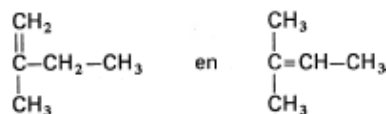
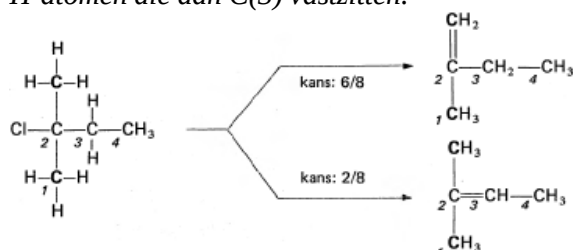


Delokalisatie**1983-I(I)**

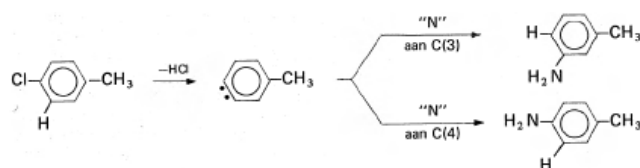
- 1 □ Er kunnen twee organische producten (alkenen) ontstaan:



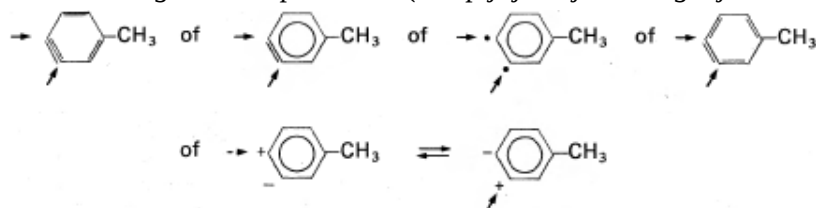
Opmerking: I.h.a. worden van bovengenoemde alkenen geen gelijke hoeveelheden aangetroffen in het productmengsel, want de verhouding waarin ze ontstaan, is onder andere afhankelijk van het aantal gelijkwaardige, voor eliminatie in aanmerking komende, H-atomen. De zes aan eindstandige C-atomen gebonden H-atomen hebben een driemaal zo grote kans geëlimineerd te worden als de twee H-atomen die aan C(3) vastzitten:



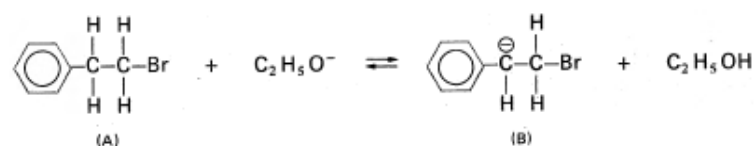
- 2 □ De eliminatie van waterstofchloride uit 4-chloor-1-methylbenzeen levert het tussenproduct I. Dit bezit twee plaatsen waar het stikstofatoom van het ammoniakmolecuul kan 'aangrijpen', zodat twee (eind) producten kunnen ontstaan:



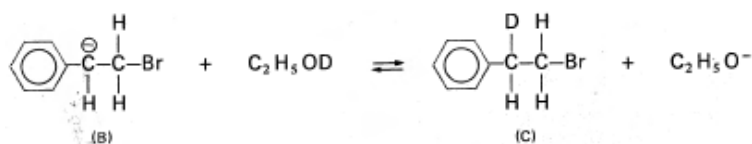
Opmerking: Het instabiele tussenproduct I in deze eliminatie-additiereactie wordt '3-methylbenz-1-yn' genoemd, omdat de nieuwgevormde binding verwantschap vertoont met een drievoudige binding in alkynen. De ruimtelijke vorm van de binding (ladingsdichtheid in de ruimte of orbitaal) is echter afwijkend, omdat hier geen bindingshoek van 180° mogelijk is. Daarom zijn vele voorstellingen van het tussenproduct toegestaan, mits deze een verklaring vormen voor het ontstaan van de twee genoemde producten (met pijltjes zijn de mogelijke reactieplaatsen aangegeven):



