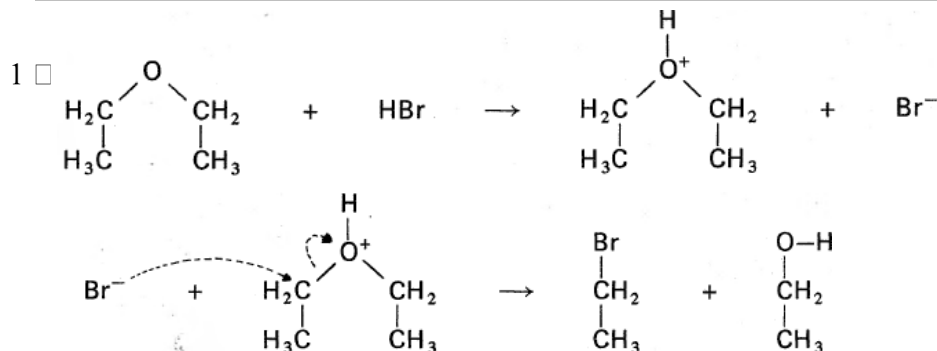
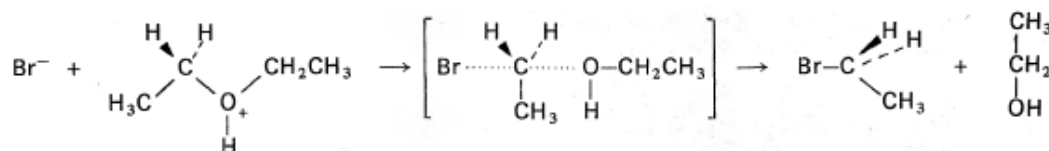


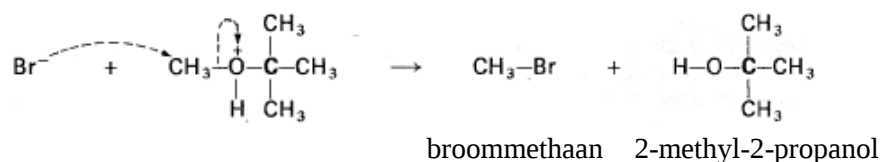
Oxonium**1982-I(I)**

Opmerking: Het ruimtelijk verloop (zie onder) van de substitutiereactie (S_N2) was bij de beantwoording niet noodzakelijk:



Opmerking: Broomethaan en methanol zullen ontstaan als bromide-ionen aan de kant van de ethylgroep aanvallen; broommethaan en ethanol zullen ontstaan bij nadering aan de kant van de methylgroep.

- 3 ☐ Het Br^- -ion kan het centrale C-atoom (C) van de 2-methylpropylgroep niet naderen t.g.v. sterische hindering, zodat alleen reactieproducten ontstaan, indien Br^- -ionen de methylgroep 'aangrijpen':



- 4 ☐ In het in de opgave gegeven voorbeeld reageert HF met één der methylgroepen van het trimethyloxoniumzout. In het diethylmethyloxoniumzout treedt de mogelijkheid op tot reactie van HF met de methylgroep (mogelijkheid A) of met een ethylgroep (mogelijkheid B). Behalve BF_3 (zie opgave) ontstaan dan de volgende producten:

