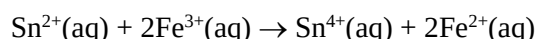


Fluorescentie**1980-I(I)**

Het oxidatiegetal van Sn verandert hierbij van +2 naar +4 ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-}$) en dat van Tl van +3 naar +1 ($\text{Tl}^{3+} + 3\text{Cl}^{-} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{TlCl}_3^{2-}$)

- 2 ☐ Uit fig. 1.2 blijkt dat er reeds Sn^{2+} -oplossing is gebruikt (0,06 mL) voordat fluorescentie begint op te treden. Dit wijst erop dat Sn^{2+} met een *andere* oxidator dan met Tl^{3+} heeft gereageerd:



Opmerking. Het $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ -ion geeft blijkbaar geen fluorescentie.

- 3 ☐ Er zijn hier twee typen antwoorden mogelijk:

I Reactiekinetisch

Sn^{2+} reageert makkelijker met Fe^{3+} dan met Tl^{3+} (zie onderdeel b). Fe^{3+} is dus een sterkere oxidator dan Tl^{3+} . Naast dit verschil in reactiviteit van de oxidatoren spelen ook hun concentraties een rol: Sn^{2+} -ionen zullen hoofdzakelijk met Fe^{3+} -ionen reageren, maar vanaf de eerste toevoeging komt ook reactie met Tl^{3+} -ionen voor. De hierbij gevormde TlCl_3^{2-} -ionen geven echter geen fluorescentie, omdat ze weer *snel* door oxidatie met Fe^{3+} -ionen in Tl^{3+} - en Cl^{-} -ionen worden omgezet. Als $[\text{Fe}^{3+}]$ tijdens de titratie afneemt, reageren de Fe^{3+} -ionen zowel minder vaak met Sn^{2+} als met TlCl_3^{2-} , terwijl de reactie tussen Sn^{2+} - en Tl^{3+} -ionen blijft doorgaan. Het gevolg is een beginnende fluorescentie (van TlCl_3^{2-}) voordat alle Fe^{3+} -ionen zijn weggenomen.

II M b v. redoxpotentialen

Een redoxkoppel kan in een oplossing een bepaalde redoxpotentiaal veroorzaken. Zijn er meerdere redoxkoppels aanwezig, dan hoort daarbij een *gemeenschappelijke* (evenwichts) *potentiaal*.

$$V_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = V_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = V_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}_3^{2-}}$$

Volgens Nernst (zie BINAS, tabel 36) geldt dan bijv.:

$$V_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = V^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = V_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}_3^{2-}} = V^{\circ}_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}_3^{2-}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Tl}^{3+}][\text{Cl}^{-}]^3}{[\text{TlCl}_3^{2-}]} \Rightarrow$$

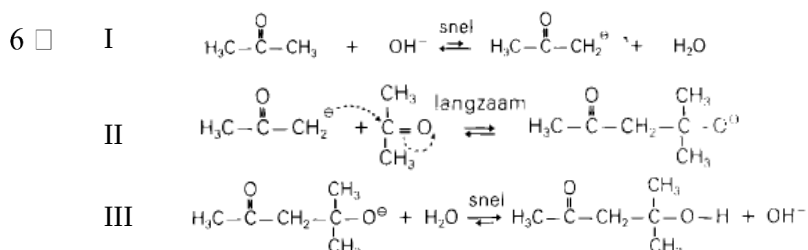
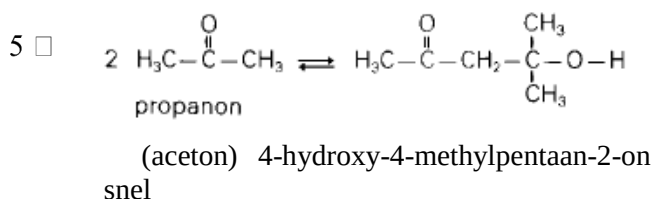
$$V^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - V^{\circ}_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}_3^{2-}} = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Tl}^{3+}][\text{Cl}^{-}]^3}{[\text{TlCl}_3^{2-}]} - \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)^2 = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Tl}^{3+}][\text{Cl}^{-}]^3 [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{TlCl}_3^{2-}] [\text{Fe}^{3+}]^2}$$

De uitdrukking achter het log-teken komt overeen met de evenwichtsconstante K van het volgende evenwicht: $\text{TlCl}_3^{2-} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Tl}^{3+} + 3\text{Cl}^{-} + 2\text{Fe}^{2+}$

Hieruit volgt, dat er naast Fe^{3+} altijd (fluorescerend) TlCl_3^{2-} zal zijn, maar de concentratie hiervan wordt pas meetbaar, indien $[\text{Fe}^{3+}]$ sterk is afgenomen (door reactie met Sn^{2+} -ionen) en het evenwicht naar links is verschoven.

