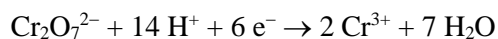


Rioolwater 1986-I(I)

- 1 Indien de chloride-ionen niet verwijderd worden, zullen ze door dichromaationen in chloor(gas) worden omgezet. Hierdoor wordt extra dichroomaat gebruikt, zodat er minder dichroomaat zal overblijven. Om deze geringere hoeveelheid te titreren zal ook minder dan 8,00 mL $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -oplossing nodig zijn.
- 2 Bij de titratie wordt ijzer(II) door dichroomaat in ijzer(III) omgezet (Binastabel 48): $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ waarbij uit $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Cr^{3+} en H_2O ontstaan:



Er is 8,00 mL van 0,100 M $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ gebruikt, die $8,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol mL}^{-1} = 0,800 \text{ mmol}$

Fe^{2+} bevatte. Hiermee heeft $\frac{0,800}{6}$ mmol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gereageerd (volgens de bovenstaande halfreacties);

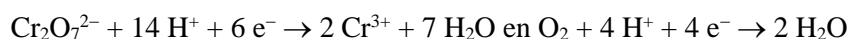
blijkbaar is er 0,133 mmol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ overgebleven. Aan het rioolwater was toegevoegd

$25,0 \text{ mL} \times 0,0420 \text{ mmol mL}^{-1} = 1,05 \text{ mmol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; er is verbruikt $1,05 - 0,133 =$

$0,92 \text{ mmol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ per 50,0 mL rioolwater. Per liter is dus nodig: $20 \times 0,92 = \underline{18,4 \text{ mmol}}$ dichroomaat.

Opmerking: Het antwoord 18,3 mmol, dat wordt verkregen indien je niet afrondt na het aftrekken (van 1,05 en 0,133), wordt ook goed gerekend.

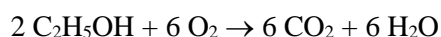
- 3 In Binastabel 48 lees je de volgende halfreacties af:



Zuurstof neemt in het zure milieu dus minder elektronen (4e^-) op dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (6e^-). Daarom is er voor volledige oxidatie $1\frac{1}{2} \times$ zoveel O_2 nodig als $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, uitgedrukt in mmol. Door te vermenigvuldigen met 32, de molaire massa van O_2 , wordt het aantal mmol in mg omgezet. De totale omrekeningsfactor bedraagt dan $1\frac{1}{2} \times 32 = 48$.

- 4 De oxidatiereactie (tevens verbrandingsreactie) van $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ luidt: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

Uit 1 mol glucose ontstaat door de gisting 2 mol ethanol. Ethanol gebruikt eveneens zuurstof bij oxidatie:



Omdat 1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ evenveel (6 mol) zuurstof nodig heeft als 2 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, zal de CZV-waarde van het rioolwater niet veranderen door de genoemde gistingsreactie.

- 5 1 mol gas heeft (onder de heersende omstandigheden) een volume van $25,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$.

Er ontwijkt $1,00 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$ of $\frac{1,00}{25,0 \cdot 10^3} \text{ mol} = 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol } \text{CH}_4$. Dit methaangas is afkomstig van de

glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{CH}_4(\text{g}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$), zodat de gistingsreactie blijkbaar $4,0 \cdot 10^{-5} / 3 \text{ mol}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ uit de oplossing verwijderd heeft.

Oxidatie van deze hoeveelheid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ zou aan zuurstof hebben verbruikt:

$$6 \times \frac{4,00 \cdot 10^{-5}}{3} = 8,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol } \text{O}_2 \text{ (zie onderdeel 4).$$

$1 \text{ mol } \text{O}_2 = 32 \text{ g} \Rightarrow 8,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol } \text{O}_2 = 8,00 \cdot 10^{-5} \times 32 = 256 \cdot 10^{-5} \text{ g} = 2,56 \text{ mg } \text{O}_2$. De CZV-waarde is door deze gistingsreactie dus met 2,56 mg afgenomen.