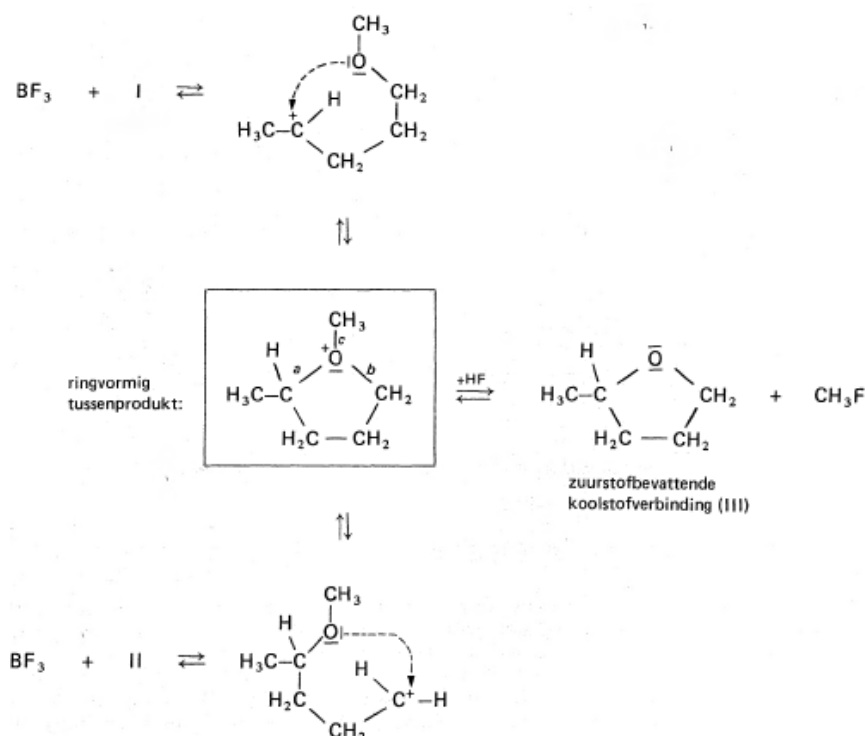


Opmerking: Door de tweemaal grotere kans op reactie van HF met een ethylgroep (aantal ethylgroepen : aantal methylgroepen = 2 : 1) is in het productmengsel een grotere hoeveelheid van de laatste producten te verwachten.

- 5 ☐ De beschreven verbindingen I en II zijn zowel ether als fluorverbinding. Zij bevatten dus binnen het molecuul juist die groepen, die nodig zijn voor het type reactie waarbij een oxoniumion ontstaat (beschreven bij onderdeel 4 ☐, zie tekst opgave).

De reactie begint met een afsplitsing van F^- o.i.v. BF_3 , waarna het ontstane (positieve) alkylion een covalente binding kan vormen met het O-atoom (ringsluiting).

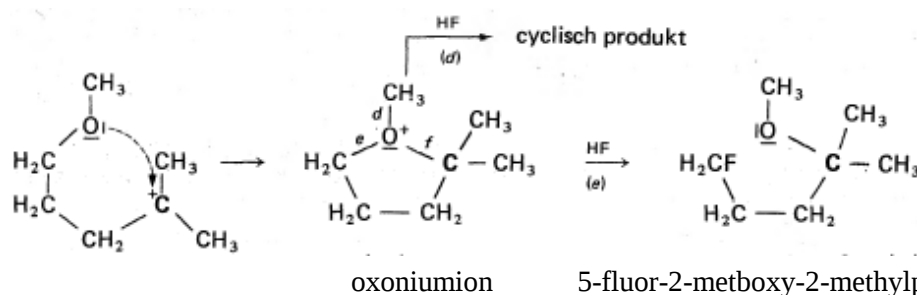
I en II vormen op deze wijze hetzelfde tussenproduct:



De drie gelijkwaardige bindingen (a t/m c) rond het oxoniumion kunnen weer verbroken worden door reactie met HF . Verbreking van de binding a levert product I op, opengaan van b geeft II en bij het verbreken van binding c ontstaat de genoemde zuurstof bevattende koolstofverbinding (III).

Opmerking: Omdat alle reacties (in aanwezigheid van BF_3 in zuur milieu) evenwichtsreacties zijn, is het te verwachten, dat uitgaande van III hetzelfde productmengsel kan ontstaan als uit I en II.

- 6 □ Ook hier treedt weer ringsluiting op t.g.v. een reactie binnen het molecuul, waarbij een oxoniumion ontstaat:



O.i.v. HF kunnen bindingen d en e (vergelijkbaar met bindingen a t/m c in onderdeel 5 □) verbroken worden. Het HF -molecuul nadert bij al deze reacties een, aan zuurstof gebonden, C-atoom aan de niet door O bezette kant.

