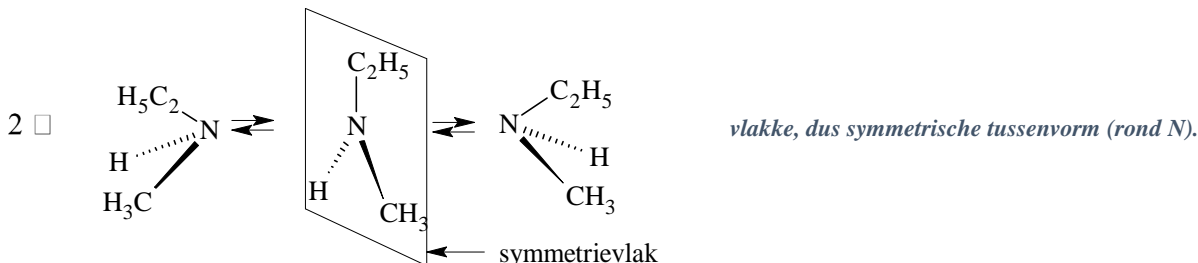


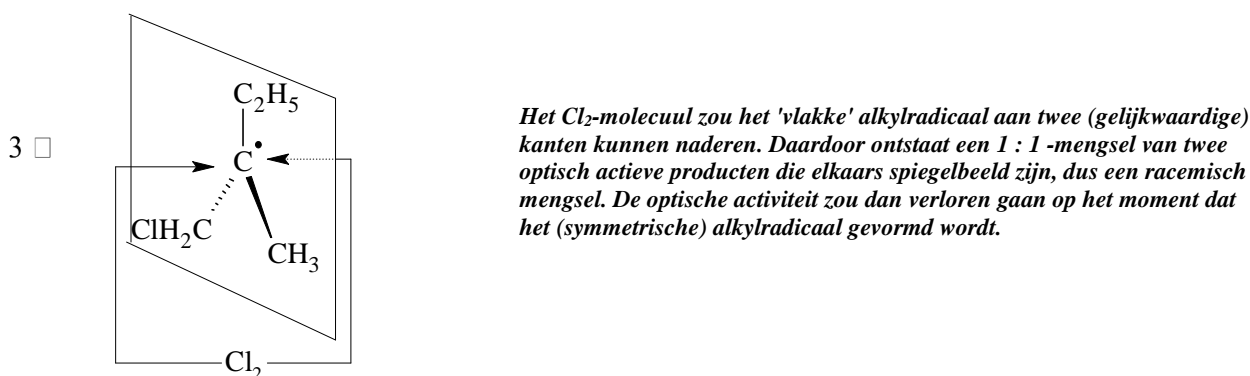
**Beeldige aminen****1982-II(I)**

- 1  Het eenvoudigste dissymmetrische secundaire amine (dat naast H twee verschillende alkylgroepen bevat) is ethylmethylamine:  $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$

Opmerking: Bij naamgeving worden voorvoegsels alfabetisch gerangschikt.



Opmerking: In de vierde (tetraëdrische) richting (behorende bij  $sp^3$ -hybridisatie) bevindt zich nog een vrij elektronenpaar van stikstof (denk aan de achtomringing). Blijkbaar kan de atoomorbitaal, waarin dit elektronenpaar zich bevindt, van vorm veranderen t.g.v. (buig)trillingen in het molecuul. Indien het molecuul minstens de activeringsenergie heeft 'verzameld' dan vindt 'omklapping' plaats (vergelijkbaar met de Waldeninversie bij  $S_N2$ -reacties):



- 4  Door het 'omklappen' van (dissymmetrische) alkylradicalen ontstaat een 1 : 1 -evenwichtsmengsel van oorspronkelijke radicalen en hun spiegelbeeldradicalen, nog voor de 'langzame' reactie met chloor tot een aantoonbare hoeveelheid product heeft geleid. De  $\text{Cl}_2$ -moleculen reageren dus vrijwel uitsluitend met radicalen in een evenwichtsmengsel, leidend tot een *niet* optisch actief mengsel.

