

Koolstofdioxide 1985-II(I)

- 1 1 liter (1 dm³) lucht bevat 3,00·10⁻²% CO₂, dat is 3,00·10⁻⁴ dm³ CO₂. 1 mol gas heeft een volume van 24 dm³ (gegeven) ⇒ 1 dm³ = $\frac{3,0 \cdot 10^{-4}}{24}$ mol = 1,25·10⁻⁵ mol.

1 liter lucht bevat blijkbaar 1,25·10⁻⁵ mol CO₂ ⇒ [CO₂(g)] = 1,25·10⁻⁵ mol L⁻¹.
Verder is gegeven: [CO₂(aq)] = 1,00·10⁻⁵ mol L⁻¹.

Zodat: $K_1 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{g})]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{1,25 \cdot 10^{-5}} = 0,80$ (2 significante cijfers).

$$2 \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{1,25 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = K_2 \cdot [\text{CO}_2(\text{aq})] \quad (1)$$

$$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]} \quad (2) \quad \text{Substitutie van (2) in (1) levert:}$$

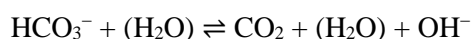
$$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}{K_2 \times [\text{CO}_2(\text{aq})]} \Rightarrow K_2 \times K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} + K_z'$$

Opmerking: Berekening van K_z', volgens deze betrekking levert K_z' = 7,0·10⁻⁴ × 6,3·10⁻⁴ = 4,4·10⁻⁷, hetgeen overeenkomt met de opgegeven waarde in Binastabel 49.

- 3 HCO₃⁻(aq)-ionen zijn amfoteer; d.w.z. HCO₃⁻ kan als zeer zwak zuur reageren: HCO₃⁻ + H₂O ⇌ CO₃²⁻ + H₃O⁺ met K_z = 5,6·10⁻¹¹, maar ook als zwakke base: HCO₃⁻ + H₂O ⇌ {H₂CO₃} + OH⁻ met K_b = 2,3·10⁻⁸.

(of door het uiteenvallen van H₂CO₃ in CO₂ en H₂O: HCO₃⁻ ⇌ CO₂ + OH⁻).
Het basische karakter van HCO₃⁻ overheerst.

- 4 De basische oplossing ontstaat door het evenwicht:



$$\text{Hierbij geldt: } K_b = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = 2,3 \cdot 10^{-8}$$

(dit is te berekenen uit $K_b = \frac{K_w}{K_z}$, of te vinden in Binastabel 49).

Door het oplossen van 2,0·10⁻² mol NaHCO₃ (NaHCO₃(s) $\xrightarrow{+\text{aq}}$ Na⁺(aq) + HCO₃⁻(aq)) in 1,0 L water, krijgt men [HCO₃⁻] = 2,0·10⁻² mol L⁻¹.

Gegeven: pH = 8,3 ⇒ pOH = 14 - 8,3 = 5,7 (T = 298 K) ⇒ [OH⁻] = 2,0·10⁻⁶ mol L⁻¹. Als je aanneemt dat [HCO₃⁻] slechts (verwaarloosbaar) weinig afneemt door de reactie tot CO₂(aq), dan geldt:

$$K_b = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})] \times 2,0 \cdot 10^{-6}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 2,3 \cdot 10^{-8} \Rightarrow [\text{CO}_2(\text{aq})] = 2,3 \cdot 10^{-8} \times 1,0 \cdot 10^{-4} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

[CO₂(aq)] bedraagt blijkbaar ongeveer 1% van de oorspronkelijke concentratie van HCO₃⁻(aq) en de afname van deze laatste is dus inderdaad verwaarloosbaar.

Opmerkingen: De afname van [HCO₃⁻] door de vorming van CO₃²⁻ is nog veel kleiner dan 1% (zie ook onderdeel 3).

$$\text{Het antwoord op vraag 4 kan ook worden gevonden met } K_z' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} =$$

4,4·10⁻⁷, omdat in de oplossing ook aan deze evenwichtsvoorwaarde moet zijn voldaan.

- 5 In de genoemde NaHCO_3 -oplossing geldt: $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (gegeven). Deze concentratie ligt hoger dan in evenwichtstoestand maximaal bereikt kan worden (in contact met CO_2 -bevattende lucht).