Binding f wordt dan niet verbroken, omdat de nadering van C door HF sterisch gehinderd is (t.g.v. de twee methylgroepen).

- 7 ☐ Het zoutzuur bevat $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ - en $\text{Cl}^-(\text{aq})$ -ionen; door toevoeging van natronloog treedt de volgende (neutralisatie)reactie op: $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -ionen worden hierdoor uit de oplossing verwijderd, terwijl er (evenveel) $\text{Na}^+(\text{aq})$ -ionen voor in de plaats komen, m.a.w. de HCl-oplossing wordt een NaCl-oplossing.

Gegeven is, dat de eerste oplossing driemaal beter geleidt dan de tweede, zodat een afname van de stroomsterkte te verwachten is.

Opmerking: Het is niet voldoende het wegnemen van H_3O^+ -ionen te noemen, omdat het aantal positieve ionen niet verandert en de afname van de stroomsterkte dus toegeschreven moet worden aan de geringere geleiding van Na^+ -ionen vergeleken met H_3O^+ -ionen.

- 8 ☐ Bij 10 mL basetoevoeging is het equivalentiepunt bereikt: er zijn dan evenveel OH^- -ionen toegevoegd (10 mL van 1,0 M is 10 mmol) als er aan H_3O^+ -ionen aanwezig waren (1,0 L van 0,0010 M is 10 mmol). Verdere toevoeging van NaOH-oplossing levert dus *extra* ionen (Na^+ en OH^-), waardoor de elektrische geleiding (en daardoor ook de stroomsterkte) zal toenemen.

- 9 ☐ Bij toevoeging van 10 mL 1 M ammonia is het equivalentiepunt bereikt: de HCl-oplossing is omgezet in een NH_4Cl -oplossing ($\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ of $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$). Verdere toevoeging van ammonia kan alleen tot toename van de stroomsterkte aanleiding geven, indien *extra* ionen in het bekglas worden gebracht.

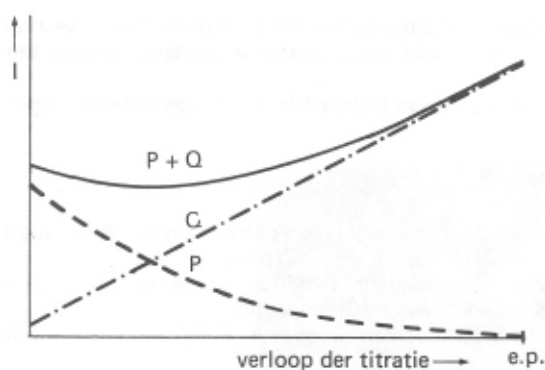
In ammonia heeft zich het volgende evenwicht ingesteld: $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$. NH_3 is een zwakke base, dus levert maar weinig ionen. Daarbij komt nog, dat het evenwicht verder naar links verschuift, zodra de ammonia wordt gebracht in het bekglas, waarin zich (bij het equivalentiepunt) reeds vrij veel $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ -ionen bevinden. De toevoeging na het equivalentiepunt vermeerderd dus slechts het aantal NH_3 -moleculen en omdat deze *ongeladen* zijn, verhogen zij de stroomsterkte *niet*.

- 10 ☐ Na toevoeging van 10 mL basische oplossing is bij beide proeven het equivalentiepunt bereikt. Bij proef 1 is dan een NaCl-oplossing aanwezig, bij proef 2 een NH_4Cl -oplossing van *dezelfde* molariteit. Bij proef 2 wordt in het equivalentiepunt een sterkere stroom gemeten (3,7 mA in diagram 2.2 tegen 3,0 mA in diagram 2.1), hetgeen erop wijst, dat een NH_4Cl -oplossing beter (elektrisch) geleidt dan een NaCl-oplossing van gelijke molariteit.