De  $\text{Br}_2$ -moleculen reageren veel sneller en kunnen daarom met nog niet 'omgeklapte' alkylradicalen een meetbare hoeveelheid product vormen, voordat het (omklap)evenwicht zich heeft ingesteld. Deze eerst gevormde hoeveelheid product maakt het uiteindelijke productmengsel optisch actief.

- 5  In de propagatiestap wordt een tetraëdrisch radicaal gevormd. Dit radicaal kan omgezet worden in zijn spiegelbeeld, maar doordat broom snel reageert, zal er zich geen evenwicht instellen. Er zal dus een gedeeltelijke racemisatie optreden; het gevormde 2-broom-1-chloor-2-methylbutaan is dus niet optisch zuiver.

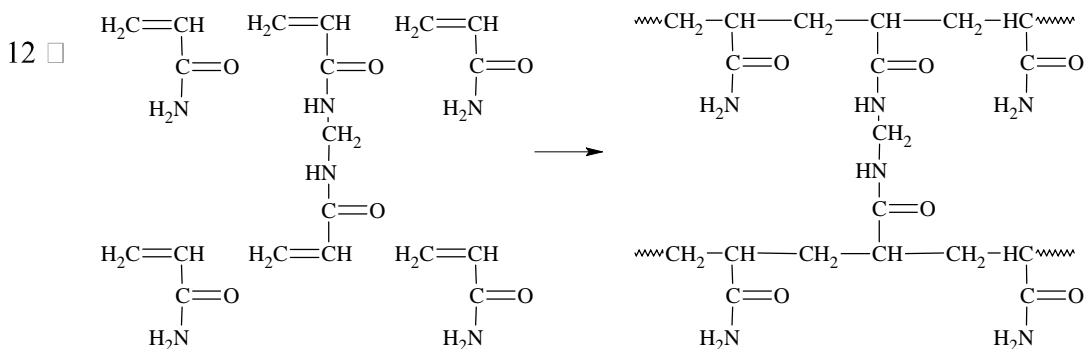
**'Vreemde' verbindingen****1982-II(II)**

- 6  xenontetrafluoride,  $\text{XeF}_4$ , en xenonhexafluoride,  $\text{XeF}_6$ .
- $\text{Xe}(\text{g}) + 2 \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{XeF}_4(\text{g})$
  - $\text{Xe}(\text{g}) + 3 \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{XeF}_6(\text{g})$

- 7 □ Stel:  $x$  mmol Xe reageert tot  $\text{XeF}_4$  (met  $2x$  mmol  $\text{F}_2$ )  
 $125 - x$  mmol Xe reageert tot  $\text{XeF}_6$  (met  $3(125 - x)$  mmol  $\text{F}_2$ )  $\Rightarrow 375 - 3x$  mmol  $\text{F}_2 = 275$  mmol  $\text{F}_2 \Rightarrow x = 100$  mmol; er is dus aanwezig 100 mmol  $\text{XeF}_4$  en 25 mmol  $\text{XeF}_6$ .
- 8 □ Vóór reactie:  $125 + 275 = 400$  mmol gas; ná reactie:  $100 + 25 = 125$  mmol gas  $\Rightarrow$   
 Ná reactie moet de druk dus  $\frac{125}{400} \times 13,1 \cdot 10^5$  Pa zijn =  $4,1 \cdot 10^5$  Pa
- 9 □ (Alle drukken in  $10^5$  Pa)  $4,3 \text{ XeF}_4$  levert  $4,3 \text{ Xe} + 8,6 \text{ F}_2$  ( $2 \times 4,3$ );  $0,9 \text{ XeF}_6$  levert  $0,9 \text{ Xe} + 2,7 \text{ F}_2$   
 $(3 \times 0,9) \Rightarrow \frac{\text{Xe}}{\text{F}_2 \text{ gereageerd}} = \frac{5,2}{11,3} = 0,46$ ; mengverhouding  $\frac{\text{Xe}}{\text{F}_2} = \frac{125}{275} = 0,45 \Rightarrow$  Er is dus nog een klein beetje  $\text{F}_2$  over (niet alles heeft gereageerd).
- 10 □ (Alle drukken in  $10^5$  Pa):  $\text{Xe} = 0,5$ ;  $\text{XeF}_2 = 6,4$ ;  $\text{XeF}_4 = 2,5 \Rightarrow$   
 totaal  $\text{Xe} = 9,4$  en gebonden  $\text{F}_2 = 6,4 + 2 \times 2,5 = 11,4 \Rightarrow$   
 $\frac{\text{Xe}}{\text{F}_2 \text{ gebonden}} = \frac{9,4}{11,4} = \frac{125}{x} \Rightarrow x = 152$  mmol gebonden  $\text{F}_2$ ; over:  $275 - 152 = 123$  mmol niet-gebonden  $\text{F}_2$ .  
 Dit komt overeen met  $\frac{123}{125} \times 9,4 = 9,25$  ( $\cdot 10^5$  Pa)  
 Totale druk:  $0,5 + 6,4 + 2,5 + 9,25 = 18,65$  ( $\cdot 10^5$  Pa), terwijl  $(0,5 + 6,4 + 2,5) = 9,3$  ( $\cdot 10^5$  Pa) overeenkomt met 125 mmol.  
 Dit geeft de volgende samenstelling in mmol:  $\text{Xe} = 6,72$ ;  $\text{XeF}_2 = 86,0$ ;  $\text{XeF}_4 = 33,6$  en  $\text{F}_2 = 124$  mmol.
- 11 □ Bij 400 K (druk in  $10^5$  Pa)  $3,3 + 0,8 = 4,1$  komt overeen met 125 mmol Xe  $\Rightarrow$   
 alle Xe is omgezet in  $\text{XeF}_6$ , dus 125 mmol heeft gereageerd met  $3 \times 125 = 375$  mmol  $\text{F}_2$ ;  
 er is dan over  $1225 - 375 = 850$  mmol  $\text{F}_2$  (en 125 mmol  $\text{XeF}_6$ ).