Toelichting: Strikt genomen is alleen de bovenstaande berekening de juiste.

Je kunt de afname van de CZV-waarde ook berekenen uit de hoeveelheid zuurstof die nodig zou zijn voor de oxidatie van het ontweken methaangas. Daarbij zou je moeten aantonen, dat 3 mol CH_4 evenveel O_2 gebruikt als 1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (vergelijkbaar met de beantwoording van onderdeel 4).

Titratiegrafiek 1986-I(II)

- 6 □ De oplossing van een zwak zuur met $\text{pH} = 2$ bevat evenveel H_3O^+ -ionen (10^{-2} molair) als de oplossing van een sterk zuur met $\text{pH} = 2$. In een oplossing van een zwak zuur bevinden zich echter ook nog een groot aantal ongesplitste zuurmoleculen (HZ). Zodra door toevoeging van natronloog H_3O^+ -ionen worden weggenomen, zullen deze weer gedeeltelijk worden aangevuld, doordat het evenwicht $\text{HZ} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Z}^-$ verstoord is. Daardoor moet bij een zwak zuur meer dan 7 mL natronloog worden toegevoegd om de oplossing van $\text{pH} = 2$ naar $\text{pH} = 4$ te brengen.

Toelichting: Je kunt dezelfde conclusie trekken, indien je je realiseert dat toevoeging van loog aan HZ de hoeveelheid Z doet toenemen, waardoor een bufferoplossing ontstaat. Van een buffer is bekend dat de pH-waarde hiervan slechts weinig toeneemt door loogtoevoeging.

- 7 □ $\text{HZ} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Z}^- \quad K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}$

Uit de evenwichtsvoorwaarde volgt dat de verandering van $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (dus de verandering van de pH) afhankelijk is van de veranderende verhouding $\frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}$ tijdens de titratie.

Bij $\frac{1}{4} v_e$ is (ongeveer) $\frac{1}{4}$ van HZ in Z^- omgezet \Rightarrow bij benadering geldt:

$$\frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]} = \frac{1/4 a}{3/4 a} = 1/3 \text{ (waarbij } a \text{ de beginconcentratie van HZ voorstelt).}$$

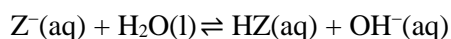
Bij $\frac{3}{4} v_e$ is (ongeveer) $\frac{3}{4}$ van HZ in Z^- omgezet \Rightarrow bij benadering geldt:

$$\frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]} = \frac{3/4 a}{1/4 a} = 3. \text{ De breuk } \frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]} \text{ is dus (ongeveer) } 9\times \text{ zo groot geworden door loog toevoeging (tussen } \frac{1}{4} v_e \text{ en } \frac{3}{4} v_e \text{). } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ is hierdoor } 9\times \text{ zo klein geworden (want } K_z \text{ is constant)} \Rightarrow \text{ de pH neemt toe met } \log 9 = 0,95.$$

Opmerking: Tijdens de titratie neemt de beginconcentratie a ook door verdunning af.

Verdunningseffecten zijn voor $[\text{Z}^-]$ en voor $[\text{HZ}]$ echter gelijk.

- 8 □ De oplossing die in het equivalentiepunt (e.p.) verkregen wordt, heeft dezelfde samenstelling als een NaZ-oplossing van dezelfde molariteit. Van een NaZ-oplossing, gesplitst in $\text{Na}^+(\text{aq})$ - en $\text{Z}^-(\text{aq})$ -ionen, weet je dat deze basisch is:



Een zwakker zuur HZ' heeft een sterkere geconjugeerde base \Rightarrow het genoemde evenwicht bij het e.p. ligt daarbij meer naar rechts \Rightarrow er zijn meer OH^- -ionen de pH zal groter zijn dan 8,2.