Opmerking: Verschil in elektrische geleiding door zoutoplossingen van gelijke molariteit is blijkbaar het gevolg van verschil in ladingstransport door individuele ionen. Immers een NaCl- en een NH_4Cl -oplossing verschillen alleen in hun positieve ionen, de bijdrage aan de geleiding door Cl^- -ionen zal bij beide dezelfde zijn.

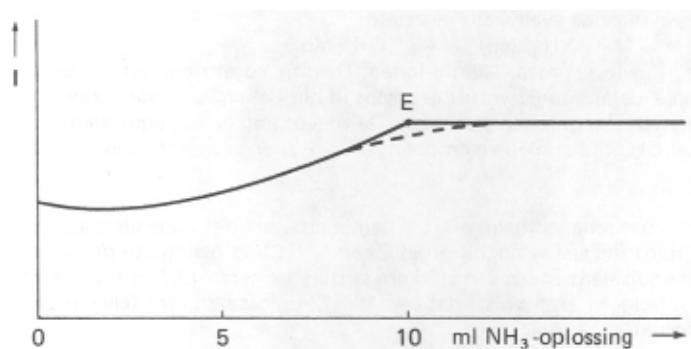
- 11 ☐ Bij de titratie van een sterk zuur met NaOH-oplossing neemt de elektrische geleiding af door *vervanging* van 'snelle' H_3O^+ -ionen door 'langzame' Na^+ -ionen (zie antwoord onderdeel 7 ☐), waarbij het totaal *aantal* ionen in de oplossing *niet verandert*. Bij titratie van een zwak zuur vervangen Na^+ -ionen het (relatief) geringe aantal aanwezige H_3O^+ -ionen eveneens, maar daarbij verschuift het evenwicht $\text{HZ} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Z}^-$ naar rechts, zodat het aantal ionen al vanaf het begin der titratie *toeneemt*. De hieruit voortvloeiende toename van de elektrische geleiding wordt *alleen in het begin* van de titratie overtroffen door de daling van de geleiding t.g.v. vervanging van H_3O^+ - door Na^+ -ionen.

Opmerking: De beantwoording van deze vraag kan ook op geheel andere wijze plaatsvinden. Indien gekeken wordt naar de ionen die uit de oplossing verdwijnen (H_3O^+) en de ionen die er in de oplossing bijkomen (Na^+ en Z^-) hebben we te maken met elkaar tegenwerkende effecten op de elektrische geleiding. Omdat er naast het aanwezige HZ al gauw een redelijke hoeveelheid Z^- ontstaat, gaat de oplossing een bufferwerking vertonen, waardoor de afname van $[\text{H}_3\text{O}^+]$ steeds geringer wordt. De resultante van beide effecten levert de in diagram 2.3 geschetste figuur op. Deze is grafisch te verkrijgen door somming van de grafieken Pen Q (zie figuur op volgende bladzijde).



----- grafiek P
(verandering I door afname $[H_3O^+]$)
- · - · - grafiek Q
(verandering I door toename van $[Na^+]$ en $[Z^-]$)
————— P + Q
(verloop van I tijdens titreren)

- 12 □ Door vergelijking van de diagrammen 2.1 en 2.2 is het duidelijk, dat het verschil tussen titratie met NaOH-oplossing of ammonia zich voornamelijk manifesteert *na* het equivalentiepunt (e.p.). In diagram 2.3 wordt de stijging *vlak voor* het e.p. (bijna uitsluitend) veroorzaakt door een toename van $[Na^+]$ en $[Z^-]$ en *na* het e.p. (bijna uitsluitend) door toename van $[Na^+]$ en $[OH^-]$. Blijkbaar is de bijdrage van $OH^-(aq)$ -ionen aan de elektrische geleiding maar weinig groter dan die van $Z^-(aq)$ -ionen. Dit is anders, indien met ammonia wordt getitreerd. De stijging *vlak voor* het e.p. is dan afkomstig van toename van $[NH_4^+]$ en $[Z^-]$. *Na* het e.p. komen er geen ionen meer bij (vergelijk met diagram 2.2), zodat er dan geen verandering van de stroomsterkte meer optreedt. Er is dan een 'neerwaartse' knik te verwachten, ontstaan door oplopende stroomsterkte (voor het e.p.) gevolgd door een constante stroomsterkte (na het e.p.):

