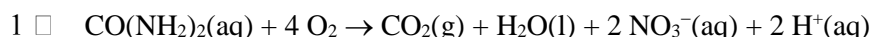


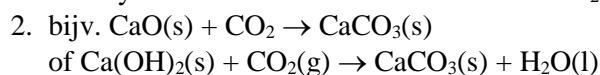
Weer rioolwater 1986-II(I)

Toelichting: Een reactievergelijking is kloppend, indien er van elke atoomsoort voor de pijl en na de pijl evenveel atomen voorkomen. Bovendien moet de som van de ionladingen aan weerszijden van de pijl gelijk zijn. In de bovenstaande reactievergelijking is de totaallading aan beide zijden van de pijl gelijk aan nul.

2 De geconcentreerde oplossing van natriumdiwaterstoffosfaat bevat veel H_2PO_4^- -ionen die door OH^- gedeeltelijk in HPO_4^{2-} -ionen worden omgezet. Daardoor ontstaat een buffer mengsel van een zwak zuur (H_2PO_4^-) en z'n geconjugeerde base (HPO_4^{2-}). De H^+ -ionen die bij de reactie (genoemd in onderdeel 1) ontstaan, worden door deze buffer grotendeels geneutraliseerd.

3 1. Elk oxide van een alkali- of aardalkalimetaal (1^e en 2^e hoofdgroep) voldoet, dus antwoorden als Na_2O , K_2O , MgO , CaO en BaO zijn goed.

Ook de hydroxiden van deze metalen kunnen CO_2 binden, echter minder snel.

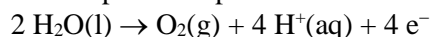


4 Een stroomsterkte van 0,10 A betekent, dat per seconde een lading van 0,10 coulomb wordt getransporteerd. In 225 minuten of $225 \times 60 = 13500$ seconden is de getransporteerde lading dan $13500 \times 0,10 = 1,35 \cdot 10^3$ coulomb (C).

De lading van 1 elektron bedraagt $-1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb; dus die van 1 mol elektronen $-1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,0 \cdot 10^{23} = -9,6 \cdot 10^4$ coulomb. De getransporteerde lading van $1,35 \cdot 10^3$ C komt dus

overeen met $\frac{1,35 \cdot 10^3 \text{ C}}{9,6 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = \underline{1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$ getransporteerde elektronen.

5 Aan de positieve pool ontstaat zuurstofgas (zie Binastabel 48):



Bij vier getransporteerde elektronen ontstaat één molecuul $\text{O}_2 \Rightarrow$ bij een elektronentransport van

$1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ (zie onderdeel 4) ontstaat dus $\frac{1,4 \cdot 10^{-2}}{4} = 0,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol O}_2$.

1 mol O_2 heeft een massa van 32 g = $32 \cdot 10^3$ mg. Per 0,30 liter rioolwater is nodig:

$0,35 \cdot 10^{-2} \times 32 \cdot 10^3 \text{ mg} = 112 \text{ mg O}_2 \Rightarrow$ per liter is dat $\frac{1,0}{0,30} \times 112 = 3,73 \cdot 10^2 \text{ mg O}_2$. Volgens de

definitie (gegeven in de opgave) geldt dus: BZV-waarde = $3,7 \cdot 10^2$.

Methanol 1986-II(II)

6 1 m³ methanol heeft een massa van $0,79 \cdot 10^3$ kg (gegeven) \Rightarrow de massa van 1 dm³ of 1 liter methanol is $0,79 \cdot 10^3$ gram.

Bij verbranding van 1 mol (= 32 g) methanol komt $7,3 \cdot 10^5$ J vrij (gegeven).

Volledige verbranding van 1 liter methanol zal daarom opleveren:

$\frac{0,79 \cdot 10^3}{32} \times 7,3 \cdot 10^5 \text{ J} = 1,8 \cdot 10^7 \text{ J} \Rightarrow$ de energiedichtheid van methanol is $1,8 \cdot 10^7 \text{ J L}^{-1}$.

7 Doel I wordt door hoge druk niet bereikt. Omdat hier evenveel gasvormige deeltjes links en rechts in de evenwichtsvergelijking voorkomen, heeft drukverandering geen invloed op de evenwichtsligging, dus ook niet op het percentage omgezette methanol.

