

Bij sommige vragen is een verklaring, uitleg of berekening vereist. Ontbreekt deze verklaring, uitleg of berekening in het antwoord, dan worden aan het antwoord meestal geen punten toegekend.

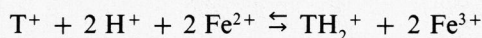
Geef niet meer antwoorden (redenen, argumenten, voorbeelden e.d.) dan er worden gevraagd. Als er bijvoorbeeld twee redenen worden gevraagd, geef dan twee en niet meer dan twee redenen, want alleen de eerste twee tellen mee in de beoordeling.

Dit examen bestaat uit 24 vragen.

Opgave 1

Thioninechloride, $C_{12}H_{10}N_3SCl$, is een paarse kleurstof die goed oplosbaar is in water. Ook een oplossing van thioninechloride is paarsgekleurd. In zo'n oplossing is thioninechloride geïoniseerd in thionine-ionen en chloride-ionen. Een thionine-ion wordt in het vervolg van deze opgave aangeduid als T^+ .

Wordt een oplossing van thioninechloride samengevoegd met zoutzuur en een oplossing van ijzer(II)chloride dan stelt zich het volgende evenwicht in:



- 1 Bereken het aantal elektronen in een TH_2^+ ion.

Van de genoemde evenwichtsreactie is de reactie naar rechts endotherm. Dit evenwicht ligt uiterst links.

Wordt de ontstane oplossing belicht, dan blijkt de paarse kleur te verdwijnen. Men verklaart dit door aan te nemen dat onder invloed van licht de reactie $T^+ + 2 H^+ + 2 Fe^{2+} \rightarrow TH_2^+ + 2 Fe^{3+}$ versneld plaatsvindt.

Hoewel licht geen rechtstreekse invloed heeft op de snelheid van de teruggaande reactie zal deze snelheid tijdens de belichting groter zijn dan zonder belichting. Stopt men de belichting dan komt de paarse kleur snel terug.

Al *tijdens* de belichting blijkt de temperatuur van de oplossing te stijgen.

- 2 Geef aan hoe het komt dat de toename van de snelheid van de teruggaande reactie tijdens de belichting groter is dan verklaard kan worden met alleen de temperatuurstijging.
- 3 Leg aan de hand van bovengenoemde gegevens uit hoe verklaard moet worden dat de temperatuur van de oplossing *tijdens* de belichting stijgt. Daarbij mag worden aangenomen dat al het licht dat door de oplossing wordt opgenomen, wordt gebruikt voor de genoemde omzetting van T^+ in TH_2^+ .

De genoemde omzetting van T^+ in TH_2^+ kan toegepast worden in een zogenoemde fotogalvanische cel. Een fotogalvanische cel is een elektrochemische cel die wordt opgeladen onder invloed van licht.

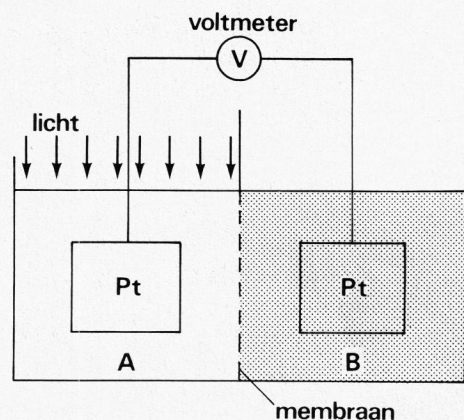
De fotogalvanische cel waarin bovengenoemde omzetting wordt uitgevoerd, kan als volgt worden beschreven.

In een vaatje worden oplossingen van ijzer(II)chloride, ijzer(III)chloride en waterstofchloride samengevoegd.

In het vaatje wordt een membraan aangebracht, dat de cel in twee ruimten, A en B, verdeelt. Het membraan is een scheidingswand die slechts kleine ionen zoals H^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} en Cl^- kan doorlaten; grotere ionen zoals T^+ en TH_2^+ worden niet doorgelaten. In ruimte A wordt tevens thioninechloride toegevoegd. Zowel in ruimte A als in ruimte B wordt een platina elektrode geplaatst.

De vloeistof in ruimte A wordt belicht.

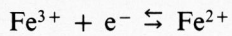
elektroche-
mische cel



Tijdens de belichting wordt het potentiaalverschil gemeten tussen de beide elektroden. De daarvoor gebruikte voltmeter heeft een zo grote weerstand dat mag worden aangenomen dat de cel geen stroom levert.

