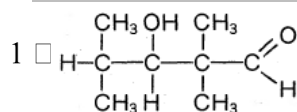
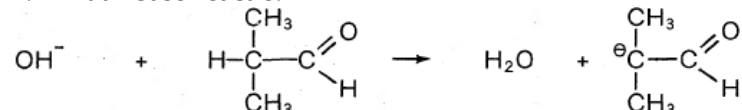


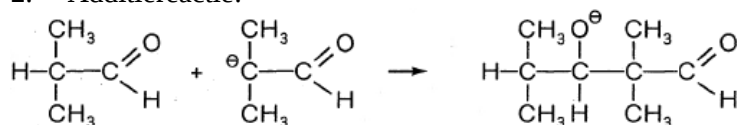
Aldoladditie 1985-I(I)

Toelichting: Het gevraagde hydroxyalkanal wordt als volgt gevormd:

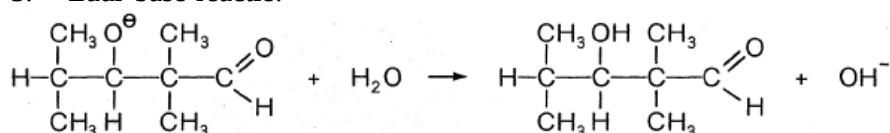
1. Zuur-base-reactie:



2. Additiereactie:

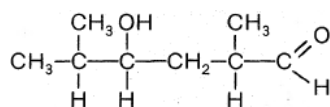


3. Zuur-base-reactie:



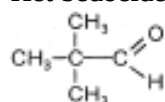
Merk op dat OH^- -ionen wel nodig zijn bij deze reactie, maar niet worden verbruikt.

Opmerking: Een veelvoorkomend, foutief antwoord is:



In strijd met het gegeven mechanisme wordt hier een proton onttrokken aan een C-atoom dat niet naast de $-\text{C}=\text{O}$ groep zit.

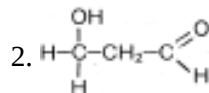
2 ☐ Het bedoelde alkanal is:



Opmerking: Essentieel voor de aldoladditie is de aanwezigheid van H-atomen aan een C-atoom naast de $-\text{C}=\text{O}$ groep. Daarom zijn alle aldehyden waarin dit 'type' H-atomen ontbreekt, als antwoord op vraag 1 (bijna) volledig goed gerekend.

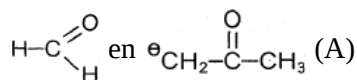
Vb.: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{C}=\text{O}$ (eigenlijk een halogeenalkanal) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (eigenlijk een alkynal)

3 ☐ 1. Een aldoladditieproduct met drie C-atomen kan slechts ontstaan, indien het negatieve ion afkomstig van ethanal addeert aan methanal (zie mechanisme in opgave). Het 'omgekeerde' kan niet optreden, omdat methanal, door het ontbreken van het vereiste type H-atomen, niet in staat is zelf een negatief ion te vormen in natronloog.



Toelichting: De vorming van het bovenstaande molecuul verloopt geheel overeenkomstig het mechanisme dat in de opgave beschreven wordt voor twee ethanalmoleculen.

- 4 ☐ 1. Het additieproduct $C_4H_8O_2$ moet ontstaan zijn uit:



De vorming van het negatieve ion A uit propanon gaat dus vooraf aan, de snelle omzetting in het additieproduct.

Een reactie gaat zo snel als de langzaamste stap mogelijk maakt. Als consequentie hiervan verwacht je, volgens veronderstelling I, een langzame omzetting in het additieproduct en veronderstelling I kan dus niet juist zijn.

2. Veronderstelling II zou *juist* kunnen zijn, want een langzame reactie tussen propanon en het negatieve ion A zal slechts een langzame additie geven, die leidt tot een product met zes C-atomen. Het additieproduct met vier C-atomen is afkomstig van een andere reactie: het eerdergenoemde negatieve ion A reageert met methanal. Indien deze additiestap snel verloopt, kan ook de totale omzetting snel plaatsvinden.