Er is nu dus niet voldaan aan de evenwichtsvoorwaarde $K_1 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{g})]} = 0,80$ (zie 1).

Het gevolg hiervan is dat er CO_2 uit de oplossing gaat ontwijken, net zo lang tot $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ wordt bereikt. Hierdoor wordt het zuur-base-evenwicht $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ verstoord: de reactie naar rechts zal de (vertraagde) reactie naar links (tijdelijk) overheersen. Hierdoor komen er meer OH^- -ionen in de oplossing, die daardoor sterker basisch wordt $\Rightarrow \text{pH} > 8,3$.

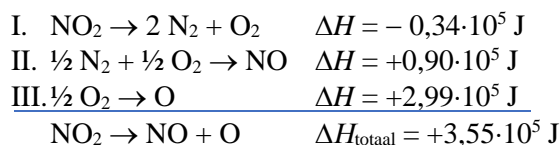
De ozonlaag 1985-II(II)

- 6 Om 1 mol zuurstof in losse atomen te splitsen moet de dissociatie-enthalpie (= -bindingsenthalpie) worden opgebracht. Uit BINAS, tabel 58 volgt: De splitsing van 1 mol O_2 ($6,02 \cdot 10^{23}$ moleculen) kost $4,98 \cdot 10^5 \text{ J} \Rightarrow$ voor het splitsen van één molecuul O_2 is (tenminste) nodig: $E = \frac{4,98 \cdot 10^5}{6,02 \cdot 10^{23}} = 8,27 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (3 significante cijfers).

Opmerking: De frequentie f van het, voor deze splitsing benodigde, licht is te berekenen uit $E = hf \Rightarrow f = \frac{8,27 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34}} = 1,25 \cdot 10^{13}$ (voor h zie BINAS, tabel 7).

Dit betekent dat er (laagfrequent) UV-licht nodig is (zie BINAS, tabel 198).

- 7 Reactie 1 kan opgebouwd gedacht worden uit drie deelreacties, waarvan de respectievelijke enthalpieveranderingen in BINAS kunnen worden opgezocht:



Toelichting: Deelreactie I is de ontledingsreactie van 1 mol NO_2 (tabel 57: de tegengestelde waarde van de vormingsenthalpie).

Deelreactie II is de vormingsreactie van 1 mol NO (tabel 57).

Deelreactie III is de dissociatiereactie van 2 mol O_2 . Daar zijn een halve mol $\text{O}=\text{O}$ -bindingen bij betrokken (tabel 58: tegengestelde van de bindingsenthalpie en de tabelwaarde halveren).

- 8 Voor het evenwicht 3 geldt: $K = \frac{[\text{NO}][\text{O}_3]}{[\text{NO}_2][\text{O}_2]} \Rightarrow [\text{O}_3] = K \frac{[\text{NO}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}]}$

$[\text{O}_2]$ wordt door de ozonvorming zo weinig veranderd, dat deze concentratie constant genomen mag worden, zodat: $[\text{O}_3] = K [\text{O}_2] \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = c \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$

- 9 Uit de evenwichtsvergelijking $\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_3$ volgt, dat toename van $[\text{O}_3]$ samengaat met toename van $[\text{NO}]$ en afname van $[\text{NO}_2]$, dus met afname van $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$.

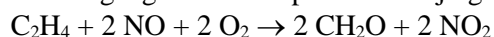
Betrekking I kan daarom alleen blijven gelden, indien toename van $[\text{O}_3]$ samengaat met (sterkere) toename van c .

Toelichting: $c = K [\text{O}_2]$, zie onderdeel 9

c is afhankelijk van de lichtintensiteit, omdat K zichtbaar door de hoeveelheid licht veranderd wordt (zie gegeven in opgave onder evenwichtsreactie 1).

De reactie $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ is dus wel gevoelig voor het licht in de onderste luchtlagen en de omgekeerde reactie $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$ niet.

- 10 Alle uitgangsstoffen en producten zijn gegeven:



- 11 Als, onder invloed van zonlicht, koolwaterstoffen reageren met NO, zal (NO) afnemen en (NO₂) toenemen (zie de reactievergelijking in onderdeel 10). Daardoor is het evenwicht NO₂ + O₂ ⇌ NO + O₃ (evenwicht 3) verstoord: De reactie naar rechts zal die naar links (tijdelijk) gaan overheersen, totdat er weer een evenwicht is bereikt.