Tijdens de belichting blijkt het potentiaalverschil geleidelijk toe te nemen. De verklaring voor deze toename is dat de potentiaal van de elektrode in ruimte A daalt (doordat een klein deel van de TH_2^+ ionen elektronen afgeeft aan die elektrode) en de potentiaal van de elektrode in ruimte B geleidelijk stijgt.

De potentiaal van de elektrode in ruimte B wordt bepaald door het evenwicht:



De stijging van de elektrodepotentiaal in ruimte B, tijdens belichting van ruimte A, wordt veroorzaakt door een toename van de verhouding $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ in ruimte B.

- 4 Leg uit hoe die toename van de verhouding $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ in ruimte B verklaard moet worden.
- 5 Bereken de stijging van de potentiaal in volt van de elektrode in ruimte B als in deze ruimte de verhouding $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ 70% groter wordt. Hierbij mag worden aangenomen dat de temperatuur van de oplossing in ruimte B vóór en tijdens de belichting 298 K is.

Opgave 2

Calciumcarbonaat is een slecht oplosbare stof, die onder andere in beton voorkomt. Komt calciumcarbonaat in aanraking met zuiver water dan lost een geringe hoeveelheid calciumcarbonaat op, tot zich het volgende evenwicht heeft ingesteld:



Calciumcarbonaat lost in bronwater beter op dan in zuiver water. Zo bleek dat uit het beton van een betonnen bak waarin bronwater was opgeslagen $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol CaCO_3 per liter bronwater in oplossing was gegaan.

- 6 Laat met een berekening zien dat in een liter zuiver water van 298 K minder dan $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol CaCO_3 zal oplossen.

Vanwege de aanwezigheid van calciumcarbonaat kan beton worden aangetast door zure oplossingen. Om deze aantasting van beton te bestuderen voert men bij dezelfde temperatuur twee experimenten uit, elk met een stukje beton van dezelfde soort, massa en vorm.

Experiment 1: Men laat 1 liter van een azijnzuuroplossing met $\text{pH} = 3$ op één van de twee stukjes beton inwerken tot geen verandering meer optreedt.

Experiment 2: Men laat 1 liter zoutzuur met $\text{pH} = 3$ op het andere stukje beton inwerken tot geen verandering meer optreedt.

Na afloop van beide experimenten zijn de stukjes beton aangetast.

- 7 Leg uit of de mate waarin het stukje beton in experiment 1 zal zijn aangetast groter is dan, kleiner is dan of even groot is als in experiment 2.

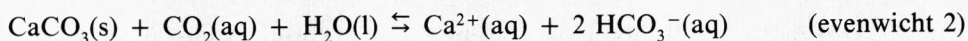
De aantasting van beton door bronwater wordt toegeschreven aan de aanwezigheid van $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ in het bronwater. Wanneer verder in deze opgave sprake is van bronwater moet steeds worden aangenomen dat behalve water slechts opgelost koolstofdioxide en opgelost calciumwaterstofcarbonaat aanwezig zijn. De gehalten aan $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ zijn onder andere afhankelijk van de herkomst van het bronwater.

Men kan de gehalten aan $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ en $\text{CO}_2(\text{aq})$ in bronwater bepalen door eerst te titreren met zoutzuur en de dan verkregen oplossing te titreren met natronloog. Bij het eindpunt van deze laatste titratie is alle $\text{CO}_2(\text{aq})$ omgezet in $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$; er is geen $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ gevormd.

Bij zo'n bepaling heeft men 100 ml bronwater getitreerd met 0,0466 M zoutzuur; hiervan was 6,33 ml nodig. De dan ontstane oplossing werd daarna getitreerd met 0,0868 M natronloog; hiervan was 5,20 ml nodig.