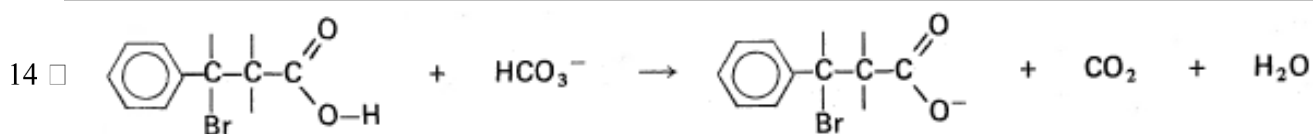


Opmerking: Punt E stelt een niet bestaande situatie voor, omdat hiermee een oplossing wordt weergegeven, die uitsluitend NH_4^+ - en Z^- -ionen bevat (vergelijk met onderdeel 10 □.1. Het is duidelijk dat het bestaande evenwicht $HZ + H_2O \rightleftharpoons Z^- + H_3O^+$ nog steeds bestaat, zodat er (bij het e.p.) ook een weinig HZ aanwezig zal zijn en het werkelijke stroomsterkteverloop zal moeten worden weergegeven volgens de gestippelde (afgeronde) wijze, die in de grafiek wordt getoond.

Het e.p. is in de grafiek dus moeilijker te bepalen dan door de ligging van punt E wordt gesuggereerd.

- 13 □ Bij iets minder dan 10 mL toevoeging zijn er twee zwakke zuren, HZ en NH_4^+ , in oplossing aanwezig. Nadat van ammonia en natronloog samen 10 mL is toegevoegd en een verloop van I is verkregen vergelijkbaar met dat in diagram 2.3, zal bij verder titreren niet langer HZ (als sterkste zuur), maar NH_4^+ , (als zwakker zuur) de protonen leveren die OH^- -ionen neutraliseren. Het gevolg is dat *na* 10 mL toevoeging een *geladen* zuur (NH_4^+) uit de oplossing verdwijnt en door Na^+ -ionen wordt vervangen, die echter slechter geleiden dan de NH_4^+ -ionen (vergelijk diagram 2.1 met 2.2 of zie uitwerking onderdeel 10 □.1. Deze vervanging heeft dus een afname van de elektrische geleiding tot gevolg net zo lang totdat vrijwel alle NH_4^+ -ionen uit de oplossing zijn verdwenen.

Opmerking: Voorwaarde voor het verloop in diagram 2.4 is, dat HZ een sterker zuur is dan NH_4^+ , m.a.w. het evenwicht $HZ + OH^- \rightleftharpoons Z^- + H_2O$ ligt meer naar rechts dan het evenwicht $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$.



Opmerking: Een antwoord in de vorm van $HZ + H_2O \rightleftharpoons Z^- + H_3O^+$ gevolgd door $H_3O^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$ is eveneens juist.

- 15 ☐ Er zijn meer OH^- dan H_3O^+ -ionen in de oplossing aanwezig (pH = 7,5) t.g.v. de basische eigenschappen van de talrijk aanwezige HCO_3^- -ionen:



of: $HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_2(aq/g) + OH^-(aq)$

Indien door reactie (1), zie tekst, OH^- -ionen worden weggenomen, verschuift het bovenstaande evenwicht naar rechts, waarbij opnieuw en bijna evenveel OH^- -ionen worden gevormd. Bij deze verschuiving wordt eveneens CO_2 gevormd dat als gas vrijkomt, omdat de oplossing reeds verzadigd is met CO_2 door de eerdere, snelle ontwikkeling van kooldioxide.

