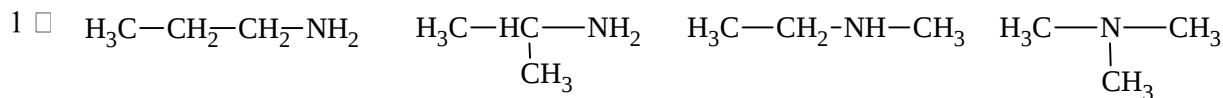
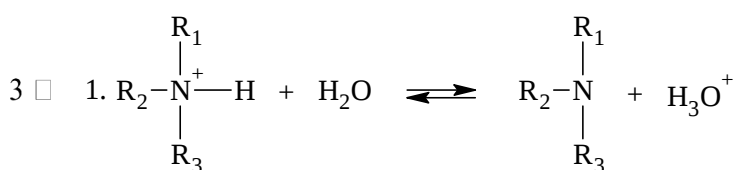


Aminen 1987-II(I)

- 2 ☐ Elk tertiair amine met verschillende R_1 , R_2 en R_3 zou, gescheiden van zijn spiegelbeeldisomeer, optische activiteit vertonen. Omdat dit niet gevonden wordt, moet je aannemen dat er van beide isomeren evenveel in het evenwicht aanwezig is. De evenwichtsconstante K zal daarom de waarde één hebben.

Toelichting: K is gedefinieerd als $K = \frac{[\text{amine}(1)]}{[\text{amine}(2)]}$, waarin amine(1) en amine(2) elkaars spiegelbeeld voorstellen. Geen optische activiteit $\Rightarrow [\text{amine}(1)] = [\text{amine}(2)] \Rightarrow K = 1$



2. Het tertiaire amine dat in bovenstaande reactie ontstaat, komt na korte tijd door snel 'omklappen' in evenwicht met zijn spiegelbeeldisomeer. Zodra dit laatste een proton opneemt, ontstaat een positief ion (trialkylammoniumion), dat optisch actief is, maar tegengesteld aan het oorspronkelijke positieve ion.

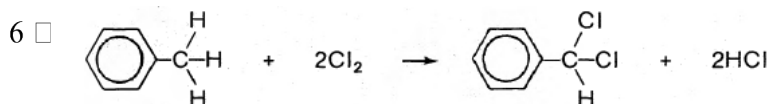
Omdat beide isomeren van het amine (binnen korte tijd) in de verhouding 1 : 1 zullen voorkomen, zal ook de verhouding van de daarvan afgeleide ionen 1 : 1 bedragen $\Rightarrow$ geen optische activiteit (racemisch mengsel).

- 4 ☐ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ gevolgd door protonoverdracht:
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^- + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{NH}_4^+\text{Cl}^-$

Opmerking: NH_3 blijkt een sterkere base te zijn dan het amine.

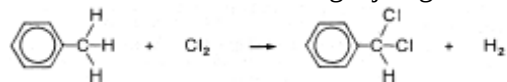
- 5 ☐ In het gegeven zout komen twee asymmetrische centra voor: het stikstofatoom en het C-atoom waaraan de substitutie plaatsvond. Je kunt daarom maximaal 4 ($= 2^2$) stereo-isomeren verwachten: $\text{N}(+)/\text{C}(+)$, $\text{N}(-)/\text{C}(-)$, $\text{N}(+)/\text{C}(-)$ en $\text{N}(-)/\text{C}(+)$.

Dat het 2-chloorbutaan waarvan men uitgaat, optisch actief is, betekent niet dat er slechts één van de beide omringingen van het C-atoom zal ontstaan. Er worden namelijk carbokationen gevormd die vlak zijn en dus zelf niet optisch actief (zie opgave). De twee spiegelbeeldisomeren van het tertiaire amine kunnen het vlakke carbokation van beide kanten naderen en een binding aangaan: vier mogelijke stereo-isomeren.