In dit nieuwe evenwicht zal [O₃] verhoogd zijn, omdat er extra ozon gevormd wordt, zolang de reactie naar rechts overheerst.

Toelichting: De verandering van de concentratie van O₂ kan in de bovenstaande uitleg buiten beschouwing blijven, omdat zuurstof t.o.v. stikstofoxiden en ozon in grote overmaat aanwezig is (zie gegeven in opgave na vraag 7).

Potentiometrie 1985-II(III)

- 12 Volgens reactievergelijking 1 levert elk BrO₃⁻-ion dat wordt omgezet met Br⁻-ionen, drie Br₂-moleculen op. De vorming van Br₂ (in mol L⁻¹ s⁻¹) gaat dus driemaal zo snel als het verdwijnen van BrO₃⁻ (in mol L⁻¹ s⁻¹) ⇒ Br₂ wordt gevormd met een snelheid 3 s₁. Evenzo blijkt uit reactievergelijking 2, dat [Br₂] even snel afneemt als [C₆H₅OH], dus met een snelheid s₂. Zodra de stationaire toestand is bereikt, geldt dat Br₂ even snel volgens (1) gevormd wordt, als het weer volgens (2) reageert ⇒ s₂ = 3s₁.

- 13 Bij de Cu-elektrode: Cu(s) → Cu²⁺(aq) + 2e⁻
Bij de Pt-elektrode: Br₂(aq) + 2e⁻ → 2Br⁻(aq)

Toelichting: De koperelektrode kan op twee manieren ‘negatief’ geworden zijn:

I. Watermoleculen staan elektronen af: 2 H₂O(l) → O₂(g) + 4 H⁺(aq) + 4e⁻

II. De staaf zendt koperionen in oplossing: Cu(s) → Cu²⁺(aq) + 2e⁻

Van de twee reductoren in bekersglas A is Cu de sterkste (zie BINAS, tabel 48). Daarom is verklaring II de juiste. De Pt-elektrode is (relatief) positief; er zijn dus elektronen aan de staaf onttrokken. Van de twee oxidatoren, aanwezig in bekersglas B (Br₂ en H₃O⁺), is Br₂ de sterkste.

Opmerking: Volgens andere tabellen dan tabel 48 uit BINAS is BrO₃⁻ een sterkere oxidator dan Br₂. Toch heeft BrO₃⁻ geen invloed op het potentiaalverschil, omdat deze oxidator elektronen opneemt van Br⁻-ionen in de oplossing (zie reactie 1 in de opgave). Br₂ ‘reageert’ dus wel met de Pt-staaf en BrO₃⁻ doet dat niet.

- 14 Als 3 moleculen fenol [C₆H₅OH] worden omgezet (zie reactie 2), zijn daarvoor eveneens 3 moleculen Br₂ gebruikt. De vorming van 3 moleculen Br₂ (zie reactie 1) heeft 5 Br⁻-ionen gekost. Door reactie 2 worden echter weer 3 Br⁻-ionen teruggevormd voor elke 3 moleculen fenol die reageren.

Het nettoresultaat van het bovenstaande is, dat voor 3 moleculen fenol die verdwijnen, er 5 - 3 = 2 Br⁻ ionen zijn gebruikt. Als alle C₆H₅OH heeft gereageerd, is [C₆H₅OH] met 4,0 · 10⁻⁴ mol L⁻¹ afgenomen. De afname van [Br⁻] bedraagt dan volgens bovenstaande redenering $\frac{2}{3} \times 4,0 \cdot 10^{-4} = 2,7 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Opmerking: Deze afname is iets meer dan 1% van de beginconcentratie van Br en dus te verwaarlozen (zie ook opmerking in tekst opgave na vraag 14).

- 15 1. $\Delta V = 0,75 + 0,030 \log \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]}$

Het spanningsverschil ΔV is hier blijkbaar van drie variabele concentraties afhankelijk. [Br⁻] is zo hoog gekozen, dat de verandering hiervan verwaarloosbaar is (zie tekst in opgave en opmerking bij antwoord 14). [Cu²⁺] is zelfs nog 50 maal zo groot en kan dus ook als een constante worden beschouwd.

