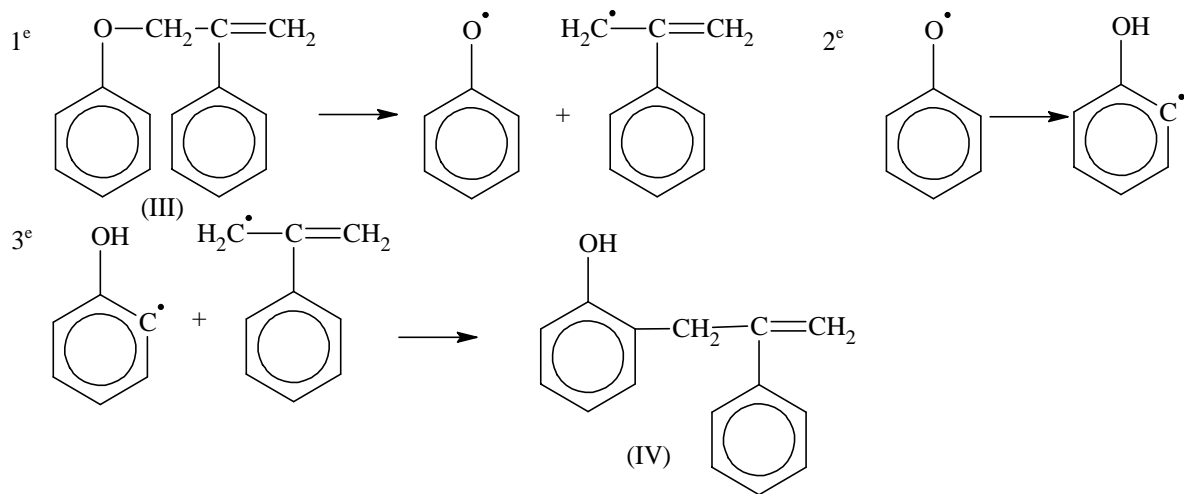
- 4  De vraagstelling wordt wat duidelijker als we de aanwezige stoffen erbij betrekken, omdat deze (zie onderdeel 5  een rol spelen bij de waar te nemen verschijnselen. Aan de oplossing van 2,0 mmol  $\text{HgCl}_2$  en 30 mmol  $\text{NaHSO}_3$  wordt 16 mmol  $\text{KIO}_3$  toegevoegd. De laatste stof is t.o.v.  $\text{NaHSO}_3$  in overmaat aanwezig, omdat volgens de ionenvergelijking (zie onderdeel 1  3 mol  $\text{HSO}_3^-$  met slechts 1 mol  $\text{IO}_3^-$  reageren (dus 30 mmol met slechts 10 mmol). Zodra alle  $\text{HSO}_3^-$ -ionen gereageerd hebben (totale duur ongeveer 30 seconden) kan er een reactie plaatsvinden tussen (overmaat)  $\text{IO}_3^-$  en gevormde  $\text{I}^-$ -ionen, waarbij  $\text{I}_2$  ontstaat (zie onderdeel 1  dat de blauwkleuring veroorzaakt.
- 5  In tegenstelling tot de situatie bij onderdeel 4  is nu het  $\text{HSO}_3^-$  in overmaat aanwezig, zodat geen  $\text{IO}_3^-$ -ionen (naast  $\text{I}^-$ -ionen) overblijven. Daarom kan er geen  $\text{I}_2$  worden gevormd en tevens blijven  $\text{I}^-$ -ionen aanwezig in de oplossing.

Volgens de gegevens (vermeld onder onderdeel 1  kan daardoor  $\text{HgI}_2$  oplossen onder de vorming van  $\text{HgI}_4^{2-}$ -ionen (neerslag verdwijnt en er ontstaat een vrijwel kleurloze vloeistof).