Opmerking. Let erop dat $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ in de uitwerking wordt gekwadrateerd, hetgeen noodzakelijk is om een gemeenschappelijke factor $\frac{0,059}{2}$ voor het logaritmeteken te krijgen.

- 4 ☐ Voor de titratie van Tl^{3+} is $0,20 - 0,08 = 0,12$ mL van $8,0 \cdot 10^{-4}$ molair tin(II)chloride-oplossing gebruikt, waarin $0,96 \cdot 10^{-4}$ mmol Sn^{2+} voorkomt. Het monster van 10,0 mL zoutoplossing bevatte dus ook $0,96 \cdot 10^{-4}$ mmol Tl^{3+} (zie reactievergelijking bij onderdeel 1 ☐ $\Rightarrow [\text{Tl}^{3+}] = 0,96 \cdot 10^{-4}$ mmol/10,0 mL $= 0,96 \cdot 10^{-5}$ mmol mL $^{-1}$ $= 0,96 \cdot 10^{-5}$ mol L $^{-1}$).



Opmerking: Het gebruik van elektronenformules (waarin alle elektronenparen, ook de niet-bindende zijn aangegeven) geeft een duidelijker beeld van het mechanisme van een reactie. Er zijn hier echter structuurformules gebruikt, omdat dat in de opgave werd gevraagd.

7 □ Zolang er zuur aanwezig is, zullen de toegevoegde OH^- -ionen bij voorkeur hiermee reageren i.p.v. met (het zeer zwakke zuur) propanon. De enkele (organische) negatieve ionen die toch via stap 2 □.I worden gevormd, worden met het aanwezige zuur weer *snel* in propanon omgezet, omdat de dimerisatie (stap 2 □.II) *veel langzamer* verloopt (zie uitwerking onderdeel 2 □)

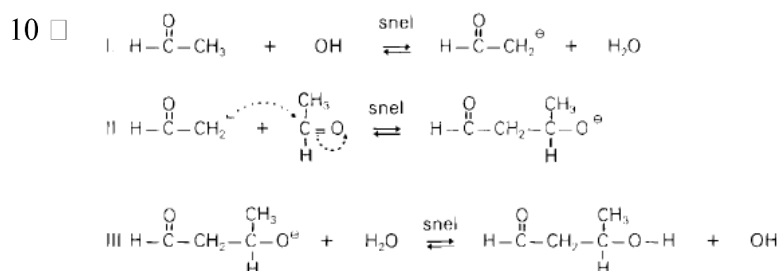
8 □ Het equivalentiepunt is bereikt na 4 minuten. De KOH-oplossing werd toegevoegd met $12,5 \cdot 10^{-3}$ mL per minuut, zodat $4 \times 12,5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-2}$ mL van 1,00 molair KOH-oplossing is gebruikt. Hiermee is $5 \cdot 10^{-2}$ mmol (éénbasisch) stearinezuur geneutraliseerd.
 $5 \cdot 10^{-2}$ mmol stearinezuur ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, BINAS tabel 67B) heeft een massa van $5 \cdot 10^{-2} \times 284 = 1420 \cdot 10^{-2}$ mg = 14,2 mg. In 15,0 mg kaarsvet is het gehalte stearinezuur dus $\frac{14,2}{15,0} \times 100\% = 94,7\%$ (afronden op drie significante cijfers).

Opmerking: In het (kleine) diagram, zoals hier weergegeven, is meting van de tijd t.g.v. de lijndikte van de curve niet mogelijk in drie significante cijfers. In de praktijk zal deze tijdmeting nauwkeuriger geschieden door een meer uitgerekte tijd te kiezen (bijv. elke mm is 2 seconden).