Opmerking: De verzadigde oplossing bevat zoveel CO_2 (zie BINAS, tabel 44) dat er een HCO_3^-/CO_2 -buffer is ontstaan, hetgeen verklaart, waarom de pH tijdens de reacties niet verandert.

- 16 ☐ Gegeven (zie tekst): $s_1 = k_1 [BFP][OH^-]$ en $s_2 = k_2 [BFP]$ zodat:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{k_1[BFP]_1[OH^-]}{k_2[BFP]_2} \quad (3)$$

De reacties vinden plaats in hetzelfde mengsel, zodat: $[BFP]_1 = [BFP]_2$ waardoor uitdrukking (3)

$$\text{overgaat in: } \frac{s_1}{s_2} = \frac{k_1}{k_2} [OH^-] \quad (4)$$

Gegeven is verder dat tijdens de reactie de pH en de temperatuur constant blijven $\Rightarrow [OH^-]$ is constant en zowel k_1 als k_2 is constant.

Uitdrukking (4) heeft rechts van het = teken alleen constanten staan en $\frac{s_1}{s_2}$ zal dus gedurende de proef constant blijven.

- 17 ☐ Uit fig. 3.2 (zie tekst) is af te lezen dat, als de reactie vrijwel is afgelopen, er $8,8 \text{ cm}^3 CO_2$ door het reagerende BFP is gevormd (bij omstandigheden waarbij 1 mol gas een volume heeft van 24 dm^3) $\Rightarrow 8,8 \text{ cm}^3 CO_2$ komt overeen met $\frac{8,8}{24 \cdot 10^{-3}} \text{ mol} = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol } CO_2$. Omdat elk BFP-molecuul één CO_2 -molecuul levert, was er blijkbaar $0,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ BFP oorspronkelijk in 100 mL reactie-mengsel aanwezig $\Rightarrow [BFP] = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol per } 100 \text{ mL} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- 18 ☐ De aanvangssnelheid wordt bepaald door de helling van de grafiek bij $t = 0$ in fig. 3.2, dus de richtingscoëfficiënt van de gestippelde raaklijn. Deze is bijv. eenvoudig af te lezen bij 50 seconden, waarbij een (denkbeeldig) volume van 10 cm^3 behoort. Omgerekend naar 1 L opl. en 1 s geeft dit op tijdstip $t = 0$:

$$s_1 + s_2 = 10 \text{ cm}^3 CO_2 \text{ per } 0,10 \text{ l opl. per } 50 = \frac{10 \text{ cm}^3}{0,10 \text{ L} \times 50 \text{ s}} = 2,0 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$\text{Omdat 1 mol } CO_2 \text{ een volume heeft van } 24 \text{ dm}^3 = 24000 \text{ cm}^3, \text{ geldt } s_1 + s_2 = \frac{2,0}{24000} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol } CO_2 \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Het aantal mol CO_2 dat ontstaat, is even groot als het aantal mol BFP dat heeft gereageerd (gegeven), dus eveneens $s_1 + s_2 = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol BFP L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- 19 ☐ Het rekenen in deze opgave komt neer op het oplossen van twee vergelijkingen met twee onbekenden. Dit kan op twee (verwante) manieren:

Methode 1 (eerst s_1 en s_2 uitrekenen):

$$\left. \begin{array}{l} \text{Onderdeel 18 } \Rightarrow s_1 + s_2 = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ (voor } t = 0) \\ \text{Gegeven } \frac{s_1}{s_2} = 0,50 \text{ (voor } \textit{elk} \text{ tijdstip)} \end{array} \right\} \Rightarrow 0,50 s_2 + s_2 = 8,3 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow s_2 = \frac{8,3 \cdot 10^{-5}}{1,50} = 5,53 \cdot 10^{-5} \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Onderdeel 17 } \Rightarrow [\text{BFP}]_{t=0} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ (mol L}^{-1}) \\ \text{Gegeven: } s_2 = k_2 [\text{BFP}] \Rightarrow k_2 = \frac{s_2}{[\text{BFP}]} \end{array} \right\} \Rightarrow k_2 = \frac{5,53 \cdot 10^{-5}}{3,7 \cdot 10^{-3}} = 1,50 \cdot 10^{-2} = 0,015 \text{ (s}^{-1})$$