## Zwelkrimp

## 1982-II(III)



De beide acrylgroepen (systematisch ethenylgroepen) van methyleenbisacrylamide worden elk in een andere polymeerketen ingebouwd. De dwarsverbinding wordt dus gevormd door een  $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -keten.

*Opmerking: In de praktijk (bv. bij surfplanken) spreekt men van 'cross-linked' polymeren, als daarin dwarsverbindingen voorkomen.*

- 13 □ Door de dwarsverbindingen is een netwerk ontstaan. Zonder deze dwarsverbindingen zou de gelstaaf bij opzwellen in de afzonderlijke polymeerketens uiteenvallen.
- 14 □ Het zwellen van de gelstaaf is afhankelijk van de temperatuur, omdat drie factoren die het zwellen (c.q. het krimpen) beïnvloeden, zelf temperatuurafhankelijk zijn:
- I. protolyse van de  $-\text{COOH}$  groep
  - II. Hydratatie
  - III. waterstofbrugvorming

*Opmerking: Wij vinden deze vraag weinig ter zake doende, omdat het in deze opgave over kwalitatieve verschijnselen gaat, er worden geen kwantitatieve metingen verricht.*

- 15 □ Door toevoeging van zoutzuur kunnen *extra*  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ionen de gel binnendringen en zullen *meer* COO-groepen geprotoneerd worden. Doordat ze daarbij hun lading verliezen, verdwijnt ook de onderlinge elektrische afstoting. Daardoor kunnen de ketens elkaar weer naderen en worden dan onderling gebonden door H-brugvorming. De gel krimpt en verliest daarbij water.
- 16 □ Het krimpen vindt plaats daar waar extra zuur aanwezig is (zie onderdeel 0). Dat betekent dat er rechts in fig. 3.3, dus bij elektrode B, meer protonen (positief) zijn. Die worden blijkbaar door elektrode B aangetrokken en door elektrode A afgestoten. A zal dus met de positieve pool van de spanningsbron verbonden zijn.
- 17 □ Bij aanleggen van een willekeurige elektrische spanning, hoe groot ook, staat tegenover een protonenoverschot aan de ene kant een tekort aan protonen aan de andere kant van de gelstaaf. Deze negatief geladen kant zal eerder zwellen dan krimpen (zie tekst boven onderdeel 13 □).