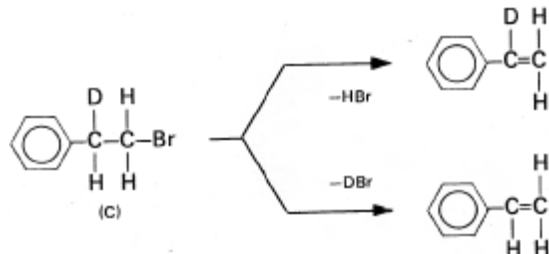
- 3 □ Mechanisme I kan geen D-bevattend product opleveren, omdat de uitgangsstof geen D(euterium) bevat. In mechanisme II is het snelle evenwicht verantwoordelijk voor D-inbouw in de uitgangsstof (A):



De terugreactie kan namelijk ook met gedeuteerde ethanol verlopen, zodat D in 1-broom-2-fenylethaan wordt ingebouwd:



Het product C, een gedeuteerde vorm van uitgangsstof A, kan nu door eliminatie (in 2 stappen) óf HBr óf DBr verliezen, waardoor gedeuteerd resp. ongedeuteerd fenyletheen wordt gevormd:



- 4 □ De snelheid van een chemische reactie wordt altijd bepaald door de langzaamste stap. Volgens mechanisme I zal de reactiesnelheid zowel evenredig zijn met de concentratie van 1-broom-2-fenylethaan (A), als die van het ethanolaat ($s_1 = k_1 [\text{A}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$). Daarmee zou mechanisme I tot de mogelijkheden behoren. De reactiesnelheid in mechanisme II is van de tweede stap afhankelijk, dus evenredig met de concentratie van het negatieve ion B (zie onderdeel 3 □ en tekst in opgave).

Met de beschikbare gegevens moet je verder concluderen dat [B] zelf niet evenredig is met de ethanolaatconcentratie. Immers, verhoging van $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ zou, door verschuiving van het (snelle) evenwicht:

$\text{A} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ naar rechts, leiden tot verhoging van [B] maar niet tot een evenredige verhoging, omdat tegelijkertijd [A] afneemt. Dit zou mechanisme II uitsluiten.

Opmerking: Bij deze vraag kun je ook tot een andere conclusie komen, maar, strikt genomen, gebruik je dan een gegeven dat niet in de opgave is genoemd:

Bij mechanisme II geldt voor de reactiesnelheid $s_2 = k_2 [\text{B}]$; [B] zelf is echter afhankelijk van het snelle (voor)evenwicht volgens:

$$K = \frac{[\text{B}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{A}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} \Rightarrow [\text{B}] = K \cdot \frac{[\text{A}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Substitutie in de formule voor de reactiesnelheid geeft:

$$s_2 = k_2 [\text{B}] = k_2 \cdot K \cdot \frac{[\text{A}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Maak je nu gebruik van het niet vermelde feit, dat het (voor)evenwicht zeer sterk naar links ligt (m.a.w. [B] is zeer klein t.o.v. [A], $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ en $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$), dan is eenvoudig in te zien, dat [B] door verandering van $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ kan worden beïnvloed, terwijl [A] en $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ daardoor maar een relatief kleine verandering ondergaan. Indien [A] en $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$, bij benadering, constant zijn, zal de reactiesnelheid evenredig zijn met $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ (zie bovenstaande uitdrukking voor s_2) en kun je mechanisme II ook niet uitsluiten.

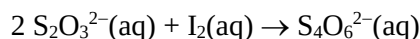
Conductometrie (The continuing story of) 1983-I(II)

- 5 □ 1. Bij de positieve elektrode: $2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
 Bij de negatieve elektrode: $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$

Opmerking: I_2 is tamelijk slecht oplosbaar in water, maar reageert met de aanwezige I^- -ionen tot I_3^- dat wel goed oplosbaar is. De reactievergelijking bij de positieve elektrode kan dus ook geschreven worden als: $3 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$.

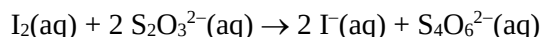
2. e^- deeltjes die bij de +elektrode ontstaan, worden weer gebruikt bij de -elektrode (en andersom), zodat er geen netto verbruik van reagerende deeltjes plaatsvindt.