Toelichting: De formulering ‘veronderstelling II kan juist zijn’ is beter dan ‘veronderstelling II is juist’. Het enige dat je zeker weet, is dat veronderstelling II niet in strijd is met de gevonden reactiesnelheden. Er zijn echter ook andere veronderstellingen denkbaar die een verklaring geven voor het gevonden snelheidsverschil.

- 5 ☐ In het gegeven product kun je zes groepen herkennen die van methanal zijn afgeleid. Propanon bezit twee C-atomen naast de $-C=O$ groep, elk met drie H-atomen die (als proton) door OH^- -ionen kunnen worden verwijderd. Elke onttrekking van een proton levert een negatief ion op, dat aan methanal kan adderen. Daarna ontstaat met water een hydroxyverbinding. Dit kan achtereenvolgens zesmaal plaatsvinden.

Toelichting: Een gelijktijdige verwijdering van twee (tot zes) protonen zou leiden tot een meervoudig negatief ion dat een zeer hoge energie bezit.

Opmerking: Een uitleg waarbij zo'n (onwaarschijnlijk) meervoudig negatief ion een rol speelde, werd wel goed gerekend, mits duidelijk werd gemaakt, dat methanal zes keer bij de additie betrokken is. Reactievergelijkingen waren daarbij niet noodzakelijk.

Vergassen van steenkool 1985-I(II)

- 6 ☐ Bij de reactie $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ worden CO en H_2O ontleed, terwijl CO_2 en H_2 worden gevormd. M.b.v. BINAS, tabel 57 vind je dan het volgende:

Ontledingsenthalpie van 1 mol $CO(g)$:	$\Delta H = +1,11 \cdot 10^5 \text{ J}$
Ontledingsenthalpie van 1 mol $H_2O(g)$:	$\Delta H = +2,42 \cdot 10^5 \text{ J}$
Vormingsenthalpie van 1 mol $CO_2(g)$:	$\Delta H = -3,94 \cdot 10^5 \text{ J}$
	$\Delta H_{\text{totaal}} = -0,49 \cdot 10^5 \text{ J (of } -41 \text{ kJ)}$

Een negatieve waarde van ΔH duidt op een exotherme reactie.

Toelichting: Een ontledingsreactie is als proces het omgekeerde van een vormingsreactie; de bijbehorende enthalpieveranderingen ΔH zijn daarom gelijk, maar hebben een tegengesteld teken. De vormingsenthalpie van een verbinding is (per definitie) de enthalpieverandering (ΔH) bij de vorming van die verbinding uit de daarvoor benodigde elementen, zoals die onder standaardomstandigheden ($T = 298 \text{ K}$ en $p = p_0$) voorkomen (dus bijv. als $I_2(s)$ en $Br_2(l)$). Uit deze definitie volgt, dat de vormingsenthalpie van alle elementen (onder standaardomstandigheden) gelijk aan nul is!

- 7 ☐ Reactie 4 is een evenwichtsreactie. Verhoging van de temperatuur van 500 K naar 2000 K (geeft een verhoging van beide reactiesnelheden ($s_{\rightarrow}$ en $s_{\leftarrow}$), maar de endotherme actie is sterker van de temperatuur afhankelijk dan de exotherme reactie. Daardoor zal' de endotherme reactie (naar links) sterker toenemen dan de exotherme (naar rechts). Het gevolg hiervan is, dat het evenwicht (4) bij 2000K (blijkbaar) sterk aan de kant van CO en H_2O (links) komt te liggen.

Toelichting: Merk op dat in de opgave wordt vermeld, dat er bij 2000 K door reactie 1 "voornamelijk" koolstofmonoïxide en waterstof wordt gevormd. Ook bij 2000 K is er blijkbaar een beetje koolstofdioxide (t.g.v. het evenwicht 4) aanwezig.

- 8 ☐ Bij aankomst in reactor B is de molverhouding $\text{CO}/\text{H}_2 = 3 : 1$ (zie reactievgl. 3). Stel nu dat er 3 mol CO en 1 mol H_2 reactor B binnenkomen. Volgens reactievergelijking 4 wordt bij de omzetting van x mol CO (tot CO_2) ook x mol H_2 gevormd. Afname van de hoeveelheid CO met x mol (tot $3 - x$ mol) zal dus een toename geven van de hoeveelheid H_2 van eveneens x mol (tot $1 + x$ mol).