*Opmerking: Krimpen of zwellen van de gel is volgens de tekst eveneens afhankelijk van de samenstelling van het water-acetonmengsel. De genoemde percentages bleken voor beantwoording der vragen niet nodig en werkten daardoor onnodig verwarrend.*

## EDTA-titratie

## 1982-II(IV)

- 18 □ Indien  $K_{st}$  klein is, dan ligt het evenwicht, waaraan het metaalcomplex ( $\text{MY}^{2-}$ ) deelneemt, naar links. D.w.z. dat het evenwicht niet voldoende aflopend is, zodat er bij het equivalentiepunt, zowel veel vrije metaalionen als  $\text{Y}^{4-}$ -ionen aanwezig zullen zijn.
- 19 □  $\text{HY}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Y}^{4-} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11} = \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HY}^{3-}]} \left. \vphantom{K_4} \right\} \Rightarrow \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]} = \frac{5,5 \cdot 10^{-11}}{10^{-12}} = 55 \Rightarrow [\text{Y}^{4-}] = 55[\text{Y}^{3-}].$$

Bij pH = 12 geldt  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12}$

Evenzo kan worden aangetoond m.b.v. de andere  $K_z$ -waarden (zie tabel 4.1), dat  $[\text{HY}^{3-}] \gg [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \gg [\text{H}_3\text{Y}^-] \gg [\text{H}_4\text{Y}]$  bij pH = 12. In de totale EDTA-concentratie zijn de bijdragen van  $[\text{HY}^{3-}]$ ,  $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ ,  $[\text{H}_3\text{Y}^-]$  resp.  $[\text{H}_4\text{Y}]$  dus klein tot uiterst klein.

- 20 □ pH = 10,0  $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \Rightarrow$

$$K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11} = \frac{[\text{Y}^{4-}] \times 10^{-10}}{[\text{HY}^{3-}]} \Rightarrow [\text{Y}^{4-}] = \frac{5,5 \cdot 10^{-11}}{10^{-10}} \times [\text{HY}^{3-}] = 0,56[\text{HY}^{3-}]$$

$$\text{en } K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{HY}^{3-}] \times 10^{-10}}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} \Rightarrow [\text{HY}^{3-}] = \frac{6,9 \cdot 10^{-7}}{10^{-10}} \times [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 6,9 \cdot 10^3 [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$$

Op gelijke wijze toont men aan:  $[\text{HY}^{3-}] \gg [\text{H}_3\text{Y}^-]$  en  $[\text{HY}^{3-}] \gg [\text{H}_4\text{Y}]$ .

Zodat EDTA bij pH = 10,0 bijna uitsluitend voorkomt in de vormen  $\text{Y}^{4-}$  en  $\text{HY}^{3-} \Rightarrow$

$$f = \frac{[\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{Y}^{4-}] + [\text{Y}^{4-}]/0,55}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{1 + 1/0,55}{1} = \underline{2,8} \quad (\log f = 0,45).$$

*Opmerkingen: Volgens de opgave moeten de zuurconstanten worden gebruikt bij de berekening van f; het is dus niet toegestaan tabel 4.2 te gebruiken (die log f = 0,4 oplevert, omdat in deze tabel tot op één decimaal wordt afgerond).*

- 21 □ Indien de benodigde waarden worden afgelezen uit de tabellen 4.2 en 4.3 geldt:

$\log K_{st} = 10,7$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ) en  $\log f = 6,4$  (pH = 5).

$[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow M = 0,1 \text{ molair} \Rightarrow \log M = -1$ .

Zodat:  $\log K_{st} + \log M - \log f = 10,7 - 1 - 6,4 = 3,3$  waarbij *niet* voldaan is aan de voorwaarde voor uitvoerbaarheid:  $\log K_{st} + \log M - \log f > 8$ .

- 22 □ Er zal dan moeten gelden:  $18,6 - 1 - \log f > 8 \Rightarrow -\log f > -9,6 \Rightarrow \log f < 9,6$ .

De grootste waarde voor  $\log f$  die hieraan voldoet is  $8,4 \Rightarrow \text{pH} = 4$  is de laagste (gehele) pH-waarde waarvoor nog aan de gestelde voorwaarde is voldaan. Bij  $\text{pH} \leq 3$  is deze titratie dus niet op nauwkeurige wijze uit te voeren.