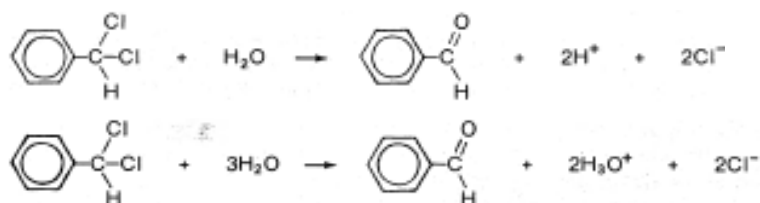
Bereiding van benzaldehyde 1987-II(II)

Toelichting: Hier is sprake van een substitutiereactie (onder invloed van UV-licht), waarbij slechts één van de Cl-atomen uit Cl_2 wordt ingebouwd; het andere bindt het vrijkomende H-atoom. Dit vindt tweemaal plaats (disubstitutie).

De onderstaande reactievergelijking is dus onjuist:

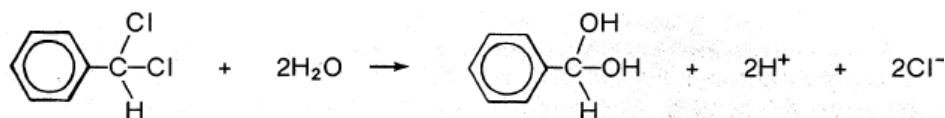


7 □

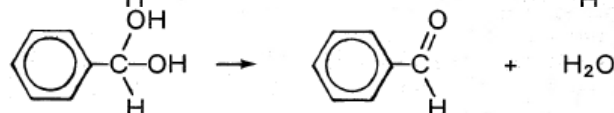


Toelichting: In tegenstelling tot de reactie in onderdeel 6 □, komt in 7 □ het HCl vrij in waterig milieu, zodat er hier ionen ontstaan. Ook deze reactie is een substitutiereactie, waarbij Cl^- door OH^- -groepen worden vervangen. Daarna splitst spontaan een watermolecuul af, omdat 1,1-diolen i.h.a. niet stabiel zijn:

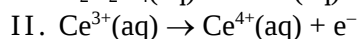
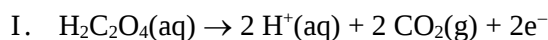
substitutie:



eliminatie:



8 □ Aan de positieve elektrode vinden (na elkaar) de volgende processen plaats:



Uit de bovenstaande reactievergelijkingen (ook BINAS, tabel 48) blijkt dat de oxidatie van 1 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ twee keer zo lang zal duren als de oxidatie van 1 mol Ce^{3+} (bij constant elektronentransport). Bij een molverhouding $\text{Ce}^{3+} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1 : 1$ verwacht je daarom dat het $7\frac{1}{2}$ minuut duurt, voordat alle Ce^{3+} in Ce^{4+} is omgezet. Er is echter verhoudingsgewijs minder Ce^{3+} aanwezig (zie vergelijking van reactie B). De verdere elektrolyse zal daarom slechts $\frac{2}{3} \times 7\frac{1}{2} \text{ min.} = \underline{5 \text{ minuten}}$ duren.

9 □ Gegeven is dat per seconde 0,15 mol Ce^{4+} de reactor instroomt, waarvan per liter $4,8 \cdot 10^{-3}$ mol wordt gebruikt $\Rightarrow$ in 20 L wordt per seconde $20 \times 4,8 \cdot 10^{-3} = 0,096$ mol Ce^{4+} gebruikt. Volgens de vergelijking van reactie A (zie opgave) reageert 0,096 mol Ce^{4+} met $\frac{1}{4} \times 0,096 = 0,024$ mol toluen (C_7H_8), of: $0,024 \times 92 \text{ g} = 2,2 \text{ g}$ toluen. Van de (per seconde) beschikbare 2,8 g toluen wordt dus (per seconde) 2,2 g omgezet in benzaldehyde, of: $\frac{2,2 \text{ g}}{2,8 \text{ g}} \times 100\% = 79\%$ (2 significante cijfers).