$$\left. \begin{array}{l} s_1 = 0,50 s_2 = 2,77 \cdot 10^{-5} \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) \\ s_1 = k_1 [\text{OH}^-] \cdot [\text{BFP}] \Rightarrow k_1 = \frac{s_1}{[\text{OH}^-][\text{BFP}]} \\ \text{pH} = 7,5 \Rightarrow \text{pOH} = 6,5 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ (mol L}^{-1}) \\ [\text{BFP}]_{t=0} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ (mol L}^{-1}) \end{array} \right\} \Rightarrow k_1 = \frac{2,77 \cdot 10^{-5}}{3,2 \cdot 10^{-7} \times 3,7 \cdot 10^{-3}} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ (s}^{-1})$$

Methode 2 (direct werken met k_1 en k_2):

$$\frac{s_1}{s_2} = 0,50 \Rightarrow \frac{k_1 [\text{OH}^-]}{k_2} = 0,50 \Rightarrow k_1 [\text{OH}^-] = 0,50 \cdot k_2 \quad (5)$$

$$\text{Onderdeel 18 } \Rightarrow s_1 + s_2 = 8,3 \cdot 10^{-5} = (k_1 [\text{OH}^-] + k_2) \cdot [\text{BFP}]_{t=0} \quad (6)$$

$$\text{Onderdeel 17 } \Rightarrow [\text{BFP}]_{t=0} = 3,7 \cdot 10^{-3} \quad (7)$$

$$\text{Substitueer (5) en (7) in (6)} \Rightarrow (0,50 k_2 + k_2) 3,7 \cdot 10^{-3} = 8,3 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$$

$$1,5 k_2 = \frac{8,3 \cdot 10^{-5}}{3,7 \cdot 10^{-3}} = 0,0224 \Rightarrow k_2 = \frac{0,0224}{1,50} = 0,015 \text{ (s}^{-1}) \quad (8)$$

$$\text{pH} = 7,5 \Rightarrow \text{pOH} = 6,5 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ (mol L}^{-1}) \quad (9)$$

$$\text{Substitueer (8) en (9) in (5)} \Rightarrow k_1 \cdot 3,2 \cdot 10^{-7} = 0,50 \cdot 0,015 = 7,5 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$$

$$K_1 = \frac{7,5 \cdot 10^{-3}}{3,2 \cdot 10^{-7}} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ (s}^{-1})$$

- 20 ☐ Na 30 s kan de totaalsnelheid $s_1 + s_2$ worden berekend door de helling van de grafiek bij $t = 30$ s te bepalen (zie fig. 3.2). Daarnaast moet $[\text{BFP}]_{t=30}$ bekend zijn en deze is te berekenen uit het verschil tussen CO_2 -ontwikkeling na 30 s en de maximale gasontwikkeling (weergegeven door de horizontale stippellijn in fig. 3.2). k_1 en k_2 zijn alleen van de temperatuur afhankelijk, dus zal met een andere $(s_1 + s_2)_{t=30}$ en een andere $[\text{BFP}]_{t=30}$ volgens de berekening van onderdeel f opnieuw de reeds gevonden waarden voor k_1 en k_2 worden verkregen.
- 21 ☐ De oplosbaarheid van CO_2 is niet van invloed op de berekening van k_1 en k_2 , omdat tijdens de langzame CO_2 -ontwikkeling *alle* CO_2 uit de oplossing ontwijkt. De oplossing is namelijk verzadigd met CO_2 door de voorafgaande, *snelle* CO_2 -ontwikkeling.