- 9 □ De pH-sprong in diagram 2.2 (zie opgave) treedt op na toevoeging van 12,0 mL loog. Bij deze titratie wordt $10,0 \text{ mL} \times 0,0561 \text{ mmol mL}^{-1} = 0,561 \text{ mmol}$ zwak zuur omgezet met $12,0 \text{ mL} \times 0,0935 \text{ mmol mL}^{-1} = 1,122 \text{ mmol}$ OH^- . Dit is tweemaal zoveel OH^- als zuur \Rightarrow het zuur bezit twee afsplitsbare H-atomen \Rightarrow het zuur is niet éénwaardig.

Opmerking: Een juist antwoord kan ook gebaseerd zijn op de waarneming, dat ΔpH in diagram 2.2 tussen $\frac{3}{4} v_e$ (9 mL) en $\frac{1}{4} v_e$ (3 mL) groter is dan 0,95, geldend voor een éénwaardig zuur (zie onderdeel 7 □).

- 10 □ Het sterkste zuur in het mengsel is oxaalzuur; dit geeft makkelijker een proton af aan OH^- dan het waterstofoxalaat, HC_2O_4^- : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
De pH-sprong bij 4,0 mL natronloog geeft aan, dat dan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in HC_2O_4^- is omgezet (eerste equivalentiepunt). De omzetting van de zo gevormde HC_2O_4^- -ionen tot $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ionen kost opnieuw 4,0 mL natronloog ($\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$), zodat de titratie van het oxaalzuur in totaal 8,0 mL natronloog verbruikt.

De tweede pH-sprong treedt echter pas op bij 10,0 mL, hetgeen erop wijst dat er $10,0 - 8,0 = 2,0 \text{ mL}$ natronloog is gebruikt voor de titratie van HC_2O_4^- -ionen die van het NaHC_2O_4 afkomstig waren.

De molverhouding van oxaalzuur en natriumwaterstofoxalaat aan het begin van de titratie is nu uit de gebruikte hoeveelheden te bepalen: $4,0 \text{ mL} : 2,0 \text{ mL} = 2 : 1$.

- 11 Bij 10,0 mL treedt er een pH-sprong op van 6 naar 11 (zie diagram 2.3 in de opgave). Volgens één van zijn omslagtrajecten (van 8,0 tot 9,6) is thymolblauw nog geel bij pH = 6 en al blauw bij pH = 11. Bij dit equivalentiepunt (e.e.) zal een zeer kleine loogtoevoeging dus een kleuromslag van deze indicator veroorzaken \Rightarrow dit e.p. is nauwkeurig te bepalen met thymolblauw.

Thymolblauw is bij pH = 1,9 al voor een belangrijk deel van rood naar geel omgeslagen en heeft dan een ‘tussenkleur’ (zie BINAS, tabel 52). Die kleurverandering begint reeds bij pH = 1,2, dus al vanaf het begin der titratie. Thymolblauw begint te vroeg van kleur te veranderen en is dus niet geschikt om het eerste e.p. nauwkeurig te bepalen.

Toelichting: Bepalend voor de geschiktheid van een indicator is, of het omslagtraject hiervan kleiner is dan (eventueel gelijk is aan) de pH-sprong bij het equivalentiepunt. Zodra het omslagtraject groter is dan de pH-sprong, duurt de volledige kleuromslag te lang; m.a.w. het e.p. is al gepasseerd als de totale kleuromslag heeft plaatsgevonden.

Aluminiseren 1986-I(III)

- 12 Er kan geen aluminium gevormd worden uit Al^{3+} , zolang er water aanwezig is, omdat water een sterkere oxidator is dan Al^{3+} (zie BINAS, tabel 48).

Toelichting: Bij de (evenwichts)reactie $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ behoort een hogere normaalpotentiaal ($-0,83 \text{ V}$) dan bij $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$ ($-1,67 \text{ V}$).