10 □ Destillatie. Hierbij maakt men gebruik van de kookpuntsverschillen van de te scheiden (vloeistof)stoffen.

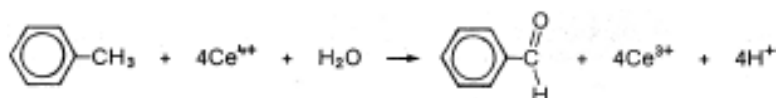
Toelichting: BINAS, tabel 40c laat zien dat de kookpunten ver genoeg uit elkaar liggen om scheiding mogelijk te maken. Wanneer achtereenvolgens pentaan en toluen zijn verdampt, blijft benzaldehyde, de hoogstkokende vloeistof, als residu achter.

Stof:	Kookpunt:	
	in K	in °C
benzaldehyde (fenylmethanal)	451	178
tolueen (methylbenzeen)	384	111
pentaan	309	36

11 □ 1. In de aparte ruimte wordt elektrolyse toegepast (Pt-elektroden zijn vereist om andere reacties dan $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$ te voorkomen).

2. Door extractie met pentaan wordt de overgebleven toluen (uit vloeistofstroom I) tezamen met het product benzaldehyde verwijderd (zie tekst in opgave).

De veranderingen die in de waterige oplossing (vloeistofstroom II) optreden, zijn een gevolg van reactie A:



Er worden dus Ce^{4+} - in Ce^{3+} -ionen omgezet en de oplossing wordt sterker zuur door het ontstaan van H^+ en het verdwijnen van water.

De elektrolyse in de aparte ruimte verloopt als volgt:

Bij de positieve elektrode: $4 \text{Ce}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow 4\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + 4\text{e}^-$

Bij de negatieve elektrode: $4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{g})$

Op deze wijze wordt Ce^{4+} teruggevormd en verdwijnen tegelijkertijd de extra gevormde H^+ -ionen.

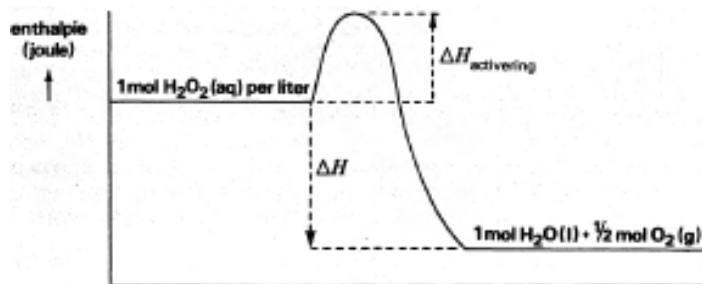
Toch zijn de ionenconcentraties iets toegenomen, omdat bij de oxidatie van toluen ook water wordt gebruikt (zie reactie A).

Hoe snel is waterstofperoxide? 1987-II(III)

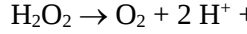
- 12 ☐ 1. Volgens reactie A (zie opgave) ontstaan evenveel Fe^{3+} - als OH^- -ionen. Indien het gevormde neerslag $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ zou zijn, worden de Fe^{3+} - en OH^- -ionen volledig weggenomen. Er zouden dan geen $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ -ionen in het filtraat voorkomen, zodat er geen neerslag van ijzer(III)hydroxide zou kunnen ontstaan $\Rightarrow$ veronderstelling 1 is onjuist.
2. Indien het gevormde neerslag $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ zou zijn, worden daarbij tweemaal zo veel OH^- -ionen gebruikt als Fe^{3+} -ionen. Na het filtreren blijven er dan $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ -ionen in oplossing, die met natronloog een neerslag van ijzer(III)hydroxide kunnen geven $\Rightarrow$ veronderstelling II kan juist zijn.
- 13 ☐ Reactie B (zie opgave) kan denkbeeldig in drie stappen worden opgesplitst:

het omgekeerde van oplossen:	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	$\Delta H = +0,04 \cdot 10^5 \text{ J}$
ontleding van H_2O_2 :	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$\Delta H = +1,88 \cdot 10^5 \text{ J}$
vorming van H_2O :	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta H = -2,86 \cdot 10^5 \text{ J}$
totaalreactie (reactie B):	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	$\Delta H = -0,94 \cdot 10^5 \text{ J}$