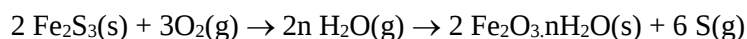
Bij het verlaten van reactor B is er (volgens de opgave) een nieuwe molverhouding ontstaan van $\text{CO}/\text{H}_2 = 1 : 2$. De verandering x is dan te berekenen uit:

$$(3-x) : (1+x) = 1 : 2 \Rightarrow 1+x = 2(3-x) = 6-2x \Rightarrow 3x = 5 \Rightarrow x = \frac{5}{3}(\text{mol})$$

Van de oorspronkelijke 3 mol CO moet 1 mol worden omgezet, dus $\frac{5/3}{9/3} = \frac{5}{9}$ deel (56%).

Op vergelijkbare wijze kun je redeneren: Van elke 3 liter CO wordt $\frac{5}{3}$ L CO omgezet.

Volgens de wet van Avogadro geldt immers, dat de molverhouding van gassen gelijk is aan de verhouding van de volumes van deze gassen, gemeten bij dezelfde temperatuur en druk.



Opmerking: In bovenstaande reactievergelijking is de werkelijkheid vereenvoudigd.

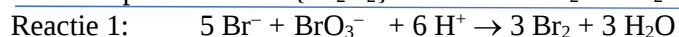
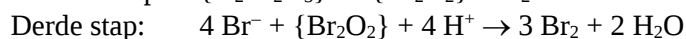
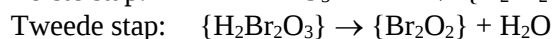
Zwavel damp bestaat eigenlijk uit de meeratomige moleculen S_2 , S_4 en S_6 , in een verhouding die afhangt van de temperatuur. Toestandsaanduidingen waren hier niet verplicht.

- 9 ☐ Bij een te hoog zuurstofgehalte kan de vrijkomende zwavel met de overmaat zuurstof reageren tot zwaveldioxide (of een ander oxide van zwavel).

Bruingeel met oranje geeft kleurloos 1985-I(III)

- 10 ☐ $4 \text{Br}^- + \text{Br}_2\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Toelichting: De drie stappen moeten samen de totaalreactie (1) opleveren (de tussenproducten staan tussen accolades):



- 11 ☐ Gevraagd wordt s uit te drukken in de concentraties van Br^- , BrO_3^- en H^+ , terwijl gegeven is: $s = k' \times [\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3]$. Tussen de genoemde concentraties is een verband te leggen m.b.v. de evenwichtsvoorwaarde van de eerste stap:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3]}{[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3] = K [\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2$$

Substitutie in $s = k' \times [\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3] \Rightarrow s = k'K [\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2 = k[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2$.

De gevraagde exponenten x , y , z hebben dus de volgende waarden: $x = 1$, $y = 1$, $z = 2$.

Toelichting: k' en K zijn twee constanten; hun product k is dus ook een constante. Strikt genomen kan er in de eerste stap geen sprake zijn van een werkelijk evenwicht. Door het reageren van $\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3$ in de tweede stap zal de evenwichtsconcentratie hiervan niet bereikt kunnen worden.

Deze 'verstoring' van het evenwicht betekent, dat de reactie naar rechts die naar links zal blijven overheersen om de extra $\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3$ te leveren, die door de 'langzame' tweede stap (uit het evenwicht) verdwijnt.

- 12 ☐ Reactiesnelheden gelden eigenlijk slechts voor één tijdstip. In de praktijk meten we gemiddelde snelheden over een zó kort tijdsinterval dat de concentraties van de reagerende stoffen relatief weinig veranderen.

Als de fenolconcentratie te groot gekozen wordt, moet er veel fenol worden omgezet, alvorens er ontkleuring van de oplossing optreedt. In de daarvoor benodigde tijd zijn de beginconcentraties van de uitgangsstoffen te veel afgenomen en bovendien in verschillende mate (zie reactievergelijking 1). Bovendien verandert de verhouding van de beginconcentraties ook nog, doordat H^+ en Br^- in reactie 2 worden teruggevormd.