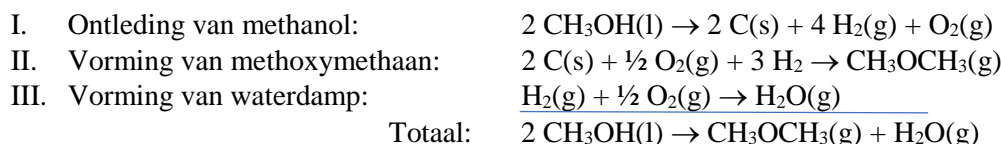
Toelichting: Het bovenstaande kan theoretisch worden verklaard door twee evenwichtssituaties te vergelijken met druk p resp. $2p$ (en gelijke temperatuur).

Bij druk p heerst evenwicht, indien de reactiesnelheid naar rechts, $s_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [\text{CH}_3\text{OH}]^2$, gelijk is aan die naar links, $s_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [\text{CH}_3\text{OCH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$.

Bij drukverhoging tot $2p$ worden alle concentraties tweemaal zo groot. Daardoor is de nieuwe reactiesnelheid naar rechts viermaal (2^2) zo groot als daarvoor, dus $4s_{\rightarrow}$. De nieuwe reactiesnelheid naar links neemt ook met een factor vier (2^2) toe tot $4s_{\leftarrow}$.

De beide snelheden nemen evenveel toe en zijn dus nog steeds aan elkaar gelijk –er is nog steeds dezelfde evenwichtsligging. Het enige verschil tussen beide evenwichtstoestanden is de hoeveelheid stof die per seconde wordt omgezet, maar dat geldt voor beide richtingen.

- 8 Voor de snelheid van de omzetting is alleen de reactiesnelheid naar rechts van belang omdat methanol de uitgangsstof is. Bij hogere druk wordt de concentratie van methanol verhoogd en daarmee de botsingskans van de moleculen. De evenwichtsinstelling wordt daardoor sneller bereikt. Hoge druk heeft dus wel invloed op het gestelde in II.
- 9 1. De reactie naar rechts ($2 \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$) kan opgesplitst gedacht worden in de volgende ontledings- en vormingsreacties:



Het enthalpie-effect ΔH bij de ontleding van gasvormig methanol kan niet in Binastabel 57B worden afgelezen. Daarom moet aan de bovenstaande ontledings- en vormingsreacties I t/m III nog worden toegevoegd de condensatiereactie van methanol: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ (IV)

De reactiewarmte van de totale reactie naar rechts wordt nu verkregen door sommering van de warmtebijdragen van de denkbeeldige deel reacties:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{III}} + \Delta H_{\text{IV}} = (4,80 - 1,92 - 2,42 - 0,76) \cdot 10^5 = \underline{-0,30 \cdot 10^5 \text{ J}}$$

Toelichting: Ontledingsreacties hebben hetzelfde warmte-effect als vormingsreacties, maar met een tegengesteld teken.

Een condensatiereactie is als proces het omgekeerde van een verdampingsreactie; ook hierbij verschilt alleen het teken van het warmte-effect.

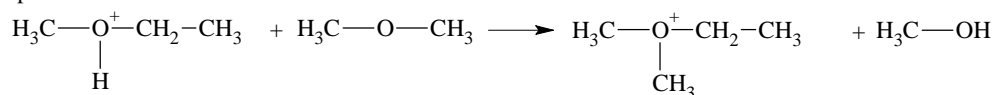
ΔH_{I} en ΔH_{II} zijn het dubbele van de tabelwaarde, omdat voor één mol CH_3OCH_3 twee mol CH_3OH nodig is.

2. ΔH is negatief (zie onderdeel 9 .1) \Rightarrow exotherme reactie.

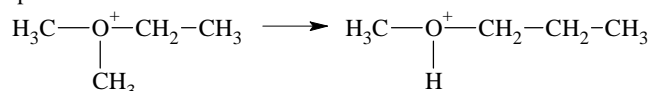
Om de temperatuur van de gasstroom constant te houden, moet de vrijkomende warmte worden afgevoerd; er moet dus worden gekoeld.

