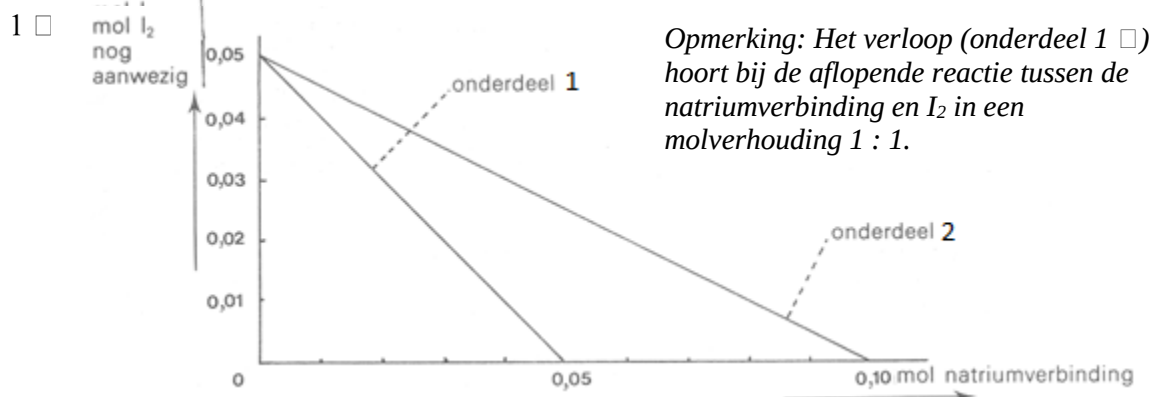
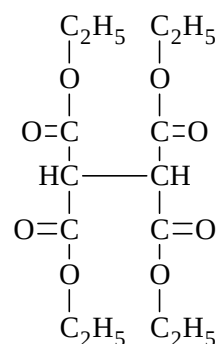


Malonzure diëthylester 1979-II(I)

- 2 ☐ Uit de formule van het reactieproduct ($C_{14}H_{22}O_8$) blijkt dat een soort 'verdubbeling' van de uitgangsstof heeft plaatsgevonden. Koppeling is het meest aannemelijk op de plaats, waar het joodatoom was gebonden, zodat de nevenstaande structuurformule wordt gevonden:
- 3 ☐ Bij directe vorming van $C_{14}H_{22}O_8$ uit de natriumverbinding en jood behoort de reactievergelijking: $2 C_7H_{11}O_4^- + I_2 \rightarrow C_{14}H_{22}O_8 + 2 I^-$

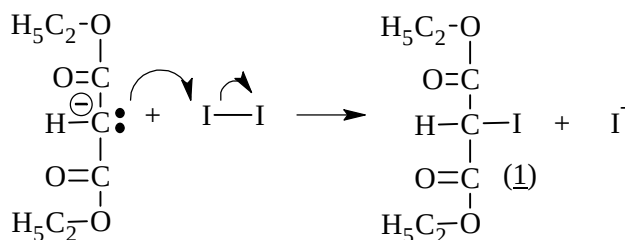
De molverhouding van de reactanten is nu dus 2 : 1, het bijbehorende verloop is bij het antwoord van 1 ☐ aangegeven.

- 4 ☐ Bij vergelijking van figuur 1 met de figuur behorend bij onderdeel 1 ☐ blijkt, dat vanaf 0,03 mol toegevoegde natriumverbinding een afwijking naar boven gaat optreden, als gevolg van een reactie die wel de natriumverbinding gebruikt maar geen jood (of misschien minder jood dan in 1 : 1 molverhouding).

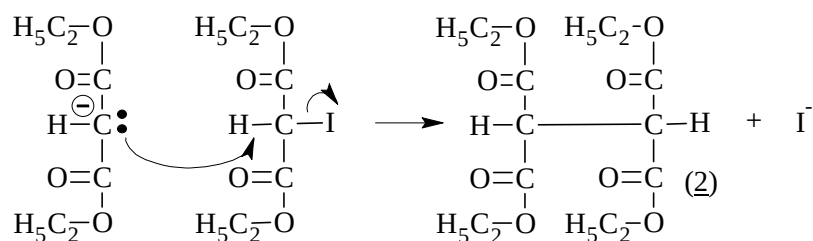


Opmerking: Het is mogelijk (maar niet noodzakelijk) uit de gegeven figuur 1 kwantitatief te bepalen hoeveel van elk product aanwezig is bij bv. 0,05 mol toegevoegde natriumverbinding. Er is dan nog 0,010 mol I_2 over, zodat 80% (0,040 mol I_2) gereageerd heeft met 0,040 mol natriumverbinding. De overige 0,010 mol natriumverbinding heeft geen I_2 gebruikt, maar in plaats daarvan 0,010 mol joodverbinding, waarmee 0,010 mol $C_{14}H_{22}O_8$ is gevormd. Na toevoeging van 0,050 mol natriumverbinding is dus naast 0,030 mol joodverbinding, 0,010 mol $C_{14}H_{22}O_8$ gevormd.