De gevonden (gemiddelde) reactiesnelheden wijken daardoor te veel af van de reactiesnelheden die men m.b.v. de beginconcentraties wil meten.

Toelichting: Met de gebruikte hoeveelheid fenol is de volgende berekening uit te voeren: Volgens reactie 2 gebruikt elke mol fenol ook 1 mol Br_2 . Daarvoor waren $\frac{5}{3}$ mol Br^- , $\frac{1}{3}$ mol BrO_3^- en 2 mol H^+ nodig (zie reactievergelijking 1). Na omzetting van alle fenol ($0,0060 \text{ mol L}^{-1}$) is $[\text{Br}^-]$ afgenomen met $\frac{5}{3} \times 0,0060 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ door reactie 1 en toegenomen met $0,0060 \text{ mol L}^{-1}$ door reactie 2; $[\text{BrO}_3^-]$ is afgenomen met $\frac{1}{3} \times 0,0060 = 0,0020 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}^+]$ is afgenomen met $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ door reactie 1 en toegenomen met $0,0060 \text{ mol L}^{-1}$ door reactie 2.

De beginconcentraties in de proeven A t/m D zijn zodanig gekozen, dat de hierboven berekende veranderingen maximaal 6% bedragen. Dergelijke concentratieveranderingen hebben (blijkbaar) nog geen invloed op de bruikbaarheid van de proefresultaten.

- 13 ☐ Als na 43 seconden (zie proef A) alle fenol is omgezet, dan heeft $0,0060 \text{ mol}$ fenol (per liter) gereageerd met $0,0060 \text{ mol Br}_2$ (per liter). Deze hoeveelheid broom wordt volgens reactie 1 gevormd uit $\frac{1}{3} \times 0,0060 = 0,0020 \text{ mol BrO}_3^-$ (per liter). De afname van $[\text{BrO}_3^-]$ per seconde bedraagt dus:

$$\frac{0,0020 \text{ mol/L}}{43 \text{ s}} = 4,7 \cdot 10^{-5} (\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

- 14 ☐ Schematisch kun je de proeven als volgt vergelijken:

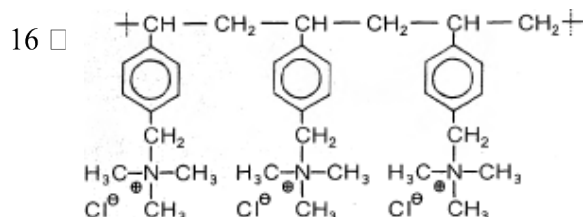
Concentratieverandering t.o.v. proef A		Gevolg voor reactiesnelheid	Conclusie
Proef B:	verdubbeling van $[\text{Br}^-]$	verdubbeling	$s \sim [\text{Br}^-]$
Proef C:	verdubbeling van $[\text{BrO}_3^-]$	verdubbeling	$s \sim [\text{BrO}_3^-]$
Proef D:	verdubbeling van $[\text{H}^+]$	viermaal zo groot	$s \sim [\text{H}^+]^2$

Voor de totale snelheidsformule geldt dus: $s = k (\text{Br}^-)(\text{BrO}_3^-)(\text{H}^+)^2$. Door te vergelijken met $s = k [\text{Br}^-]^x [\text{BrO}_3^-]^y [\text{H}^+]^z$ kun je vinden: $x = 1$, $y = 1$, $z = 2$ (in overeenstemming met onderdeel 3).

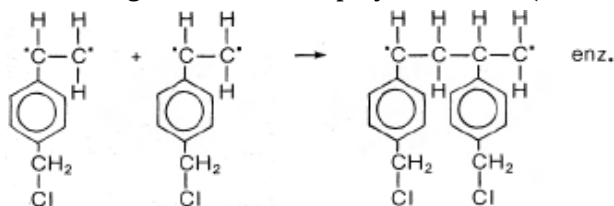
- 15 ☐ Van de fenoloplossing met onbekende molariteit wordt een bekend volume genomen. Hieraan wordt enig methyloranje, voldoende KBr en een overmaat zuur toegevoegd. Dan wordt er uit een buret KBrO_3 -oplossing van bekende molariteit toegedruppeld, totdat de methyloranje ontkleurt. Het gebruikte aantal mol BrO_3^- is een maat voor de hoeveelheid gevormde Br_2 en dus ook voor het hiermee omgezette fenol.
Het aantal mol fenol in het monster, gedeeld door het (bekende) volume hiervan, levert de onbekende concentratie van de fenoloplossing op.