- 10 De structuurformule van het positieve ion gevormd in stap 3 (zie opgave), lijkt sterk op die van het ion gevormd in stap 1. Daardoor zal het ion gevormd in stap 3, eveneens de stappen 2, 3 en 4 kunnen doorlopen, waarbij dan propeen ontstaat:

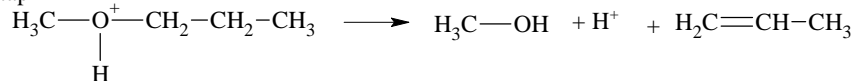
stap 2



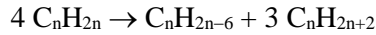
stap 3



stap 4



- 11 De algemene formule van alkanen is C_nH_{2n+2} van alkenen C_nH_{2n} en van alkylbenzenen C_nH_{2n-6} (gegeven). Als 1 molecuul alkeen (C_nH_{2n}) wordt omgezet in 1 molecuul alkylbenzeen (C_nH_{2n-6}) dan blijven er 6 H-atomen 'over'. Elk alkeenmolecuul (C_nH_{2n}) kan 2 H-atomen opnemen en overgaan in C_nH_{2n+2} ; met de 6 overgebleven H-atomen kunnen dus 3 alkaanmoleculen gevormd worden:

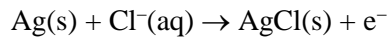


De verhouding alkylbenzenen/alkanen bedraagt dus 1 : 3.

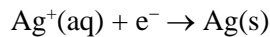
Potentiometrie 1986-II(III)

- 12 1. In vat A gaan Ag⁺ionen de oplossing in: $Ag(s) \rightarrow Ag^+(aq) + e^-$

In aanwezigheid van $Cl^-(aq)$ -ionen blijven de Ag^+ -ionen niet in oplossing, maar geven ze een neerslag van $AgCl$ (zie BINAS, tabel 48 bij de normaalpotentiaal +0,22 V):



2. In vat B hechten Ag^+ ionen uit de oplossing zich aan de Ag-elektrode:



Toelichting: In de vaten A en B kan hetzelfde omkeerbare proces plaatsvinden:



In vat A overheerst t.g.v. de lage ($Ag^+(aq)$) de reactie naar rechts, waardoor op de Ag-elektrode een elektronenoverschot ontstaat.

In vat B overheerst de reactie naar links, omdat ($Ag^+(aq)$) hoog is. De Ag⁺ionen die zich daarbij aan de Ag-elektrode hechten, veroorzaken daar een elektronentekort. Indien de Ag-elektroden verbonden zijn, gaat er een elektronenstroom lopen van de Ag-elektrode in vat A naar die in vat B. In de vaten A en B zal zich daardoor geen evenwicht in kunnen stellen.

- 13 1. Bij het equivalentiepunt (e.p.) is er evenveel Ag^+ toegevoegd, als er aan Cl^- aanwezig was. Het neergeslagen $AgCl$ bevat van beide ionen evenveel. Het e.p. is dus bereikt, wanneer ook de oplossing evenveel (maar wel erg weinig!) van beide ionen bevat $\Rightarrow [Ag^+(aq)] = [Cl^-(aq)]$. Het maximum aan deze ionen dat naast elkaar in oplossing kan voorkomen, wordt bepaald door het oplosbaarheidsproduct $K_s = [Ag^+(aq)][Cl^-(aq)] = 1,6 \cdot 10^{-10}$ (tabel 46). Omdat de oplossing van beide ionsoorten evenveel bevat, geldt bij het e.p.

$$[Ag^+(aq)]^2 = 1,6 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [Ag^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

2. Gebruik de vergelijking voor de elektrodepotentiaal (gegeven in de opgave; zie ook BINAS, tabel 36):

$$\text{Voor de elektrode in vat A: } V_{\text{links}} = 0,80 + 0,059 \log 1,3 \cdot 10^{-5} = 0,80 - 0,29 = 0,51 \text{ V}$$

$$\text{Voor de elektrode in vat B: } V_{\text{rechts}} = 0,80 + 0,059 \log 1 = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{Bij het e.p. geldt: } \underline{\Delta V} = 0,80 \text{ V} - 0,51 \text{ V} = \underline{0,29 \text{ V}}$$

- 14 Men neemt hierbij ten onrechte aan, dat alle toegevoegde Ag^+ ($v \times 0,100$ mmol) met Cl^- uit de oplossing reageert, m.a.w. men rekent alsof $AgCl$ volledig onoplosbaar is. In werkelijkheid blijft er enig Ag^+ opgelost, dat dus geen $Cl^-(aq)$ -ionen wegneemt. $[Cl^-(aq)]$ is theoretisch dus iets groter dan de $[Cl^-(aq)]$, berekend met de formule.
- 15 Substitueer $v = 24,9$ in de gegeven formule voor $[Cl^-(aq)]$:

$$50,0 \cdot 0,0500 - 24,9 \cdot 0,100$$

$$[Cl^-(aq)] = \frac{50,0 \times 0,0500 - 24,9 \times 0,100}{50,0 + 24,9} = \frac{2,50 - 2,49}{74,9} = \frac{0,01}{74,9} = 1,3 \cdot 10^{-4} \Rightarrow$$

$$[Ag^+(aq)] = \frac{K_s}{[Cl^-(aq)]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{1,3 \cdot 10^{-4}} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pAg = -\log 1,2 \cdot 10^{-6} = 5,9$$