- 5 ☐ De afname van de hoeveelheid jood loopt aanvankelijk (tot ongeveer 0,025 mol) volgens het diagram van onderdeel 1 ☐. Dit wijst erop, dat in het begin (bijna) uitsluitend de joodverbinding 1 wordt gevormd:



Naarmate er meer van 1 in de oplossing ontstaat, kan de toegevoegde natriumverbinding niet alleen met I_2 maar ook met 1 reageren, waardoor het 'verdubbelingsproduct' 2 kan ontstaan:



Tijdens de eerste reactie neemt de concentratie (vrij) jood af: hierdoor neemt de tweede reactie in betekenis toe. Dit effect wordt steeds sterker, naarmate de reactie vordert (we zien dan ook een 'holle' vorm van het diagram).

Opmerking: De beschreven reacties zijn van het S_N2 -type, dit wordt echter niet uitdrukkelijk gevraagd.

- 6 ☐ Bij elke toegevoegde druppel joodoplossing ontstaat in eerste instantie de organische joodverbinding 1 die echter met de overmaat natriumverbinding verder reageert tot het 'verdubbelingsproduct' 2. Dit is dus tenslotte het enige organische reactieproduct; er ontstaat uiteraard ook NaI (zie 5 ☐.

Zuur koolzuur 1979-II(II)

- 7 ☐ Een kooldioxideoplossing is weliswaar zwakker zuur ($pK_z = 6,36$) dan zoutzuur ($pK_z < 0$) en azijnzuur ($pK_z = 4,77$) maar toch sterker dan een NaH_2PO_4 -oplossing ($pK_z = 7,21$). Het zwakste zuur, H_2PO_4^- , geeft echter nog steeds ogenblikkelijke ontkleuring, zodat de wachttijd in het geval van een CO_2 -oplossing niet aan de zuursterkte kan worden toegeschreven.
- 8 ☐ Ontkleuring van fenoltaleïen treedt pas op, nadat alle OH^- -ionen zijn weggenomen; daarna neemt de kleurstof de protonen op (fenoltaleïen treedt nl. op als base). CO_2 alleen is niet in staat om protonen te leveren: H_2CO_3 alleen is daartoe wel in staat, maar de zuursterkte hiervan is te groot om de wachttijd te verklaren.

De conclusie hieruit moet dan ook zijn dat H_2CO_3 de benodigde protonen levert, maar dat er niet genoeg H_2CO_3 -moleculen zijn om direct alle OH^- -ionen te neutraliseren. De daarvoor benodigde H_2CO_3 -moleculen kunnen echter door het (naar rechts verschuivende) evenwicht $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ worden bij gevormd, hetgeen blijkbaar enige tijd duurt.

- 9 ☐ Het eerste neerslag is afkomstig van H_2CO_3 en de daarvan afgeleide HCO_3^- - en CO_3^{2-} -ionen; het tweede neerslag is een maat voor de hoeveelheid, in het koolzuurevenwicht, aanwezige CO_2 .

$M(\text{BaCO}_3) = 197$, zodat $3,94 \text{ g BaCO}_3 = \frac{3,94}{197} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol BaCO}_3$, zodat er in het evenwicht in 1 liter $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$ aanwezig was $\Rightarrow [\text{CO}_2] = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ (vergelijking met het gegeven laat zien dat CO_2 blijkbaar maar zeer weinig tot H_2CO_3 reageert).