Toelichting: Alleen de hoeveelheid BrO_3^- kan als maat voor de gevormde hoeveelheid Br_2 dienen en daarmee als maat voor de hoeveelheid omgezet fenol. De hoeveelheden van H^+ en Br^- zijn daarvoor niet geschikt, omdat er bij de titratie reactie (reactie 2) voortdurend nieuwe H^+ - en Br^- -ionen ontstaan.

Ionenwisselaar 1985-I(IV)



Toelichting: Maak eerst het polymeer van 1-(chloromethyl)-4-vinylbenzeen:

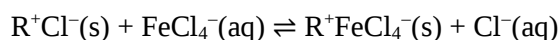


Bij substitutie van Cl door trimethylamine (zoals in de opgave beschreven) ontstaat het eerstgenoemde 'zoutachtige' polymeer.

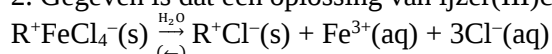
- 17 ☐ Gebruikt bij de zuur-base-titratie: 14,3 mL zoutzuur van 0,247 M, dus:
 $14,3 \text{ mL} \times 0,247 \text{ mmol mL}^{-1} = 3,53 \text{ mmol OH}^-$. Er was blijkbaar ook 3,53 mmol OH^- in de natronloog (50,0 mL) aanwezig $\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{3,53 \text{ mmol}}{50,0 \text{ mL}} = 0,0706 \text{ M}$.
 Oorspronkelijk in de natronloog aanwezig: $50,0 \text{ mL} \times 0,0868 \text{ mmol mL}^{-1} = 4,34 \text{ mmol OH}^-$.
 Uitgewisseld met de ionenwisselaar (2,50 gram): $4,34 - 3,53 = 0,81 \text{ mmol OH}^- \Rightarrow$ opgenomen per gram ionenwisselaar: $\frac{0,81}{2,50} = 0,32 \text{ mmol OH}^-$.
 Volgens de definitie geldt dan: $D_{\text{OH}^-} = \frac{0,032 \text{ (mmol OH}^- \text{ per gram ionenwisselaar)}}{0,0706} = 4,5$

Opmerking: Omdat het aantal uitgewisselde OH^- -ionen 0,81 mmol bedraagt, is één van de gegevens slechts in 2 significante cijfers bekend. Het eindantwoord kan daardoor ook maar in twee cijfers gegeven worden. De schijnnaauwkeurigheid van méér cijfers achter de komma wordt o.a. geïllustreerd door het feit, dat afronding aan het einde van de berekening $D_{\text{OH}^-} = 4,6$ oplevert (ook een goed antwoord).

- 18 ☐ 1. De oplossing bevat als negatieve ionen alleen Cl^- en FeCl_4^- , waarvan slechts de laatstgenoemde ionsoort een verandering van de ionenwisselaar kan geven:



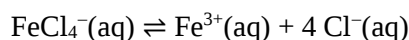
Toelichting: Alle aanwezige negatieve ionen hebben de mogelijkheid zich te binden aan positieve stikstof in het polymeer (minimale energie) of vrij door de oplossing te bewegen (maximale entropie). Het meest waarschijnlijke verdelingsevenwicht is afhankelijk van de hoeveelheid van elk der negatieve ionen en de sterkte van de ionbindingen tussen R^+ en Cl^- respectievelijk R^+ en FeCl_4^- .
 2. Gegeven is dat een oplossing van ijzer(III)chloride ontstaat:



Toelichting: Dit evenwicht is vrijwel het omgekeerde van dat in onderdeel 5.1.