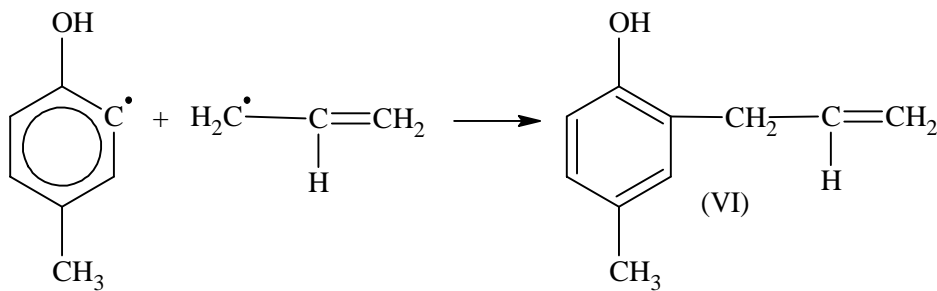
- 6  De oplosvergelijking van  $\text{HgI}_2$  in  $\text{I}^-$ -bevattend water luidt als volgt:  $\text{HgI}_2(\text{s}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HgI}_4^{2-}(\text{aq})$ .  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{I}^-$  komen hierin voor in een verhouding van 1 : 4. Bij onderdeel 5  reageren alle  $\text{IO}_3^-$ -ionen tot  $\text{I}^-$ -ionen: er ontstaat dus totaal 16 mmol  $\text{I}^-$ . Hiermee kunnen 4 mmol  $\text{Hg}^{2+}$ -ionen neerslaan (met 8 mmol  $\text{I}^-$ ) en juist oplossen (met de overige 8 mmol  $\text{I}^-$ ). Daarvoor moest men dus 4 mmol  $\text{HgCl}_2$  oplossen.

## Allyl 1978-I(II)

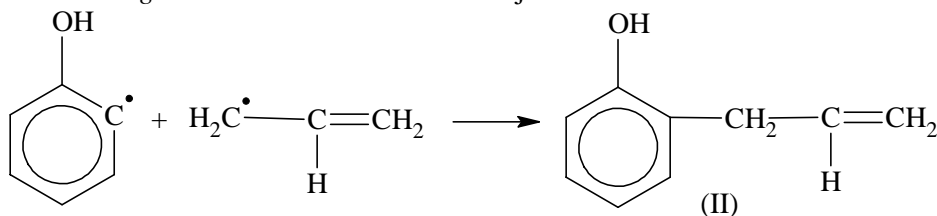
- 7  Het zijn isomeren omdat de molecuulformule van beide stoffen gelijk is: C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O  
 8  Indien wordt uitgegaan van dissociatie van III bij verhitting, treden de volgende reacties op:



- 9  Op dezelfde wijze ontstaat product VI uit V met als laatste stap de combinatie van de allylgroep en de aromatische groep (beide radicalen) door een bindend elektronenpaar te vormen.

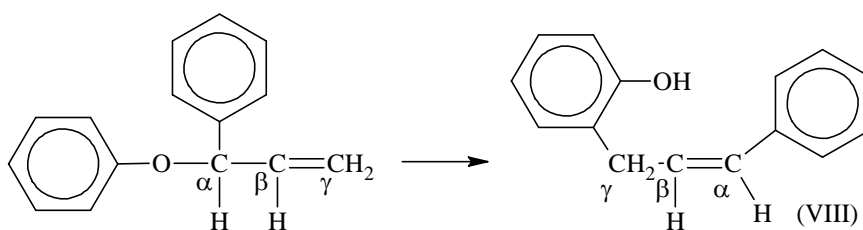


Als een *mengsel* van III en V wordt verhit zijn er ook andere combinaties van radicalen mogelijk, bv.:



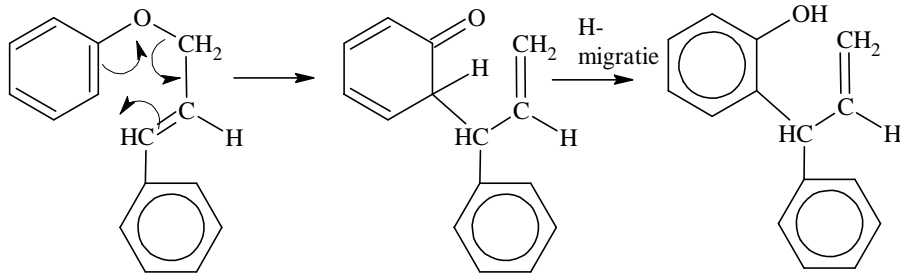
Het ontbreken van II in het reactieproduct wijst erop, dat er een ander mechanisme (dan het hierboven beschrevene) optreedt.

- 10  De ontdekking dat IX uit VII ontstaat, wijst erop, dat er een binding naast het  $\alpha$ -C-atoom wordt verbroken, maar een nieuwe binding naast het (oorspronkelijke)  $\gamma$ -C-atoom wordt gevormd. Als we beginnen met een verbinding waarin de fenylgroep aan het  $\alpha$ -C-atoom vastzit, zou VIII als product op kunnen treden:



- 11  Volgens onderdeel 9  blijft de allylgroep bij dezelfde aromatische groep, waaraan hij oorspronkelijk gebonden was. Volgens onderdeel 10  treedt 'omkering' van de allylgroep op. Beide verschijnselen

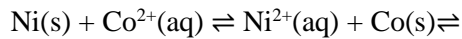
kunnen worden verklaard met een mechanisme, waarin beide groepen nooit los van elkaar komen:



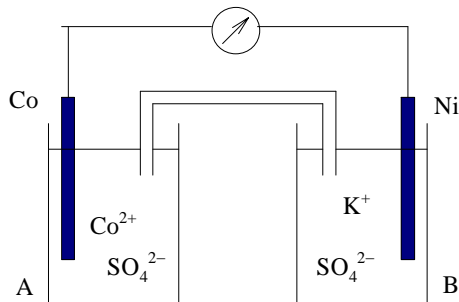
*Opmerking: Dit mechanisme verklaart tevens waarom in alle genoemde producten de allylgroep steeds op de 2-plaats (ortho-plaats) komt te zitten.*

### NiCo-evenwicht 1978-I(III)

- 12  De beschreven situaties wijzen op een redoxevenwicht, waarin zowel nikkel als kobalt in twee oxidatietoestanden voorkomen:

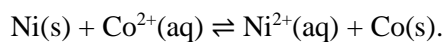


- 13  Opstelling met de in oplossing voorkomende ionen:



- 14  1. Voordat Ni<sup>2+</sup> wordt toegevoegd aan B zijn er reeds (weinig) Ni<sup>2+</sup>-ionen aanwezig t.g.v. de reactie Ni(s) → Ni<sup>2+</sup>(aq) + 2 e<sup>-</sup> die altijd enigszins optreedt als een nikkelstaaf in water wordt gebracht. Door de toevoeging van NiSO<sub>4</sub> zal [Ni<sup>2+</sup>] stijgen en daarmee de snelheid van de terugreactie: Ni<sup>2+</sup>(aq) + 2 e<sup>-</sup> → Ni(s) zodat er elektronen van de staaf worden gebonden; de plaat wordt daardoor minder negatief.

Bij deze proef blijkt dat hierdoor het potentiaalverschil tussen beide staven afneemt, totdat de potentiaal die behoort bij het evenwicht Ni(s) ⇌ Ni<sup>2+</sup>(aq) + 2 e<sup>-</sup> tenslotte gelijk is aan die van het (elektrode) evenwicht Co(s) ⇌ Co<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>. Daardoor worden er geen elektronen meer aan- of afgevoerd bij beide staven en verkeert het hele systeem dus in evenwicht:



2. Hierbij behoort dezelfde *K* als in onderdeel 12 , het verschil is dat oxidator en reductor aanwezig zijn in verschillende bekerglazen en slechts via elektrische stroomgeleiding met elkaar in verbinding staan. *K* is verder slechts van de temperatuur afhankelijk.