Het eerste neerslag, $17,4 \text{ mg BaCO}_3$, komt overeen met $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol BaCO}_3$, afkomstig van $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol H}_2\text{CO}_3$, HCO_3^- en CO_3^{2-} -ionen. De laatstgenoemde ionen zijn t.o.v. HCO_3^- relatief weinig aanwezig (want HCO_3^- is zeer zwak zuur)

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = 8,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (1)$$

$$\text{Uit } \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ ontstaat zowel } \text{HCO}_3^- \text{ als } \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (2)$$

$$\text{Uit (1) en (2) volgt: } [\text{H}_2\text{CO}_3] = 8,8 \cdot 10^{-5} - 6,6 \cdot 10^{-5} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

$$\text{Dus } [\text{CO}_2] : [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,00 \cdot 10^{-2} : 2,2 \cdot 10^{-5} = 9,1 \cdot 10^2 \text{ (afgerond } 9 \cdot 10^2) : 1.$$

- 10 ☐ $[\text{CO}_2] = 900 \times [\text{H}_2\text{CO}_3]$ zodat de noemer van K_z (ongeveer) 900 maal zo klein is als die van $K \Rightarrow K_z = 9 \cdot 10^2 \times K = 9 \cdot 10^2 \times 2,2 \cdot 10^{-7} = 2,0 \cdot 10^{-4}$.

Opmerking: Behalve uit K kan K_z ook uit de afzonderlijke, berekende concentraties worden bepaald.

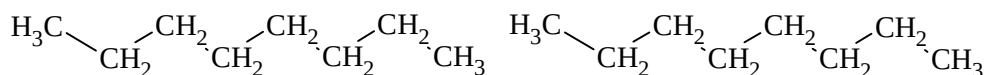
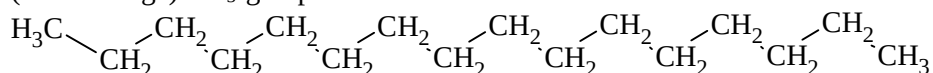
- 11 ☐ 1. Door reactie met dimethylamine wordt CO_2 weggenomen; daardoor is het evenwicht $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ verstoord en kan koolzuur in CO_2 en H_2O uiteenvallen voordat BaCl_2 wordt toegevoegd.
2. Het dimethycarbamaat is door verwarming weer te ontleden in CO_2 en dimethylamine. Dit wijst op een evenwicht (dat bij kamertemperatuur extreem aan de carbamaatkant ligt):



De hoeveelheid CO_2 in dit evenwicht zal weliswaar zeer klein zijn t.o.v. de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid CO_2 , maar waarschijnlijk niet-verwaarloosbaar t.o.v. de ook zeer kleine hoeveelheden H_2CO_3^- en HCO_3^- . Bovendien verschuift dit evenwicht naar links bij wegnemen van CO_2 , gedurende de tijd dat het eerste neerslag en het filtraat gescheiden worden.

Ureumtunnels 1979-II(III)

- 12 ☐ 3-Ethyl-octaan en cyclo-octaan kunnen zich niet strekken tot een langgerekte keten die de zigzagvorm heeft; 3-ethyl-octaan niet omdat het vertakt is bij C(3), cyclo-octaan niet omdat het een cyclische verbinding is.
- 13 ☐ De 'tunnels' bieden plaats aan de moleculen in hun langste vorm. Twee achter elkaar liggende octaanomoleculen zijn echter langer dan één hexadecaanmolecuul, omdat in het eerste geval meer (eindstandige) CH_3 -groepen voorkomen:



- 14 ☐ Opvulling van een 'tunnel' met een hexadecaanmolecuul geeft vanderwaalsinteractie tussen ureummoleculen en de CH_2 -groepen van de alkaanketen, behalve naast de eindstandige CH_3 -groepen waarbij een kleine 'open' ruimte optreedt tot het volgende molecuul. Het aantal 'open' ruimten is bij octaan hoger en daardoor is de totale (vanderwaals) bindingsenergie (per eenheidslengte van de 'tunnels') voor octaan lager, waardoor insluiting van hexadecaan in de kristallen de voorkeur geniet.
- 15 ☐ De vorming van kristallen, bestaande uit ureummoleculen en 'vrije' alkaanmoleculen heeft een vermindering van de entropie (wanorde van het systeem) tot gevolg, die de kristalvorming tegenwerkt. Of voor een bepaalde alkaansoort de kristalvorming toch mogelijk is, is afhankelijk van de grootte van de (vanderwaals) bindingsenergie (per mol) tussen de ureummoleculen en de alkaanmoleculen. Deze factor, gunstig voor kristalvorming, is voor de 'kleine' moleculen hexaan en butaan blijkbaar niet groot genoeg om het entropieverlies te compenseren.

Opmerking: ΔH is negatief en ΔS eveneens; indien ΔH klein is, kan gelden: $\Delta H - T \Delta S > 0$. Bij deze (thermodynamische) voorwaarde verloopt een proces niet.