Zolang broom met fenol kan reageren, is er nog sprake van een ‘stationaire’ toestand (zie tekst in opgave, voorafgaand aan vraag 12), waarbij een constante [Br₂] optreedt. De drie concentraties (onder het log-teken in de vergelijking voor ΔV) zijn dan allemaal (vrijwel) constant, zodat tijdens het experiment enige tijd een constant potentiaalverschil ΔV zal worden gemeten.

Opmerking: Meting van potentiaalverschillen vindt altijd plaats met geringe stroomsterkte, omdat de meting beïnvloed wordt door stroomdoorgang. Fig. 3.1 stelt de meest simpele vorm van potentiaalmeting voor. In de praktijk wordt vaak gebruik gemaakt van een 'compensatieschakeling' (schakeling van Poggendorf), waarbij er geen stroom loopt door de elektrochemische cel.

2. Zolang er fenol in de oplossing aanwezig is, zal $[\text{Br}_2]$ zeer klein zijn en constant (stationaire toestand). Zodra er geen fenol meer aanwezig is, zal er (in reactie 1) Br_2 worden gevormd, dat niet meer wordt weggenomen.

Bij een bestaande concentratie van broom die kleiner is dan $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (gegeven), hoeft slechts weinig broom gevormd te worden om $[\text{Br}_2]$ met een factor 100 of 1000 te verhogen. De concentratiebreuk (onder het logteken) neemt dan sterk toe en daardoor ook ΔV .

- 16 k_2 is te berekenen uit: $s_2 = k_2 [\text{Br}_2] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$, als s_2 , $[\text{Br}_2]$ en $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$ bekend zijn. Voor berekening van $[\text{Br}_2]$ moeten de gegevens in de formule voor ΔV worden ingevuld:

$$\Delta V = 0,54 = 0,75 + 0,030 \log \frac{[\text{Br}_2]}{(0,020)^2 \times 1,0} \Rightarrow \log \frac{[\text{Br}_2]}{4,0 \cdot 10^{-4}} = \frac{0,54 - 0,75}{0,030} = -7,0 \Rightarrow$$

$$\frac{[\text{Br}_2]}{4,0 \cdot 10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \Rightarrow [\text{Br}_2] = 4,0 \cdot 10^{-4} \times 1,0 \cdot 10^{-7} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

Verder is nog gegeven: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en $s_2 = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Substitutie van deze waarden in $s_2 = k_2 [\text{Br}_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$ geeft:

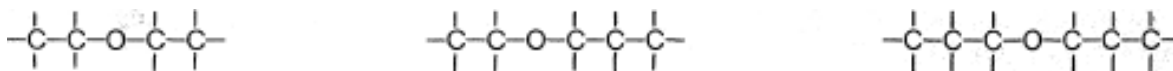
$$1,1 \cdot 10^{-6} = k_2 \cdot 4,0 \cdot 10^{-11} \times 4,0 \cdot 10^{-4} = k_2 \times 1,6 \cdot 10^{-14} \Rightarrow k_2 = \frac{1,1 \cdot 10^{-6}}{1,6 \cdot 10^{-14}} = 6,9 \cdot 10^7.$$

Opmerking: Alleen de waarde van k_2 wordt gevraagd (in 2 significante cijfers).

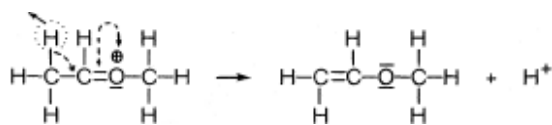
De eenheid van k_2 kan uit de snelheidsvergelijking (zie hierboven) worden afgeleid.