- 15  In *K* komen slechts de opgeloste stoffen voor, dus  $K = [\text{Ni}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ .

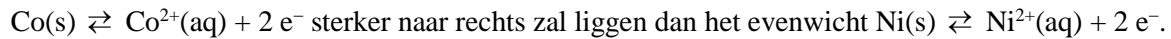
Gegeven is: [Co<sup>2+</sup>] = 0,10 mol/L. Toegevoegd 12,0 mL 0,10 molair nikkelsulfaatoplossing, dus 1,2 mmol Ni<sup>2+</sup>-ionen. Deze bevinden zich in een volume van 90 + 12 = 102 mL.

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{1,2 \text{ mmol}}{102 \text{ mL}} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}, \text{ zodat } K = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 12 \cdot 10^{-2} = 0,12$$

*(Opmerking: Hierbij is aangenomen, dat de bestaande concentraties door het geringe elektronentransport gedurende de toevoeging van NiSO<sub>4</sub> verwaarloosbaar kleine veranderingen hebben ondergaan.)*

16 □ Er zijn hier twee redeneringen mogelijk die tot hetzelfde antwoord leiden:

I. Volgens de tabel van normaalpotentialen (bv. Binastabel 48) is Co een sterkere reductor dan Ni (Ni is edeler). Bij dezelfde ionenconcentraties geldt daardoor dat het evenwicht



De Ni-staaf is dus de (relatief) positieve staaf.

II. Uit onderdeel 15 □ volgt dat  $K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 0,12$

Op het moment dat de beide platen met elkaar worden verbonden is er geen evenwicht want

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 1; \text{ om weer de evenwichtsvoorwaarde te bereiken } (K = 0,12), \text{ zal } [\text{Ni}^{2+}] \text{ afnemen en } [\text{Co}^{2+}]$$

toenemen.

Dit is mogelijk doordat bij het omkeerbare proces  $\text{Ni(s)} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  de reactie naar links en bij  $\text{Co(s)} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  de reactie naar rechts gaat overheersen totdat een nieuwe evenwichtstoestand is bereikt. Tijdens deze reacties worden bij de Ni- staaf elektronen gebonden en bij de Co-staaf vrijgemaakt. De hierdoor ontstane elektronenstroom loopt dus van Co naar Ni, de nikkelstaaf is dus de (relatief) positieve elektrode.

17 □ Als de stroomsterkte nul is geworden, is er weer sprake van evenwicht tussen de beide staven, zodat

weer geldt:  $K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 0,12$ . Indien  $[\text{Ni}^{2+}]$  met  $x \text{ mol L}^{-1}$  is afgenomen t.o.v. de begintoestand, is

$[\text{Co}^{2+}]$  met  $x \text{ mol L}^{-1}$  toegenomen (omdat de oplossingen in beide bekerglazen hetzelfde volume hebben).

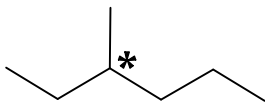
$$\text{Dus: } \frac{0,10 - x}{0,10 + x} = 0,12 \Rightarrow 0,10 - x = 1,2 \cdot 10^{-2} + 0,12x \Rightarrow 1,12x = 8,8 \cdot 10^{-2} \Rightarrow x = 0,08 \text{ mol L}^{-1}$$

(afgerond op 2<sup>e</sup> decimaal). Bij evenwicht geldt dus  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,10 - 0,08 = \underline{0,02} \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{Co}^{2+}] = 0,10 + 0,08 = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$