Het verschil wordt veroorzaakt door de hoeveelheid Cl^- -ionen die aanwezig is:

Het toegevoegde water bevat geen Cl^- -ionen, waardoor FeCl_4^- (grotendeels) uiteenvalt:



Eén van elke vier Cl^- -ionen neemt op de ionenwisselaar de plaats in van een FeCl_4^- -ion dat is afgesplitst.

- 19 ☐ Door verhoging van de molariteit van zoutzuur worden extra Cr-ionen aan de oplossing toegevoegd, waardoor het evenwicht $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeCl}_4^-(\text{aq})$ wordt verstoord:
 De reactie naar rechts gaat tijdelijk die naar links overheersen. Wanneer zich weer een evenwicht heeft ingesteld, is $[\text{FeCl}_4^-]$ groter geworden. Doordat de reactie naar rechts veel Cl^- -ionen gebruikt, neemt $[\text{FeCl}_4^-]$ procentueel sterker toe dan $[\text{Cl}^-]$.

Hierdoor zal er meer FeCl_4^- aan de kolom gebonden worden $\Rightarrow D_{\text{FeCl}_4^-}$ wordt groter (in het verdelingsquotiënt neemt de teller toe en de noemer af).

Toelichting: De bovenstaande redenering gaat alleen op, zolang er nog voldoende Fe^{3+} -ionen zijn om de Cl^- -ionen te binden (zie ook onderdeel 0).

- 20 ☐ Bij erg hoge molariteit van het zoutzuur is vrijwel alle ijzer(III) in de vorm van FeCl_4^- aanwezig. Een verdere toename van de molariteit van het zoutzuur verhoogt dan wel $[\text{Cl}^-]$, maar $[\text{FeCl}_4^-]$ niet meer.

In de ‘competitie’ tussen Cl^- en FeCl_4^- bij het bezetten van positieve stikstof in de ionenwisselaar wordt de kans voor de Cl^- -ionen weer groter. Daardoor worden FeCl_4^- ionen verdrongen, die in de oplossing terecht komen wordt kleiner (in het verdelingsquotiënt neemt de teller af en de noemer toe).

- 21 ☐ Een goede scheiding betekent, dat kobalt(II)chloride zo weinig mogelijk ijzer(III)chloride bevat, maar ook andersom. Daarom is de meest geschikte molariteit die, waarbij FeCl_4^- -grotendeels op de ionenwisselaar zit, terwijl van CoCl_4^{2-} nog maar weinig gebonden is. Dit is het geval bij zoutzuur van ongeveer 3 molair.

Toelichting: Bij zoutzuur van 3 molair geldt voor FeCl_4^- : $\log D = 2$ (zie diagram 4.1), zodat

$D_{\text{FeCl}_4^-} = 100$. Noem $\text{Fe}^{3+} + \text{FeCl}_4^- = \text{ijzer(III)}$ dan geldt:

$D_{\text{FeCl}_4^-} = \frac{\text{gebonden aantal mmol ijzer(III) per g ionenwisselaar}}{\text{aantal mmol ijzer(III) per mL oplossing}} = 100 \Rightarrow$ nog maar 1% van ijzer(III) is in de oplossing aanwezig (met de aanname dat het aantal gram ionenwisselaar gelijk is aan het aantal mL oplossing).

Voor CoCl_4^{2-} geldt bij zoutzuur van 3 M: $\log D = -2 \Rightarrow D_{\text{CoCl}_4^{2-}} = 0,01$, d.w.z. dat slechts 1% van alle kobalt(II) zich aan de ionenwisselaar heeft gehecht (met dezelfde aanname als hierboven).

Op bovenstaande manier is zowel een kobalt(II)- als een ijzer(III)oplossing te maken met een zuiverheid van ongeveer 99%.

Opmerking: Als antwoord werd een molariteit van 2 tot ;4 molair goed gerekend.

Een molariteit van 10 M is een fout antwoord. Bij deze molariteit zit ijzer(III) bijna uitsluitend op de ionenwisselaar ($D_{\text{FeCl}_4^-} > 10000$), maar ook kobalt(II) is voornamelijk op de ionenwisselaar aanwezig ($\log D \cong 1,8 \Rightarrow D_{\text{FeCl}_4^-} = 63$).