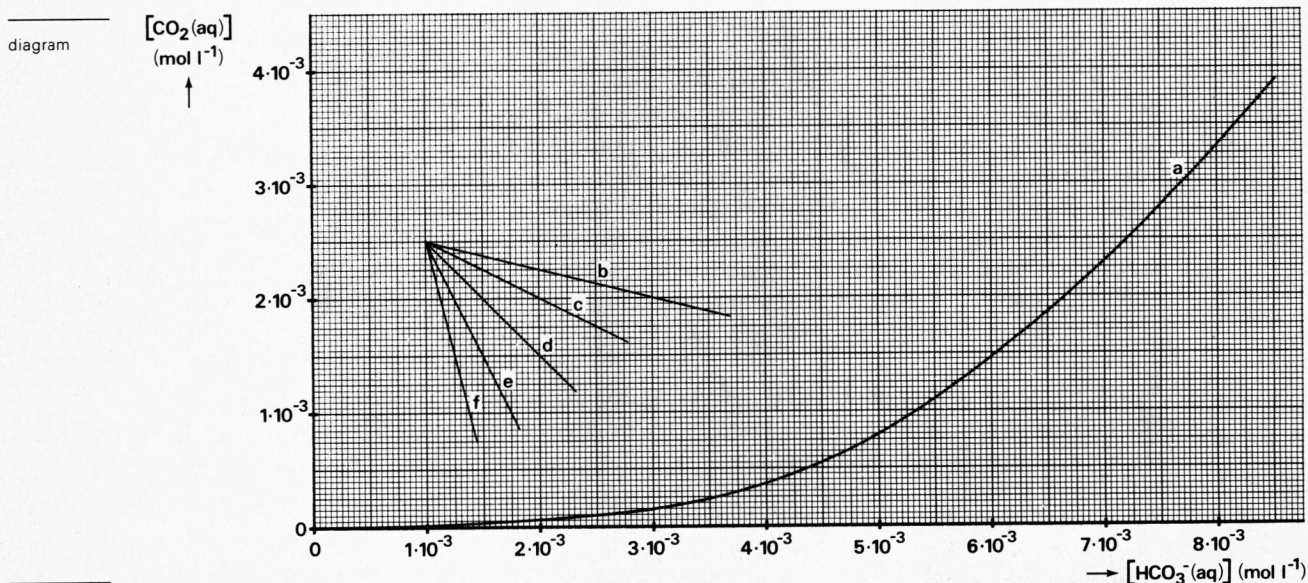
- 8 Bereken hoeveel mmol $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ en hoeveel mmol $\text{CO}_2(\text{aq})$ in 100 ml van het onderzochte bronwater aanwezig is.

De aantasting van beton door bronwater berust op het optreden van de volgende evenwichtsreactie, waarbij het goed oplosbare calciumwaterstofcarbonaat ontstaat:



Of bron water inderdaad beton aantast, hangt af van de concentraties van CO_2 en HCO_3^{-} in dat water.

Om na te kunnen gaan bij welke concentraties aan $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$ beton kan worden aangetast, heeft men de ligging van evenwicht 2 onderzocht. Men heeft daartoe een aantal oplossingen bereid met verschillende gehalten aan opgelost koolstofdioxide en opgelost calciumwaterstofcarbonaat. Aan elk van deze oplossingen werd een overmaat calciumcarbonaat toegevoegd. Na instelling van het evenwicht werden $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ en $[\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})]$ bepaald. In het onderstaande diagram geeft de curve a het gevonden verband weer tussen $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ en $[\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})]$ in de evenwichtstoestand.



Beton blijkt alleen te kunnen worden aangetast door bronwater met concentraties aan $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$ die weergegeven worden door punten in het gebied boven de curve in het diagram.

Mede met behulp van dit diagram kan men nagaan dat ook bronwater met $\text{pH} = 7,0$ beton kan aantasten. Dit geldt echter niet voor alle bronwater met $\text{pH} = 7,0$.

- 9 Bereken met behulp van een gegeven uit tabel 49 in welke molverhouding $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$ en $\text{CO}_2(\text{aq})$ in bronwater met $\text{pH} = 7,0$ voorkomen.
- 10 Leg aan de hand van het diagram en het antwoord op vraag 9 uit dat niet alle bronwater ($\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$ bevattend) van $\text{pH} = 7,0$ beton kan aantasten.

Bij de aantasting van beton door bronwater veranderen de concentraties van $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$. Dit is bijvoorbeeld het geval als beton in aanraking komt met bronwater waarin $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ en $[\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

- 11 Leg uit welke van de lijnen b, c, d, e of f in het diagram de veranderingen in $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ en $[\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})]$ weergeeft als bronwater, met $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}_2(\text{aq})$ per liter en $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCO}_3^{-}(\text{aq})$ per liter, beton aantast.
- 12 Bereken mede aan de hand van het diagram en de bij vraag 11 gekozen lijn, hoeveel gram calciumcarbonaat uit het beton, naar verwachting, in oplossing zal gaan per liter bronwater met de genoemde concentraties.