Ga na dat de eenheden in deze uitdrukking alleen met elkaar in overeenstemming zijn, indien k_2 wordt uitgedrukt in $\text{L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

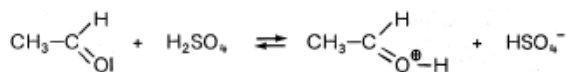
Oxonium 1985-II(IV)

- 17 
 (uit: ethanol + ethanol) (uit: ethanol + propaan-1-ol) (uit: propaan-1-ol + propaan-1-ol)

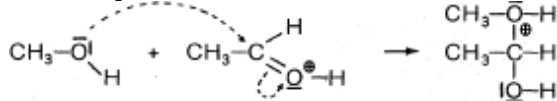
- 18 Toelichting: De keuze van het waterstofatoom dat als proton wordt afgesplitst, is niet vrij. Dit is makkelijker in te zien als de elektronenformule van het oxoniumion wordt getekend (rechterformule). Afsplitsing van een proton van C(2) of C(3) geeft een vrij elektronenpaar dat niet naar het positieve O-atoom kan verschuiven, omdat dit reeds met vier elektronenparen omringd is. Afsplitsing van een proton van C(1) verloopt wel, geholpen door het positief geladen O-atoom, dat het achterblijvende elektronenpaar naar zich toetrekt:



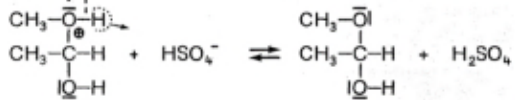
- 19 *Eerste stap:*



Tweede stap:



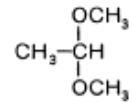
Derde stap:



Toelichting: Het bovenstaande mechanisme is gegeven met elektronenformules om duidelijk te maken hoe elektronen verschuiven en hoe ladingen ontstaan.

Denk eraan dat de 'tweede stap' van onderdeel 20 □ (zie boven) niet gelijk is aan 'stap 2' uit de inleiding van de opgave. Bij de 'tweede stap' is sprake van een additiereactie, bij 'stap 2' van een substitutiereactie.

- 20 □ In de stappen 1 t/m 3 wordt een hydroxygroep vervangen door een methoxygroep. Uit 1-methoxy-1-ethanol is dus de vorming van 1,1-dimethoxyethaan te verwachten:



Opmerking: 1-methoxyethaan-1-ol noemt men een hemi- of halfacetaat, 1,1-dimethoxyethaan is een acetaal.

- 21 □ Bij mogelijkheid 1 komt het isotoop ^{18}O , dat in methanol was ingebouwd, terecht in het afgesplitste water. Bij de mogelijkheden 2 en 3 wordt het ^{18}O -atoom gebonden aan het 'centrale' C-atoom en het komt dus in de ester terecht.

Mogelijkheid 1 is blijkbaar verworpen, omdat er geen ^{18}O -isotoop in het afgesplitste water werd aangetroffen.

- 22 □ 1. Bij mogelijkheid 2 treedt er geen verandering van de C=O-binding op. Indien hierin het ^{18}O -isotoop aanwezig is en mogelijkheid 2 zou juist zijn, zou ^{18}O niet uit deze binding kunnen verdwijnen. ^{18}O wordt echter wel (gedeeltelijk) vervangen door ^{16}O , zodat mogelijkheid 2 niet juist kan zijn.
2. Bij mogelijkheid 3 komt het ^{18}O -isotoop in één van de OH-groepen in het tussenproduct terecht. Bij vorming van methylbenzoaat vanuit dit tussenproduct hebben beide OH-groepen evenveel kans om (in de vorm van water) afgesplitst te worden.

De ester kan daardoor zowel met als zonder ^{18}O -isotoop voorkomen (zie toelichting). Het resultaat van het uitgevoerde experiment is hiermee in overeenstemming en mogelijkheid 3 kan dus juist zijn.

Toelichting:

Het tussenproduct (met twee OH-groepen) kan op drie manieren reageren:

1. Afsplitsing van methanol (zie middelste deel van schema) leidt tot hydrolyse van de ester.
2. Protonoverdracht naar de OH-groep zonder ^{18}O -isotoop levert een ester die ook ^{18}O bevat (zie linkerdeel van schema).
3. Protonoverdracht naar de OH-groep met ^{18}O -isotoop geeft een ester zonder ^{18}O -isotoop (zie rechterdeel van schema).

Het isotoop ^{18}O is in dit geval in een watermolecuul (H_2O) terechtgekomen.

Omdat alle reacties evenwichtsreacties zijn, kunnen alle structuren in elkaar overgaan.