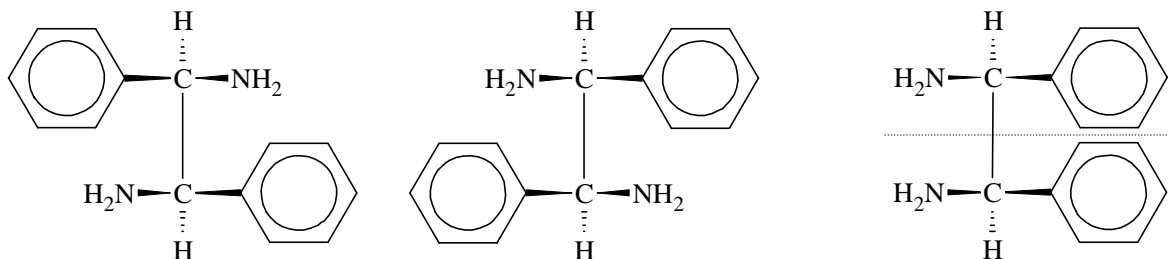
*Opmerking: De som der concentraties voor de reactie ( $0,10 + 0,10 = 0,20$ ) moet gelijk zijn aan die van na de reactie ( $0,02 + 0,18 = 0,20$ ).*

## Platina in stereo 1978-I(IV)

18 □ In een dissymmetrisch alkaan moet een C-atoom voorkomen, omringd door vier verschillende groepen. Het eenvoudigste alkaan dat hieraan voldoet is 3-methylhexaan (er zijn natuurlijk veel meer mogelijkheden)



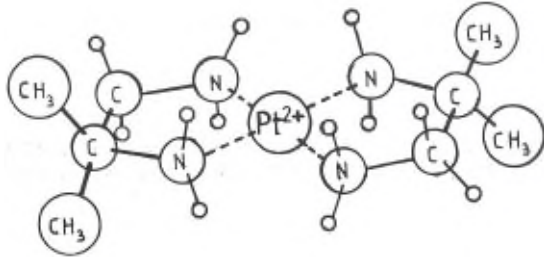
19 □ Voor 1,2-difenylethaan-1,2-diamine- zijn drie ruimtelijke verschillende structuren mogelijk:



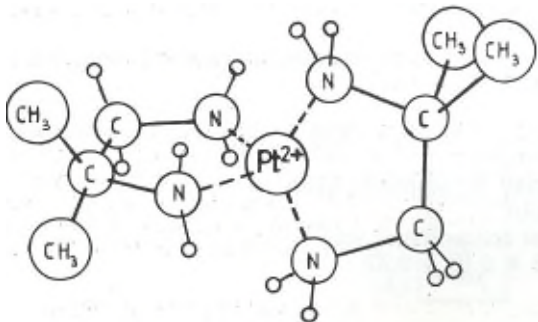
De derde structuur bezit een inwendig spiegelvlak. In deze z.g. 'antivorm' zijn beide asymmetrische C-atomen omringd met *dezelfde* groepen. Daardoor is de grootte van draaiing van het polarisatievlak

van licht door het ene C-atoom *gelijk maar tegengesteld* aan die door het andere C-atoom. Het netto-effect hiervan is, dat de stof geen optische activiteit vertoont.

- 20  Ja, in de tweede structuur liggen de twee paren (eindstandige) methylgroepen verder van elkaar af (vergelijkbaar met de *trans*vorm bij *cis-trans*-isomerie).



- 21  Ja, er is een tweede mogelijkheid, waarbij *één* der ringen omgekeerd vast zit aan het  $\text{Pt}^{2+}$ -ion.



- 22  De structuren  $B_1$  en  $B_2$  bezitten geen inwendig spiegelvlak en zullen dus optische activiteit vertonen.  $A_1$  en  $A_2$  bezitten beide een inwendig spiegelvlak loodrecht op het vlak van tekening (in het vlak van de ringen).  $A_1$  en  $A_2$  komen dus voor in de bedoelde (niet optisch actieve) zouten  $\Rightarrow$  model I is juist.