Opgave 3

Thiolen zijn organische zwavelverbindingen waarvan men de formule kan aanduiden als R-SH. Voorbeelden van thiolen zijn $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$ en $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$. Een thiol kan door jood worden geoxideerd. Bij zo'n oxidatie ontstaat vaak eerst een zogenoemd disulfide, R-S-S-R. In een aantal gevallen wordt zo'n disulfide door jood verder geoxideerd onder vorming van een sulfonzuur, R-SO₃H. Sulfonzuren zijn sterke zuren.

- 13 □ Leid via vergelijkingen van halfreacties de vergelijking af van de reactie van een disulfide, R-S-S-R, met I₂ in waterig milieu onder vorming van een opgelost sulfonzuur.

Van het feit dat thiolen met jood reageren, maakt men gebruik bij bepalingen van het gehalte aan thiolen in mengsels.

Omdat in veel mengsels ook andere stoffen voorkomen die met jood kunnen reageren, vindt bij zo'n bepaling allereerst een chromatografische scheiding plaats van de componenten in zo'n mengsel. Bij deze scheiding wordt het mengsel geïnjecteerd in een chromatografiekolom waarin een mengsel van methanol en water (de „mobiële fase”) stroomt langs een vaste koolwaterstof (de „stationaire fase”).

Met behulp van dit chromatografisch systeem kan men bijvoorbeeld een mengsel van $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$ en $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ scheiden. Op grond van de formules van deze beide stoffen mag men bepaalde verschillen in eigenschappen verwachten. Daar ook de stationaire en de mobiële fase bepaalde verschillen in eigenschappen vertonen, zal de snelheid waarmee $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$ door de chromatografiekolom loopt aanzienlijk verschillen van de snelheid waarmee $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ door de kolom loopt.

- 14 □ Leg mede aan de hand van het verschil in de gegeven formules en het daaruit voortvloeiende verschil in eigenschappen uit, welke van de beide stoffen langzamer door de chromatografiekolom zal lopen.

Een scheidingsmethode als hierboven beschreven, wordt toegepast bij een bepaling van het gehalte aan het geneesmiddel N-acetylcysteïne, eveneens een thiol, in bloedplasma. N-acetylcysteïne wordt verder in deze opgave aangeduid als NAC.

Bij deze bepaling wordt aan de mobiële fase ook kaliumjodide toegevoegd.

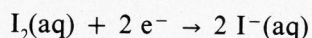
De vloeistof die uit de chromatografiekolom komt, stroomt met een constante snelheid door een elektrolysecel, waar aan de positieve elektrode uitsluitend de volgende reactie plaatsvindt:



Hierbij wordt een constante hoeveelheid jood per tijdseenheid gevormd.

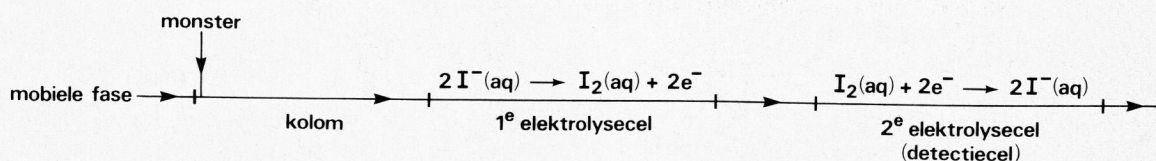
De door jood oxideerbare stoffen, zoals NAC, reageren daarna volledig met het gevormde jood.

Tenslotte stroomt de vloeistof met onder andere het nog overgebleven jood door een zogenoemde detectiecel. Dit is eveneens een elektrolysecel, waar aan de negatieve elektrode uitsluitend de volgende reactie plaatsvindt:



Tengevolge van het optreden van deze reactie loopt er een elektrische stroom door de detectiecel. Deze elektrische stroom is evenredig met de joodconcentratie in de vloeistof die door de detectiecel stroomt.

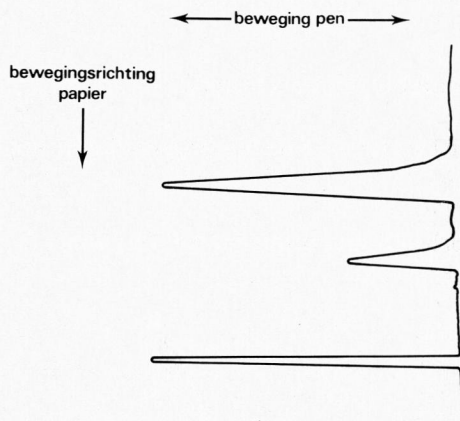
Schematisch kan de beschreven methode als volgt worden weergegeven:



Is in de mobiele fase geen door jood oxideerbare stof aanwezig, dan wordt in de detectiecel een constante stroomsterkte gemeten. Is wel zo'n door jood oxideerbare stof aanwezig, dan zal deze stof reageren met jood waardoor, iets later, in de detectiecel een verandering in stroomsterkte wordt gemeten.