- 6 □ De titratie reactie verloopt als volgt:



Pas na het equivalentiepunt, als toegevoegd I_2 niet meer wordt weggenomen, is de situatie ontstaan die in proef 1 beschreven is (zie opgave) en gaat er een stroom lopen. Er komt dan immers I_2 in de oplossing dat aan de negatieve elektrode als oxidator kan optreden. Proef 2 leert dat $S_4O_6^{2-}$ daartoe niet in staat is.

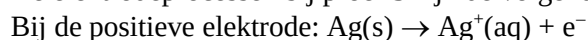
- 7 ☐ De titratie reactie verloopt als volgt:



De uitvoering van proef 4 is zodanig, dat er I^- -ionen ontstaan, terwijl er nog I_2 aanwezig is. Volgens proef 1 (zie opgave) loopt er dan een stroom.

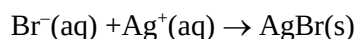
Bij toenemend aantal I^- -ionen, in aanwezigheid van voldoende I_2 -moleculen, neemt ook de stroomsterkte toe. Halverwege de titratie neemt de stroomsterkte weer af door dalende I_2 -concentratie. De stroomsterkte wordt nul, zodra alle I_2 verdwenen is: het equivalentiepunt is bereikt. Na het equivalentiepunt komen er $S_2O_3^{2-}$ -ionen (en Na^+ -ionen) bij, die in combinatie met $S_4O_6^{2-}$ -ionen geen aanleiding zullen geven tot een stroom (zie proef 2 in de opgave).

- 8 ☐ De elektrodeprocessen bij proef 5 zijn de volgende:



Deze reacties kunnen plaatsvinden zolang er $Ag^+(aq)$ -ionen aanwezig zijn. Bij proef 5, eerste uitvoering, is dit voor het equivalentiepunt (e.p.) het geval, maar na het e.p. niet.

Indien kaliumbromideoplossing met zilvernitraatoplossing wordt getitreerd (2^e uitvoering van proef 5) worden toegevoegde Ag^+ -ionen aanvankelijk weggenomen:



Er zal daardoor pas een stroom gaan lopen, zodra meer Ag^+ is toegevoegd dan er met Br^- kan reageren, dus *na* het e.p. Er is bij de 2^e uitvoering een titratiediagram te verwachten zoals diagram 2.1 (zie opgave).

- 9 ☐ Als zich bij elektrolyse reductie- resp. oxidatieproducten aan de elektrode vormen, ontstaat bij beide een redoxkoppel. Omdat hiervan, in het algemeen, de Nernstpotentialen verschillend zijn (zie Binastabel 48), veroorzaken deze koppels een tegenspanning tussen beide elektroden. De elektrolyse kan alleen voortgang vinden, indien de aangelegde spanning deze tegenspanning overtreft en daarbij vinden dan elektrodeprocessen plaats (zoals de ontleding van water), die bij deze titratiemethode ongewenst zijn.

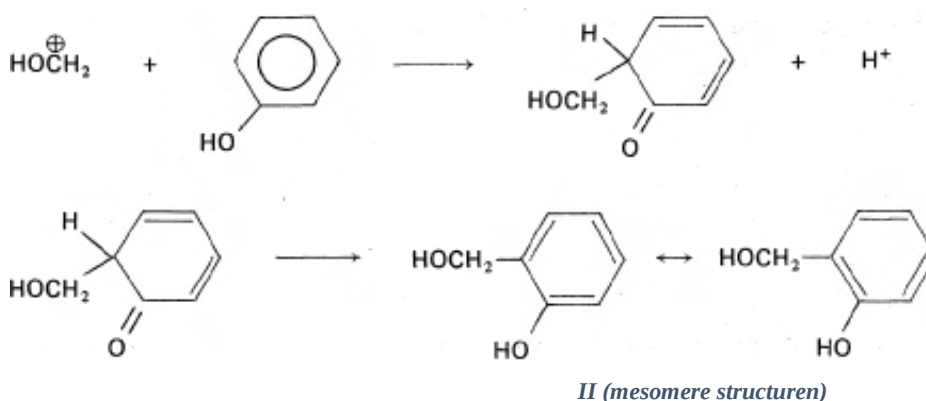
Opmerkingen: De in deze opgave beschreven elektrolyse-uitvoeringen kunnen plaatsvinden bij een zeer laag potentiaalverschil, omdat er hier geen sprake is van twee verschillende redoxkoppels bij de elektroden, zodat geen tegenspanning te overwinnen is.