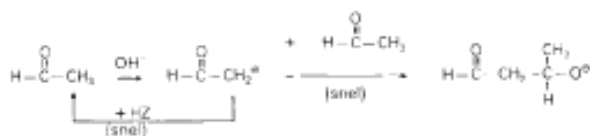
9 □ De neutralisatie- en dimerisatie-enthalpie worden bepaald *per mol*. De neutralisatie heeft (volgens onderdeel 8 □ slechts betrekking op $5 \cdot 10^{-2}$ mmol, terwijl de dimerisatie een veel groter aantal mol propanon betreft (volgens gegeven: 12% van 4 g propanon, $M = 58$, dus $0,48 \text{ g} = \frac{0,48}{58} \text{ mol} = 8,3 \text{ mmol}$)

Ondanks de (misschien) lagere dimerisatie-enthalpie (per mol) zal dimerisatie van het ruim honderdvijftigvoudige aantal moleculen propanon voor een groter warmte-effect zorgen dan de neutralisatie van het relatief kleine aantal moleculen stearinezuur.

Opmerking In tegenstelling tot de neutralisatiereactie is voor de dimerisatiereactie geen equivalente hoeveelheid OH^- -ionen noodzakelijk; OH^- -ionen worden bij stap 6 □ III weer teruggevormd en hebben dus een katalytische werking.



- 11 ☐ In tegenstelling tot propanon kan ethanol *snel* dimeriseren (stap 10 ☐.II is veel sneller dan stap 6 ☐.II). Hierdoor kan de dimerisatiereactie concurreren met de snelle terugreactie van het (organische) negatieve ion met aanwezig zuur:

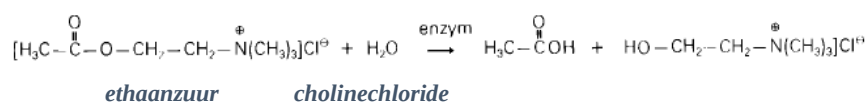


Een bepaald deel der OH^- -ionen heeft op deze wijze de dimerisatie op gang gebracht (met warmteeffect!) voordat alle HZ is geneutraliseerd.

Acetylcholine

1980-I(III)

- 12 ☐ De formule van cholinechloride hoeft niet gegeven te zijn, want deze kan uit die van de ester, m b v de onderstaande hydrolysereactievergelijking, worden afgeleid.



- 13 ☐ Indien de esterconcentratie $[A]$ hoog is, zal het evenwicht $E + A \rightleftharpoons EA$ sterk naar rechts liggen. Een verhoging van $[A]$ zal dan geen meetbare verhoging van $[EA]$ opleveren, m.a.w het vrije enzym E is al nagenoeg geheel in enzym-estercomplex EA omgezet.

De snelheid van de hydrolysereactie wordt bepaald door de *langzame* tweede stap en deze is van [EA] afhankelijk. Omdat [EA] vrijwel constant blijft bij verder toenemende [A], zal ook de hydrolysesnelheid een maximale waarde vertonen, onafhankelijk van [A].

- 14 ☐ Bij onderdeel 6 ☐ bleek reeds dat de hydrolysesnelheid afhankelijk is van [EA] Indien dezelfde maximale hydrolysesnelheid kan worden bereikt, betekent dat, dat dezelfde [EA] als in 6 ☐ kan worden bereikt. Dit is *niet* mogelijk als een gedeelte van E blijvend in ER zou zijn omgezet; dit is *wel* mogelijk via twee evenwichtsreacties, waarvan de ligging door [A] kan worden beïnvloed:



Indien [A] sterk wordt verhoogd, verschuift het evenwicht (2) naar rechts. De hierdoor veroorzaakte afname van [E] doet evenwicht (1) naar links verschuiven. Bij voldoende hoge [A] kan zo weer vrijwel alle E in EA worden omgezet (zoals bij onderdeel 6 □).

- 15 ☐ Bij tetraëthylammoniumchloride heeft $K_R = \frac{[ER]}{[E][R]}$ de grootste waarde, zodat het evenwicht $E + R \rightleftharpoons ER$ hier sterker naar rechts ligt Er is daardoor een groter percentage van E geblokkeerd (in de vorm van ER) dan bij tetramethylammoniumchloride, zodat voor de vorming van EA minder E beschikbaar is. Het gevolg is dat $[EA]$ lager is bij tetraethyl- dan bij tetramethylammoniumchloride. De reactiesnelheid is afhankelijk van $[EA]$; daarom zal tetraëthylammoniumchloride de snelheid het meest verlagen
- 16 ☐ De reactie met kwikzouten is niet omkeerbaar, zodat een gedeelte van het enzym onwerkzaam wordt gemaakt. De grootst mogelijke $[EA]$ en daarmee ook de grootst mogelijke hydrolysesnelheid is nu afhankelijk van de hoeveelheid E die niet met kwikzouten heeft gereageerd en deze is altijd lager dan de oorspronkelijke hoeveelheid E (vrij enzym).