- 16 □ Bij het overschrijden van het e.p. is alle toegevoegde Ag^+ als overmaat aanwezig. Bij toevoeging van 25,1 mL zilvernitraatoplossing is dus $0,1 \times 0,100 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mmol Ag^+ te veel toegevoegd. In een volume van $50,0 + 25,1 = 75,1$ mL levert dat:

$$[\text{Ag}^+(\text{aq})] = \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{75,1 \text{ mL}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pAg} = -\log 1,3 \cdot 10^{-4} = 3,9$$

Toelichting: Bij de bovenstaande berekening is aangenomen, dat AgCl volledig onoplosbaar is. We zijn er namelijk van uitgegaan, dat de Ag^+ concentratie alleen veroorzaakt wordt door de Ag^+ -ionen die na het e.p. zijn toegevoegd. Weliswaar ontstaat bij deze toevoeging weer een (zeer geringe) hoeveelheid $\text{AgCl}(\text{s})$, maar daarbij neemt $[\text{Cl}^-]$ niet af tot nul. Noem $[\text{Cl}^-]$ nu x , dan geldt in werkelijkheid:

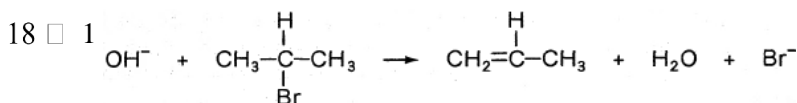
$$[\text{Cl}^-]_{\text{over}} \times ([\text{Ag}^+]_{\text{over}} + [\text{Ag}^+]_{\text{toegevoegd}}) = K_{\text{AgCl}} \Rightarrow x(x + 1,3 \cdot 10^{-4}) = 1,6 \cdot 10^{-10}. \text{ Hieruit is te berekenen: } x = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

De gevonden waarde voor $[\text{Ag}^+(\text{aq})]$ ($1,3 \cdot 10^{-4}$) wijkt dus nog geen procent af van de werkelijke waarde ($1,3 \cdot 10^{-4} + 1,2 \cdot 10^{-6}$). Dit verschil valt binnen de afrondingsfout, omdat hier maar 2 cijfers significant zijn.

- 17 □ Ag^+ zal eerst met I^- reageren, omdat AgI slechter oplosbaar is dan AgCl (zie BINAS, tabel 46):
 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgI}(\text{s})$

Bij het eerste e.p. is 8,0 mL AgNO_3 -oplossing gebruikt, dus $8,0 \text{ mL} \times 0,200 \text{ mmol mL}^{-1} = 1,6 \text{ mmol Ag}^+$. Volgens de reactievergelijking heeft dat gereageerd met eveneens 1,6 mmol I^- uit het monster. Voor de reactie met Cl^- ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$) is $14,0 - 8,0 = 6,0$ mL AgNO_3 -oplossing gebruikt $\Rightarrow 6,0 \times 0,200 = 1,2$ mmol Ag reageerde met 1,2 mmol Cl^- .

Optisch actief of niet? 1986-II(IV)



Toelichting: Je kunt deze reactie beschouwen als een zuur-base-reactie: OH^- onttrekt een proton aan de broomverbinding, waarna het gevormde negatieve deeltje een Br^- -ion afstoot.

2. Omdat er ook OH^- -ionen in reactie 2 worden gebruikt, is de afname van $[\text{OH}^-]$ per tijdseenheid niet geschikt als definitie voor de afzonderlijke snelheid van reactie 1.

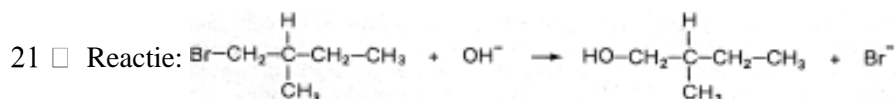
- 19 □ Een reactie verloopt zo snel als de langzaamste stap toelaat. Het feit dat de reactiesnelheid onafhankelijk is van $[\text{OH}^-]$, maakt duidelijk dat de tweede stap niet snelheidsbepalend is, dus blijkbaar veel sneller verloopt dan de eerste stap.
- 20 □ Op grond van mechanisme I, met $s = k [\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}][\text{OH}^-]$, zou halvering van beide concentraties aan het begin van de proef moeten leiden tot een reactiesnelheid die $4 \times$ zo klein, is als $6,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (zie onderstaande tabel).