Hoewel jouw antwoord geheel anders kan zijn, moet hieruit wel blijken, dat er bij een relatief hoog potentiaalverschil tussen de elektroden iets anders gebeurt dan bij een laag potentiaalverschil en ook waarom.

Bakeliet

1983-I(III)

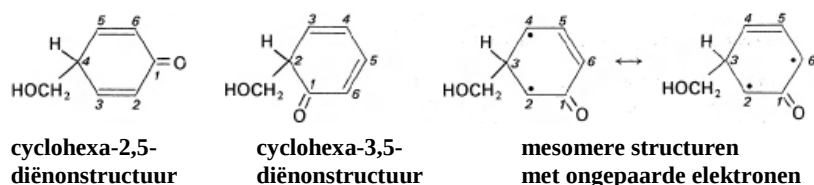
- 10 ☐



Opmerking: De verschuiving van een proton (H^+ -ion) binnen een molecuul, zoals dat in de 2^e stap van de bovenstaande reactie voorkomt, noemen we tautomerie. Mechanistisch gesproken is het een voorbeeld van een keto-enol-omlegging, die i.h.a. in de tegengestelde richting verloopt (enol-keto-omlegging).

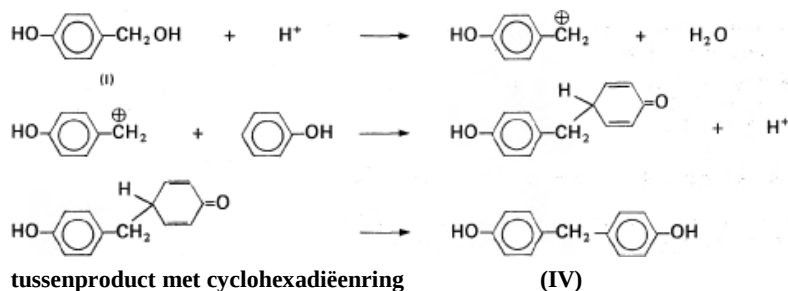
- 11 ☐ Er is slechts een katalytische hoeveelheid zuur nodig voor de protonering van een kleine hoeveelheid methanal tot $HOCH_2^+$ -ionen. Zodra deze ionen met fenol reageren, komen er H^+ -ionen vrij, die dan beschikbaar zijn om opnieuw methanalmoleculen te protoneren.
- 12 ☐ Als het geprotoneerde methanal reageert met C(4) resp. C(2) van het fenolmolecuul dan ontstaan een cyclohexadiënon- resp. een cyclohexa-3,5-diënonstructuur. Bij reactie met C(3) kan geen cyclohexa-2,5-diënonstructuur ontstaan.

Een mogelijk tussenproduct zou een structuur met ongepaarde elektronen kunnen zijn, maar een dergelijk 'molecuul' is hoogerenergetisch en daardoor komt het niet voor.

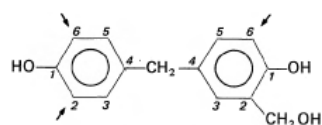


Opmerking: Een beantwoording met als strekking het mesomere ortho- en para-richtend effect van de OH-groep (met uitleg van dit effect) werd wel goed gerekend, maar is geen antwoord op de gestelde vraag.