De veranderingen in stroomsterkte die in de detectiecel optreden worden met behulp van een recorder in een diagram tegen de tijd uitgezet. Daarbij beweegt het recorderpapier met een constante snelheid langs een pen die, als gevolg van veranderingen in stroomsterkte, loodrecht op de bewegingsrichting van het papier kan bewegen. De figuur die men dan verkrijgt, wordt een chromatogram genoemd. Het chromatogram dat men bij zo'n bepaling van NAC in bloedplasma verkrijgt, bestaat, zoals het onderstaande voorbeeld laat zien, uit een aantal „pieken”:

chromatogram



Elke piek in het chromatogram wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van een door jood oxideerbare stof in het bloedplasma.

- 15 □ Leg uit of men het ontstaan van deze pieken moet toeschrijven aan een verhoging dan wel aan een verlaging van de stroomsterkte in de detectiecel.

Met behulp van de oppervlakte van zo'n piek kan men voor de desbetreffende stof afleiden hoeveel daarvan met jood heeft gereageerd. Omdat de pieken onregelmatig van vorm zijn, bepaalt men de oppervlakte van een piek soms door de piek uit te knippen en te wegen.

Bij een bepaling van het NAC gehalte in het bloedplasma van een patiënt werd het chromatogram afgebeeld op papier waarvan elk stukje ter grootte van $1,0 \text{ cm}^2$ een massa had van $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$. De snelheid waarmee het papier door de recorder liep, was $1,0 \text{ cm}$ per 20 seconden. Een uitslag van de pen van de recorder van $1,0 \text{ cm}$ kwam overeen met een verandering in stroomsterkte van $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ ($1 \text{ ampère} = 1 \text{ coulomb per seconde}$). Uit bovenstaande gegevens kan berekend worden dat $1,0 \text{ g}$ van het papier overeenkomt met $6,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$ elektronen; deze $6,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$ elektronen is dan de verandering in het aantal elektronen dat een elektrode van de detectiecel passeert.

- 16 □ Laat met een berekening zien dat $1,0 \text{ g}$ van het papier overeenkomt met $6,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$ elektronen. Maak hierbij onder andere gebruik van tabel 7.

Bij deze NAC bepaling heeft men $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ ml}$ bloedplasma in de kolom geïnjecteerd. Er werd een chromatogram verkregen waarvan men de piek die door de aanwezigheid van NAC werd veroorzaakt, heeft uitgeknipt en gewogen.

De uitgeknipte piek bleek een massa te hebben van $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g}$.

In de detectiecel reageerde, onafhankelijk van de joodconcentratie, aan de negatieve elektrode $3,2\%$ van het doorstromende jood.

Bij deze NAC bepaling reageren jood en NAC in de molverhouding $3 : 1$ met elkaar.

- 17 □ Bereken de concentratie van NAC (in mol l^{-1}) in het onderzochte bloedplasma.

Opgave 4

Ozon, O_3 , bestaat uit molekulen die niet-cyclisch zijn en waarin de bindingen tussen de zuurstofatomen een hoek van 117° vormen.

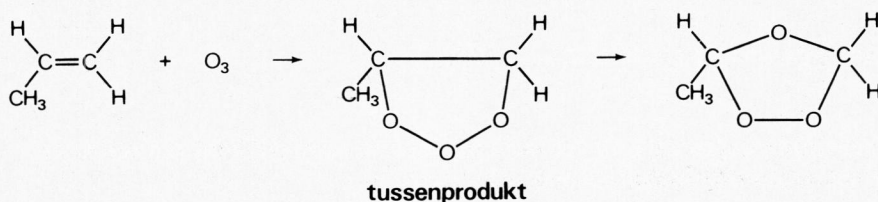
In een molecuul O_3 zijn de bindingslengten (atoomafstanden) aan elkaar gelijk. De bindingslengte in een molecuul O_3 ligt tussen die van $O=O$ en $O-O$. Men verklaart dit met behulp van mesomerie.

- 18 Geef de twee grensstructuren (elektronenformules) van ozon, waarmee verklaard kan worden dat de bindingslengte in een molecuul O_3 ligt tussen die van $O=O$ en $O-O$.
- 19 Leg mede aan de hand van de grensstructuren uit hoe verklaard moet worden dat een ozonmolecuul een dipoolmolecuul is.