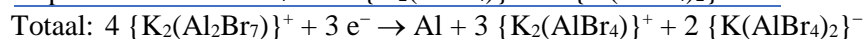
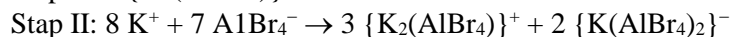
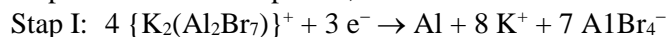
H_2O is daarmee de sterkste ‘oxidator’, maar uit de negatieve normaalpotentialen blijkt, dat het hier gaat om zwakke oxidatoren ‘in evenwicht met’ sterkere reductoren (H_2 resp. Al).

- 13 De oplossing als totaal is elektrisch neutraal. In de oplossing zullen daarom evenveel $\{\text{K}_2(\text{Al}_2\text{Br}_7)\}^+$ -ionen als $\{\text{K}(\text{AlBr}_4)_2\}^-$ -ionen voorkomen. Per paar bevatten één positief en één negatief ion 3 K^+ -ionen en 6 Al^{3+} -ionen.

Daarom zullen de zouten KBr en AlBr_3 in een molverhouding van $3 : 6 = \underline{1 : 2}$ moeten worden gemengd om de bovenstaande ionen te kunnen vormen.

Toelichting: Gebruik eventueel het aantal Br^- -ionen als hulpmiddel. Eén paar van bovenstaande ionen bevat 21 Br^- -ionen. Deze worden geleverd door combinatie van 3 KBr en 6 AlBr_3 .

- 14 Stap I is een elektrodeproces, want om Al te vormen uit Al^{3+} is de opname van elektronen nodig.



Toelichting: Behalve het aantal atomen per atoomsoort moet ook de elektrische lading voor en na de reactie hetzelfde zijn:

De 8 K^+ - en 7 AlBr_4^- -ionen, waarmee stap II begint, hebben een gezamenlijke lading van +1. De hieruit gevormde ionen $\{\text{K}_2(\text{AlBr}_4)\}^+$ en $\{\text{K}(\text{AlBr}_4)_2\}^-$ moeten dus ook een lading van +1 hebben. Dit wordt bereikt, indien van het positieve ion één meer ontstaat dan van het negatieve ion. In combinatie met de aantallen K^- , Al^- en Br^- ‘deeltjes’ kom je dan tot 3 $\{\text{K}_2(\text{AlBr}_4)\}^+$ - en 2 $\{\text{K}(\text{AlBr}_4)_2\}^-$ -ionen.

- 15 Bij de vorming van één Al -atoom uit AlHCl_2 in reactie 2 (zie opgave) ontstaan ook één H^+ -ion en twee Cl^- -ionen. Deze vormen met de grote (dus constante!) overmaat AlCl_3 weer **evenveel** AlHCl_2 als er in reactie 2 gebruikt wordt. Zodoende blijft de hoeveelheid (concentratie) van AlHCl_2 constant en daardoor ook de snelheid waarmee uit AlHCl_2 het aluminiumlaagje gevormd wordt.
- 16 Om een laagdikte van $1,2 \cdot 10^5 \text{ m}$ te bereiken zal op een elektrode met een oppervlakte van 1 m^2 moeten neerslaan: $1,2 \cdot 10^5 \text{ m} \times 1 \text{ m}^2 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ aluminium. De massa hiervan is $1,2 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \times 2,7 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 3,24 \cdot 10^2 \text{ kg}$.

1 mol Al heeft een massa van $27,0 \text{ g} = 27,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ (molaire massa).

Per m^2 elektrode-oppervlak moet dus $\frac{3,24 \cdot 10^2 \text{ kg}}{27,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 1,2 \text{ mol Al}$ neerslaan.

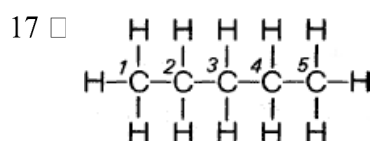
Omdat bij het proces $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$ drie elektronen betrokken zijn, moeten hiervoor $3 \times 1,2 \text{ mol} = 3,6 \text{ mol}$ elektronen opgenomen worden met een totale negatieve lading van $3,6 \times 9,6 \cdot 10^4 \text{ coulomb} = 3,5 \cdot 10^5 \text{ coulomb}$.