- 13 ☐ Voor de vorming van I zie de opgave.
De rest van het reactieverloop kan in minimaal drie reacties worden weergegeven:



- 14 ☐ 1. Fenolen kunnen (volgens de opgave) reageren met methanal op C(4) en op C(2) (of de daarmee gelijkwaardige C(6) plaats). Het C(4)-aatom in beide aromatische ringen is in structuur IV geblokkeerd door de $-CH_2-$ brug, maar in elke ring zijn C(2) en C(6) wél beschikbaar voor reactie. Het product met één molecuul methanal (per mol van IV) zal dus één van de vier beschikbare plaatsen voor koppeling hebben benut:



2. De met $\leftarrow$ aangegeven plaatsen, zijn gelijkwaardig aan de plaats waar reeds een methanalmolecuul (met IV) heeft gereageerd. Bij voortgezette reactie kunnen ook deze overige plaatsen bezet worden, zodat er maximaal vier CH_2OH -groepen aan de benzeenringen (van IV) kunnen worden gekoppeld.

- 15 ☐ Het netwerk is volledig, indien van elke benzeenring drie plaatsen zijn bezet met een CH_2OH -groep, die bij voortgezette reactie in een $-CH_2-$ brug overgaat. Elke benzeenring wordt dus door drie CH_2 -bruggen met andere benzeenringen verbonden. Statistisch behoort elke brug voor de helft tot één benzeenring, dus $1\frac{1}{2}$ mol 'bruggen' op 1 mol benzeenringen. De gevraagde molverhouding van fenol en methanal bedraagt dus $1 : 1\frac{1}{2} = 2 : 3$.

16 $\square$ $K_{\text{HZ}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}$ en $K_{\text{HB}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$ zodat:

$$\frac{K_{\text{HZ}}}{K_{\text{HB}}} = \frac{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]} \times \frac{[\text{HB}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]} = \frac{[\text{Z}^-][\text{HB}]}{[\text{HZ}][\text{B}^-]} = K_1, \text{ hetgeen overeenkomt met betrekking II.}$$

- 17 $\square$ Naarmate B^- als base sterker is, is het (geconjungeerde) zuur HB zwakker en zal K_{HB} daarom kleiner zijn, zodat $K_1 = \frac{K_{\text{HZ}}}{K_{\text{HB}}}$ dan groter zal zijn. M.b.v. betrekking I, $K_1 = \frac{[\text{Z}^-][\text{HB}]}{[\text{HZ}][\text{B}^-]}$ is eenvoudig in te zien dat een grotere waarde van K_1 wijst op relatief meer Z^- en HB en dus op een evenwicht (zie opgave) dat verder naar rechts ligt.

- 18 $\square$ 1. Indien nog maar 0,1% van HZ over is, dan is hiervan 99,9% omgezet in Z. Bij het equivalentiepunt is er evenveel B^- toegevoegd als er aan HZ aanwezig was $\Rightarrow$ ook van B^- is nog maar 0,1% in de evenwichtstoestand aanwezig, terwijl 99,9% in HB is omgezet $\Rightarrow$

$$K_1 = \frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]} \times \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} = \frac{99,9}{0,1} \times \frac{99,9}{0,1} = 9,98 \cdot 10^5 = 1 \cdot 10^6 \text{ (afgerond op 1 significant cijfer).}$$

Dit is de waarde die K_1 minimaal moet hebben. Een hogere waarde van K_1 wijst op een omzetting die zelfs groter is dan 99,9%.

Opmerking: In K_1 zijn percentages ingevuld i.p.v. concentraties, omdat het hier gaat om concentratieverhoudingen ($[\text{Z}^-]/[\text{HZ}]$ en $[\text{HB}]/[\text{B}^-]$) en deze zijn gelijk aan mol- of percentageverhoudingen (dimensieloze getallen).

2. Met behulp van BINAS, tabel 49, leidt men af: $K_1 = \frac{K_{\text{HAc}}}{K_{\text{NH}_4^+}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{5,8 \cdot 10^{-10}} = 2,9 \cdot 10^4$.

Deze waarde van K_1 voldoet niet aan de voorwaarde voor titratie: $K_1 > 10^6$ (zie onderdeel c.1). Ammonia is dus niet geschikt om azijnzuur te titreren.