Polarografie

1980-I(IV)

- 17 ☐ Mogelijke notaties: $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{Hg}(\text{l}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{Hg}) + \text{aq}$
 of $\text{K}^+ + \text{Hg} + \text{e}^- \rightarrow \text{KHg}$
 of $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$ gevolgd door, $\text{K}(\text{s}) \xrightarrow{\text{Hg}} \text{K}(\text{Hg})$

Opmerkingen

1 De laatste manier van opschrijven maakt niet duidelijk waarom K niet met water reageert

2 Vermijd de notatie $K^+(aq) + Hg(l) \rightarrow KHg$, omdat Hg gelezen wordt als de aanduiding van een (niet bestaand) negatief kwikion.

- 18 □ Bij het toenemen van het aangelegde potentiaalverschil ontstaan elektrolyseproducten, die, reeds in zeer kleine hoeveelheden, een galvanisch element (elektrochemische cel) vormen. Daardoor ontstaat er tussen de elektroden een e.m.k., die de aangelegde spanning tegenwerkt en waarvan de grootte wordt bepaald door de aard van de beide redoxkoppels, die bij de elektroden voorkomen (bij de + elektrode is dit altijd het koppel Hg/HgCl, bij de –elektrode in dit geval Zn(Hg)/Zn²⁺, zie BINAS, tabel 48). Pas als het aangelegde potentiaalverschil groter is dan de tegen-EMK ($V > V_1$) gaat de elektrolysereactie overheersen. Dan treedt netto-ladingsoverdracht op bij de elektroden, waardoor er een stroom zal gaan lopen.
- 19 □ Bij het opvoeren van de elektrolysespanning krijgt de negatieve elektrode een steeds lagere (sterker negatieve) potentiaal. Vanaf een zeker moment ($V = V_2$) worden er uit de grenslaag bij de negatieve Hg-elektrode meer Zn²⁺-ionen door het kwik opgenomen, dan er uit de rest van de oplossing kunnen toestromen. In de grenslaag wordt de zinkionenconcentratie daardoor zeer gering; de aanvoer van Zn²⁺-ionen zal dan alleen worden bepaald door de diffusiesnelheid van deze ionen en die is groter naarmate $[Zn^{2+}]$ buiten de grenslaag groter is. Ook de stroomsterkte wordt alleen bepaald door de constante concentratie van Zn²⁺-ionen (zie tekst boven onderdeel 17 □ van de opgave).

Opmerking. De vergroting van het aangelegde potentiaalverschil (dus grotere, elektrische veldsterkte) blijkt vanaf een zekere waarde geen invloed meer te hebben op de aanvoer van Zn²⁺-ionen. Dit kan worden verklaard door aan te nemen dat ook de tegen-EMK groter wordt door afnemende $[Zn^{2+}]$ (denk aan formule van Nernst). Een andere verklaring luidt dat er steeds sterker een opeenhoping van K⁺-ionen in de grenslaag optreedt, die het elektrische veld van de sterker negatieve Hg-elektrode tegenwerkt.

- 20 □ Bij een (relatief) groot potentiaalverschil ($V = V_3$) wordt de druppelende kwikelektrode dermate negatief, dat hij ook aangevoerde K⁺-ionen kan opnemen. Omdat deze in hoge concentratie rond de elektrode (druppel) aanwezig zijn, is een sterke stroomtoename mogelijk bij toenemend potentiaalverschil ($V > V_3$).
- 21 □ Cu²⁺-ionen reageren het makkelijkst met de negatieve Hg-elektrode (bij $V \geq 0,4$ volt), bij $V = 0,9$ volt begint de reactie van Cd²⁺ ionen, bij $V = 1,4$ volt die van Zn²⁺- en pas bij $V = 2,3$ volt die van K⁺-ionen. Er zal daarom een trapsgewijze verhoging van de stroomsterkte I optreden tot aan de som van alle grensstromen, zoals weergegeven in het onderstaande polarogram.