De twee zuurstofzuurstof-bindingen in een molecuul O_3 zijn even sterk.

- 20 Bereken met behulp van gegevens uit zowel tabel 57 als tabel 58 de bindingsenthalpie per mol zuurstofzuurstof-bindingen in ozon.

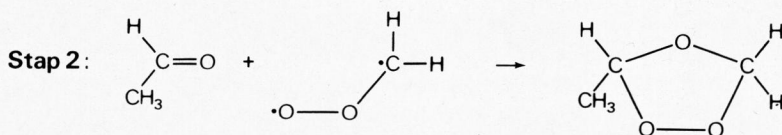
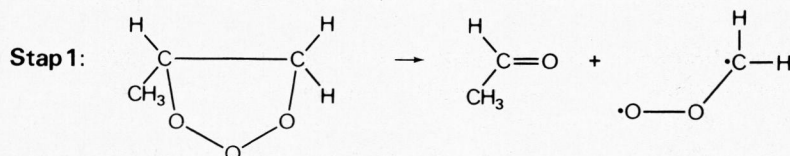
Ozon reageert onder andere met alkenen, bijvoorbeeld met propene, waarbij dan hoofdzakelijk de volgende reactie optreedt:



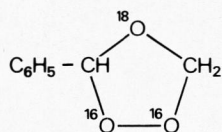
Het reactieproduct is een zogenaamd ozonide.

Ook andere koolwaterstoffen die dubbele bindingen in de molekulen hebben, reageren op deze manier met ozon.

Voor de omzetting van het tussenprodukt in het ozonide is een mechanisme voorgesteld dat voor bovengenoemd voorbeeld als volgt kan worden weergegeven:

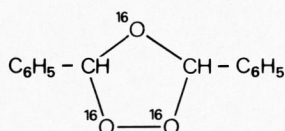


Om dit mechanisme van de omzetting van het tussenproduct in een ozonide te toetsen, heeft men ozon laten reageren met fenyletheen, $C_6H_5-CH=CH_2$, in aanwezigheid van fenylmethanal, $C_6H_5-CH=O$, waarin ^{16}O vervangen was door de isotoop ^{18}O . In het ontstane reactiemengsel werd onder andere een ozonide aangetroffen met de volgende structuurformule:



- 21 □ Geef aan hoe met behulp van het voorgestelde mechanisme het ontstaan van dit ozonide verklaard kan worden.

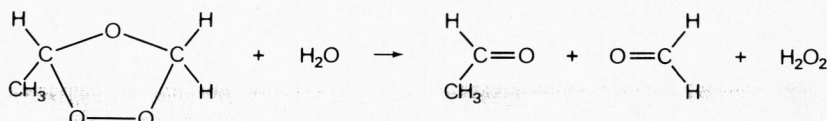
Het ontstane reactiemengsel bleek ook een ozonide te bevatten waarvan de formule als volgt kan worden weergegeven:



In een molecuul van dit ozonide komen dus drie ^{16}O atomen en twee fenylgroepen voor.

- 22 □ Leg uit hoe met behulp van het voorgestelde mechanisme het ontstaan van dit ozonide verklaard kan worden.

Ozonides kunnen gemakkelijk gehydrolyseerd worden. De hydrolyse van het ozonide dat uit propen is ontstaan, verloopt als volgt:



Ozonide-vorming, gevolgd door hydrolyse, kan gebruikt worden bij structuuropheldering van koolwaterstoffen met één of meer dubbele bindingen in het molecuul. De plaats van de dubbele binding(en) bepaalt welke reactieproducten ontstaan.

Bij een onderzoek naar de structuur van een onverzadigde koolwaterstof C_xH_y met een molekulmassa 80 u bleek na reactie van die verbinding met ozon en na hydrolyse van het ontstane ozonide, als enig organisch reactieproduct propaandial aanwezig te zijn. De hydrolyse van het ozonide werd uitgevoerd onder afsluiting van lucht en in aanwezigheid van zink. Zink stoort de hydrolyse niet maar voorkomt dat nog andere organische stoffen, zoals propaandizuur, ontstaan.

- 23 □ Leg uit hoe de aanwezigheid van zink bij de hydrolyse het ontstaan van propaandizuur voorkomt. Gebruik bij de uitleg ook gegevens uit het tabellenboek.
- 24 □ Geef de structuurformule van de onderzochte onverzadigde koolwaterstof C_xH_y .

Einde