- 14 ☐ Niet het enthalpie-effect van een reactie is bepalend voor de reactiesnelheid, maar het aantal deeltjes dat genoeg energie heeft om een 'drempelwaarde' van de enthalpie, de z.g. activeringsenthalpie, te overwinnen. De activeringsenthalpie voor reactie B is blijkbaar hoog, maar kan door toevoeging van ijzer(II)sulfaat worden verlaagd.

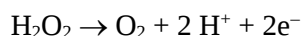


- 15 ☐ 1. Het hydroxylradicaal ($\cdot\text{OH}$) dat in stap B.2 gevormd wordt, kan in stap B.1 opnieuw worden gebruikt. Hierdoor zal reactie B onafhankelijk van reactie A kunnen voortgaan met zuurstofontwikkeling als gevolg.
2. Reactie B zou kunnen worden uitgebreid met een derde stap:



Hierdoor verdwijnen hydroxylradicalen die nodig zijn voor stap B.1. Wanneer stap B.1 eindigt, stopt ook stap B.2, waardoor de zuurstofontwikkeling ophoudt.

- 16 ☐ Na afloop van de proef in oplossing aanwezig: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ en $\text{O}_2(\text{aq})$. De enige stof die MnO_4^- kan reduceren, is H_2O_2 (zie BINAS, tabel 48):



MnO_4^- reageert in zuur milieu: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Van MnO_4^- is gebruikt: $6,50 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol mL}^{-1} = 0,650 \text{ mmol}$. Volgens de bovenstaande halfreacties is hiermee $2 \times 0,650 = 1,30 \text{ mmol}$ H_2O_2 omgezet.

Oorspronkelijk was $2,12 \text{ mmol}$ H_2O_2 aanwezig $\Rightarrow$ reacties A = $0,49 \text{ mmol}$ H_2O_2 verbruikt.

In reactie A wordt $5,05 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ Fe^{2+} omgezet (gegeven in opgave), hetgeen volgens de reactievergelijking $\frac{1}{2} \times 5,05 \cdot 10^{-2} = 2,53 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} = 0,0253 \text{ mmol}$ H_2O_2 kost.

De rest van de verdwenen H_2O_2 ($0,49 - 0,03 = 0,46 \text{ mmol}$) is in reactie B verbruikt $\Rightarrow$

$$F = \frac{0,46 \text{ mmol } H_2O_2}{0,0253 \text{ mmol } H_2O_2} = 18 \text{ (2 significante cijfers)}$$

Opmerking: Bij het aftrekken is 0,0253 afgerond op 0,03, omdat de derde en vierde decimaal van 0,49 niet bekend zijn. Bij de deling zou (ongeveerloofd) afronden op 0,03 tot een fout van bijna 20% leiden.

- 17 ☐ De reactiesnelheid van stap A.2 is afhankelijk van $[Fe^{2+}]$ en $[·OH]$. Door halvering van $[Fe^{2+}]$ wordt deze snelheid een factor twee kleiner, maar een kleinere $[Fe^{2+}]$ heeft eveneens invloed op stap A.1 (zie opgave). In deze eerste stap wordt dan (per tijdseenheid) minder $·OH$ gevormd, waardoor $[·OH]$ lager is en stap A.2 dus (extra) wordt vertraagd $\Rightarrow$ stap A.2 gaat meer dan twee keer zo langzaam.

Hemoglobine 1987-II(IV)

- 18 ☐ De molecuul massa van hemoglobine bedraagt $6,8 \cdot 10^4 \text{ u} \Rightarrow 1 \text{ mol hemoglobine heeft een massa van } 6,8 \cdot 10^4 \text{ gram} \Rightarrow 16 \text{ g hemoglobine} = \frac{16}{6,8 \cdot 10^4} \text{ mol} = 2,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (in 100 mL menselijk bloed).