- 16 ☐ Schlenck neemt aan, dat de tunnelvormige ruimten o.a. ontstaan door waterstofbruggen tussen ureummoleculen. Aannemende dat ook thioüream dergelijke 'tunnels' kan vormen d.m.v. waterstofbruggen, zullen deze 'tunnels' een grotere diameter hebben, t.g.v. de grotere afmeting van de zwavelatomen (t.o.v. zuurstof). Daardoor kunnen ze bij thioüream blijkbaar ook plaats bieden aan het vertakte molecuul 2,4,6-trimethyloctaan.

Hoe snel is jodaat? 1979-II(IV)

- 17 ☐ Bij meting 3 wordt uitgegaan van $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol HSO_3^- -ionen in 50 mL. Als $5,5 \cdot 10^{-3}$ mol IO_3^- -ionen worden toegevoegd, reageren hiervan $1/3 \times 1,4 \cdot 10^{-4} = 4,7 \cdot 10^{-5}$ mol IO_3^- -ionen (molverhouding in reactievergelijking is 1 : 3). De afname van IO_3^- ionen bij volledige reactie bedraagt dan ook nog geen 1% van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid.
- 18 ☐ Omdat meting 3 al aan de in 17 ☐ genoemde voorwaarden voldoet, zullen metingen 4 en 5 daar ook zeker aan voldoen, zodat bij voorkeur deze metingen genomen worden om het gevraagde aan te tonen (zie onderstaande tabel). Evenredigheid tussen gemiddelde snelheid 5 en $[\text{IO}_3^-]$ houdt in:

$$\bar{s} = k[\text{IO}_3^-] \text{ en dus } \frac{\bar{s}}{[\text{IO}_3^-]} = k \text{ (constante).}$$

Proef	$[\text{IO}_3^-]$	afname HSO_3^-	tijdsduur	$\bar{s}$ (in mol/s)	$\frac{\bar{s}}{[\text{IO}_3^-]}$
3	0,110 mol/L	$1,4 \cdot 10^{-4}$ mol	65 s	$0,215 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
4	0,166 mol/L	$1,4 \cdot 10^{-4}$ mol	45 s	$0,311 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
5	0,208 mol/L	$1,4 \cdot 10^{-4}$ mol	35 s	$0,400 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$

De laatste kolom laat zien, dat aan de gestelde voorwaarde is voldaan.

- 19 ☐ De aanvangssnelheid is groter, als met een hogere concentratie van HSO_3^- -ionen wordt begonnen. Deze concentratie neemt tijdens het reactieverloop echter af. Na enige tijd zal bv. $5,3 \cdot 10^{-4}$ mol sulfiet afgenomen zijn tot $4 \cdot 10^{-4}$ mol (zie diagram II). De reactie vanaf dat moment zou zeker nog 6 s moeten duren, zodat de tijd, vermeld in diagram II bij $5,3 \cdot 10^{-4}$ mol zeker niet korter dan deze 6 s zou mogen zijn.

In feite verwachten we dat elke blauwkleuring pas na meer dan 120 s zou optreden. Dat vaak een veel kortere tijdsduur wordt gevonden, wijst op nog *een andere factor* die de reactiesnelheid doet toenemen, als de toegevoegde hoeveelheid HSO_3^- wordt vergroot.

- 20 ☐ 1. De pH wordt lager want er ontstaan H^+ (H_3O^+)-ionen volgens de reactie:
 $\text{IO}_3^- + 3 \text{HSO}_3^- + \text{I}^- \rightarrow 3 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+$ (zie opgave).
 2. Nee, want er reageren verschillende hoeveelheden HSO_3^- -ionen (die ook verschillende hoeveelheden H_3O^+ -ionen leveren).
- 21 ☐ Uit diagram III is af te lezen dat de reactiesnelheid groter is naarmate de pH kleiner is.

Bij gebruik van grotere hoeveelheden HSO_3^- -ionen ontstaan meer H_3O^+ -ionen en de redoxreactie vindt dan plaats bij een gemiddeld lagere pH dan bij gebruik van kleine hoeveelheden HSO_3^- -ionen. Het is dus de pH-factor, die de tijd tot blauwkleuring bij hogere $[\text{HSO}_3^-]$ tot onder 120 s doet dalen.

Opmerking: Er blijkt geen correlatie te bestaan tussen de reactiesnelheden die uit het diagram II resp. III zijn af te leiden (de getallenvoorbeelden zijn dus niet praktisch bruikbaar).