Een stroomdichtheid van $1,0 \cdot 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ betekent, dat een negatieve elektrode met een oppervlakte van 1 m^2 een lading van $1,0 \cdot 10^3 \text{ coulomb}$ per seconde afstaat.

$3,5 \cdot 10^5 \text{ coulomb}$ wordt dan afgestaan in $\frac{3,5 \cdot 10^5 \text{ C}}{1,0 \cdot 10^3 \text{ C s}^{-1}} = 3,5 \cdot 10^2 \text{ s} = \underline{350 \text{ seconden}}$. (2 significante cijfers)

Toelichting: De tijd die nodig is om de gewenste laagdikte te verkrijgen, is onafhankelijk van de grootte van de negatieve elektrode. Door een elektrode-oppervlakte van 1 m^2 aan te nemen, maak je de berekening zo eenvoudig mogelijk.

Diazomethaan vormt methyleen 1986-I(IV)



De zes C-H-bindingen van C(1) hier tot het product hexaan. Een reactie met CH_2 leidt en C(5) zijn gelijkwaardig.

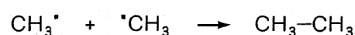
De vier C-H-bindingen van C(2) en C(4) zijn gelijkwaardig CH_2 2-methylpentaan.

De twee C-H-bindingen van C(3) zijn gelijkwaardig en geven na reactie met CH_2 het isomeer 3-methylpentaan.

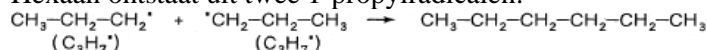
Alle C-H-bindingen reageren even makkelijk met CH_2 . De te verwachten molverhouding van hexaan, 2-methylpropan en 3-methylpropan zal daarom zijn $6 : 4 : 2 = \underline{3 : 2 : 1}$.

- 18 □ Bij een grote overmaat pentaan is elk methyleendeeltje, ook als de reactie vrijwel afgelopen is, hoofdzakelijk omringd door pentaanmoleculen. Bij een geringe overmaat pentaan zijn er, vooral tegen het einde van de reactie, ook reactieproducten (hexaan, 2-methyl- en 3-methylpentaan) aanwezig in hoeveelheden vergelijkbaar met die van pentaan. Daardoor is de kans op reactie tussen deze producten en een methyleendeeltje sterk vergroot, zodat ook alkanen met zeven C-atomen kunnen ontstaan.

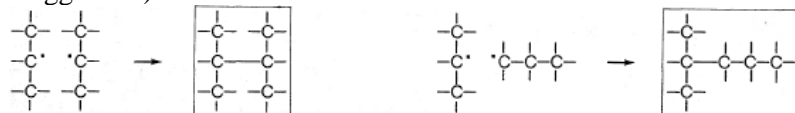
- 19 □ 1. Ethaan ontstaat uit twee methylradicalen:



Hexaan ontstaat uit twee 1-propylradicalen:



2. Uit C_3H_8 ontstaat volgens mechanisme II het radicaal $\text{C}_3\text{H}_7^\cdot$. Hierbij kan het ongepaarde elektron ook op het middelste C-atoom zitten. Dit radicaal (het prop-2-ylradicaal) kan met eenzelfde radicaal reageren of met een prop-1-ylradicaal, waardoor twee verschillende alkanen (isomeren van hexaan) gevormd worden (N.B. Ter wille van de overzichtelijkheid zijn in de structuurformules de H-atomen weggelaten):