Maximaal kan hieraan $4 \times 2,35 \cdot 10^{-4} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol } O_2$ gebonden zijn.

Bij 273 K en $p = p_0$ geldt: het molaire gasvolume is $22,4 \text{ dm}^3 = 22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \Rightarrow 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol } O_2$ heeft een volume van $9,4 \cdot 10^{-4} \times 22,4 \cdot 10^3 = 21 \text{ cm}^3$ (2 significante cijfers)

- 19 ☐ $K_z = \frac{[H_{n-1}Hb^-][H_3O^+]}{[H_nHb]} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ (geg.)}; pH = 7,4 \Rightarrow [H_3O^+] = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow$

$$\frac{[H_{n-1}Hb^-] \times 4,0 \cdot 10^{-8}}{[H_nHb]} = 5,0 \cdot 10^{-8} \Rightarrow \frac{[H_{n-1}Hb^-]}{[H_nHb]} = \frac{5}{4}$$

Er is dus meer $H_{n-1}Hb^-$ dan H_nHb in de evenwichtssituatie aanwezig $\Rightarrow$ meer dan de helft van het hemoglobine is in geïoniseerde vorm aanwezig.

- 20 ☐ De pH is lager dan 7,4 geworden; er is in evenwicht C dus meer H_3O^+ aanwezig dan in evenwicht B. Dat is slechts mogelijk indien de ionisatie van oxyhemoglobine beter verloopt dan die van hemoglobine zelf $\Rightarrow$ de K_z -waarde van H_nHbOx (behorend bij evenwicht C) is groter dan de K_z -waarde van H_nHb (behorend bij evenwicht B).
- 21 ☐ Als een hemoglobineoplossing 1,0 mmol bevat en hiervan is 55% $H_{n-1}Hb^-$ en 45% H_nHb , dan is hierin 0,55 mmol $H_{n-1}Hb^-$ en 0,45 mmol H_nHb aanwezig. Als zuurstof wordt opgenomen, ontstaat er in principe ook 0,55 mmol $H_{n-1}HbOx$ en 0,45 mmol H_nHbOx . Deze zuren kunnen 2,8 mmol extra H^+ -ionen afsplitsen (zie opgave). H_nHbOx levert daarbij maximaal n H^+ -ionen, $H_{n-1}HbOx^-$ maximaal $n-1$ $\Rightarrow n \times 0,45 \text{ mmol} + (n-1) \times 0,55 \text{ mmol} \geq 2,8 \text{ mmol} \Rightarrow 0,45n + 0,55n - 0,55 \geq 2,8 \Rightarrow 1,0n \geq 2,8 + 0,55 \Rightarrow n \geq 3,4$ n is een geheel getal $\Rightarrow n$ zal minimaal vier bedragen.
- 22 ☐ Als 1,0 mmol opgelost hemoglobine 4,0 mmol O_2 bindt, ontstaat 1,0 mmol opgelost oxyhemoglobine, waarbij (als $pH = 7,4$) tegelijkertijd 2,8 mmol H^+ kan worden vrijgemaakt (zie opgave). Daardoor kan maximaal ook 2,8 mmol CO_2 vrijkomen, als het evenwicht D (zie opgave) naar rechts verschuift. 1,0 mmol oxyhemoglobine bindt dus 4 mmol O_2 en maakt 2,8 mmol CO_2 vrij $\Rightarrow$ de molverhouding $CO_2 : O_2 = 2,8 : 4 = 3,5 : 5$. In deze verhouding is minder CO_2 aanwezig dan in de voor de longen gevonden molverhouding $CO_2 : O_2 = 4 : 5$.

Door de evenwichtsverschuiving ontstaat dus $\frac{3,5}{4} \times 100\% = \underline{88\%}$ van alle afgegeven CO_2 .