Op grond van mechanisme II, met $s' = k'(\text{C}_3\text{H}_7\text{Br})$, zou halvering van beide concentraties moeten leiden tot een aanvangssnelheid van de reactie die slechts $2 \times$ zo klein is als $6,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{OH}^-]$ heeft hier namelijk geen invloed op de reactiesnelheid.

| $(\text{C}_3\text{H}_7\text{Br})$ in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | (OH^-) in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | snelheid van reactie 1 in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | volgens: |
|--|--|---|---------------|
| 0,10 | 0,10 | $6,4 \cdot 10^{-7}$ | werkelijkheid |
| 0,050 | 0,050 | $1,6 \cdot 10^{-7}$ | mechanisme I |
| 0,050 | 0,050 | $3,2 \cdot 10^{-7}$ | mechanisme II |
| 0,050 | 0,050 | $2,6 \cdot 10^{-7}$ | werkelijkheid |

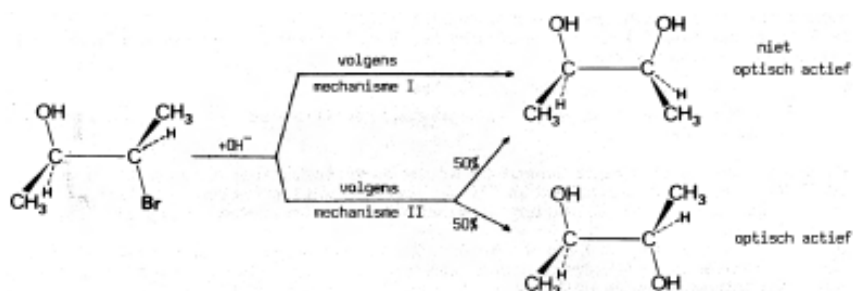
De werkelijk gevonden waarde voor de reactiesnelheid bij de laagste concentraties (0,050 M) ligt in tussen de waarden die voor mechanisme I resp. mechanisme II voorspeld kunnen worden. Hieruit zou je kunnen concluderen, dat beide mechanismen een rol spelen.

Opmerking: Mechanisme I beschrijft het verloop van een S_N2 -reactie (bimoleculaire nucleofiele substitutie); mechanisme II beschrijft dat van een S_N1 -reactie (unimoleculaire nucleofiele substitutie).



Het mechanisme van deze substitutiereactie kan niet op de beschreven wijze worden opgehelderd, omdat Br hier niet één der groepen rond het asymmetrische C-atoom is. De omringing direct rondom C(2) verandert niet door de substitutie, of deze nu via mechanisme I of via II verloopt.

- 22 1. De getekende stereo-isomeer bevat de twee asymmetrische C-atomen C(2) en C(3). Alleen aan C(3), het meest rechtse van de twee, kan substitutie plaatsvinden, waarbij het butaan-2,3-diol ontstaat. Volgens mechanisme I vindt 'omklapping' plaats rond C(3) waardoor de rechterkant van het molecuul juist het spiegelbeeld wordt van de linkerkant (zie onderstaand overzicht). Een dergelijk molecuul (een mesovorm) is niet meer optisch actief, omdat beide helften van het molecuul elkaars optische activiteit opheffen. Bij deze reactie kan het verdwijnen van de optische activiteit dus door mechanisme I worden verklaard.



2. Bij een substitutiereactie volgens mechanisme II ontstaat er tussentijds een positief ion met een vlakke structuur rondom het C(3)-atoom. Daaruit ontstaan twee configuraties in gelijke hoeveelheden (zie bovenstaand overzicht).

Volgens dit mechanisme bevat elk molecuul na de reactie nog steeds twee asymmetrische C-atomen, maar bij slechts de helft van alle moleculen heffen C(2) en C(3) elkaars optische activiteit op. De andere helft bevat twee C-atomen met gelijkgerichte asymmetrie, zodat deze elkaars optische activiteit (rechts- dan wel linksdraaiend) versterken.

Het verdwijnen van de optische activiteit kan dus niet met mechanisme II verklaard worden.