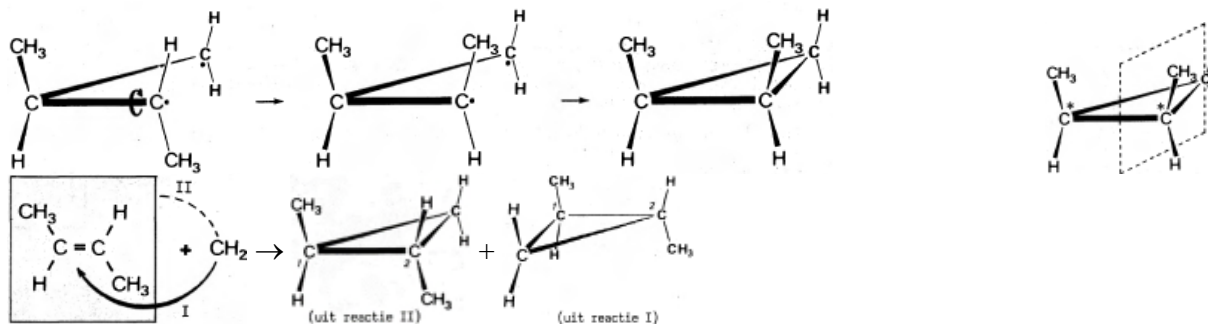


Toelichting: De bedoelde alkanen (2,3-dimethylbutaan en 2-methylpentaan) kunnen niet volgens mechanisme I uit propaan zijn ontstaan.

Het antwoord 'butaan en methylpropan' dat vaak wordt gegeven, is niet juist, omdat deze stoffen weliswaar volgens mechanisme II kunnen ontstaan, maar ook volgens mechanisme I (ga na!).

- 20 □ Het dubbelradicaal (zie opgave) heeft slechts enkelvoudige C-C-bindingen, waardoor er draaiing om deze bindingen mogelijk is.

Indien de 'voorste' C-C-binding eerst 180° draait en de radicalen vervolgens een binding vormen, komen de CH_3 -groepen aan **dezelfde kant** van het vlak der driering en is de *cis*-verbinding ontstaan (zie onderstaande structuurformules):



- 21 Het verschil tussen de *trans*-verbinding en de *cis*-verbinding is, dat de laatste een inwendig spiegelvlak bezit dat door het CH_2 -hoekpunt loopt en de tegenoverliggende C-C-binding loodrecht in het midden snijdt (zie figuur hiernaast). Daardoor wordt de optische activiteit van het linker asymmetrische C^* -atoom opgeheven door die van het rechter C^* -atoom, dat een tegengestelde omringing heeft. Het totale molecuul vertoont daarom geen draaiing van het polarisatievlak van gepolariseerd licht.

Toelichting: Een molecuul waarin twee asymmetrische C-atomen elkaars werking opheffen, noemen we de mesovorm of het (+/-)isomeer.

- 22 Het getekende *trans*-cycloalkaan (zie opgave) is optisch actief en het totale productmengsel niet. Dan moet er in het productmengsel ook een ander cycloalkaan aanwezig zijn, dat de optische activiteit van het getekende cycloalkaan precies opheft. Dit kan, indien er van het spiegelbeeld van de getekende *trans*-verbinding evenveel ontstaat, m.a.w. indien er een racemisch mengsel wordt gevormd.

Toelichting: Zoals geldt voor elk alkeen, liggen ook in *trans*-2-buteen de dubbele C-C-binding en de daaraan grenzende enkele bindingen in één (plat) vlak.

De kans dat CH_2 dit vlak aan de 'voorkant' of aan de 'achterkant' nadert, is even groot. Nadering aan de voorkant (reactie I, zie hiernaast) leidt tot een ander *trans*-1,2-dimethylcyclopropan dan de *trans*-verbinding die in de opgave getekend is. Deze beide *trans*-cycloalkanen zijn elkaars spiegelbeeld en worden d.m.v. de reacties I en II in gelijke hoeveelheden gevormd.

Het ontstane mengsel bevat naast dit racemische mengsel

{50% van $\text{C}_1(+)/\text{C}_2(+)$ en 50% van $\text{C}_1(-)/\text{C}_2(-)$ } de *meso*-vorm { $\text{C}(+)/\text{C}(-)$ } en het zal dus geen optische activiteit vertonen.