- 19 $\square$ De gestelde norm is: $\frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]} \geq 1000$ (minder dan 0,1% van HZ is nog maar aanwezig).

Oorspronkelijk was $[\text{HZ}]$ 0,20 M en die is door reactie tot $0,20 \cdot 10^{-3}$ M (of minder) afgenomen en door het verdunningseffect van de titratie tot $0,10 \cdot 10^{-3}$ M (of minder), omdat 10 mL 0,20 M HZ-oplossing met 10 mL 0,20 M NaOH-oplossing wordt getitreerd.

$$[\text{Z}^-] \geq 1000[\text{HZ}] \Rightarrow [\text{Z}^-] \geq 0,10 \text{ M.}$$

Verder geldt in het equivalentiepunt: $[\text{OH}^-] = [\text{HZ}] \leq 0,10 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow$

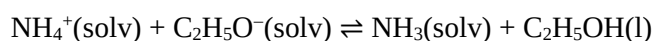
$$K_2 \geq \frac{0,10}{0,10 \cdot 10^{-3} \times 0,10 \cdot 10^{-3}} = \frac{10^6}{0,10} = 1,0 \cdot 10^7 \text{ (L mol}^{-1}\text{) (om te kunnen titreren met NaOH-oplossing).}$$

Opmerkingen: NH_4^+ is een voorbeeld van een zuur dat op deze wijze niet te titreren is (zie opgave). $K_{\text{NH}_4^+} = 5,8 \cdot 10^{-10}$ voldoet inderdaad niet aan de voorwaarde voor titratie.

Bij de berekening van K_2 kunnen geen percentages ingevuld worden (zoals bij K_1 , zie onderdeel 18 $\square$.1),

Omdat in K_2 slechts één verhouding ($[\text{Z}^-]/[\text{HZ}]$) voorkomt met daarnaast een concentratiefactor ($[\text{OH}^-]$). K_2 is dus geen dimensieloos getal.

- 20 $\square$ De bedoelde reactievergelijking is die in de vorm van een ‘ionenvergelijking’:



Opmerking: De bovenstaande reactievergelijking is niet de enig mogelijke en evenmin de beste. De toestand van de ionogene stoffen in een oplosmiddel als ethanol is veel minder duidelijk dan in water. Het gebruik, bij uitzondering, van een ‘molecuulvergelijking’ zoals



Omdat van NaCl bekend is, dat het niet oplost in ethanol, geven wij zelf de voorkeur aan de onderstaande reactievergelijking:



$$21 \quad K_2 = \frac{K'_z}{K_{\text{eth}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{3,0 \cdot 10^{-20}} = 3,3 \cdot 10^9$$

Verder geldt in ethanol: $K_2 = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]}$ waarin $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ ontbreekt, omdat dit oplosmiddel (solvens) is.

Bij het equivalentiepunt geldt: $[\text{NH}_4^+] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = x$. Stel dat geldt: $x \ll \text{NH}_3$, m.a.w. we stellen dat $[\text{NH}_3]$ na titratie, vrijwel de beginwaarde van $[\text{NH}_4^+]$, gecorrigeerd voor verdunning (10 mL + 10 mL), heeft bereikt $\Rightarrow [\text{NH}_3] = 0,10 \text{ M}$. Ingevoerd in de evenwichtsvoorwaarde levert dat:

$$3,3 \cdot 10^9 = \frac{0,10}{x \cdot x} \Rightarrow x^2 = \frac{0,10}{3,3 \cdot 10^9} = 3,0 \cdot 10^{-11} \Rightarrow x = 5,5 \cdot 10^{-6} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ M en } [\text{NH}_3] = 0,10 \text{ M,}$$

zodat de aanname $x \ll [\text{NH}_3]$ toegestaan was.

Van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid NH_4^+ is nog slechts $\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{0,10} \times 100\% = 5,5 \cdot 10^{-3}\%$ aanwezig, m.a.w. de reactie is vrijwel volledig aflopend naar NH_3 .