

# Voorronde1989

## Opgaven

woensdag 1 februari

### Opgave 1

(14 punten)

Onder het biochemisch zuurstofverbruik (B.Z.V.) verstaan we het zuurstofverbruik in mg/L van micro-organismen in oppervlaktewater om het daarin aanwezige organische afvalmateriaal (geheel of gedeeltelijk) te kunnen oxideren (verbranden). B.Z.V.-5 is dan het zuurstofverbruik gedurende 5 etmalen.

Een zeer veel voorkomende zuurstofbepaling verloopt volgens de methode van Winkler-Alsterberg. De bepaling gaat als volgt.

Een flesje met een inhoud van  $v$  mL wordt *tot de rand* gevuld met het te onderzoeken water. Aansluitend worden met een injectienaald achtereenvolgens 0,50 mL van een verzadigde oplossing van mangaan(II)sulfaat en 0,50 mL 10 M natronloog toegevoegd. Hierdoor loopt er 1,00 mL water uit het flesje. Het flesje wordt afgesloten en flink geschud. Het in eerste instantie gevormde mangaan(II)hydroxide wordt vervolgens door het in het water opgeloste zuurstof omgezet in mangaan(IV)oxide.

- 1 Geef de reactievergelijking (met halfreacties) van de omzetting van mangaan(II)hydroxide in mangaan(IV)oxide. 2

In het laboratorium zuurt men de inhoud van het flesje aan door met een injectienaald 1,50 mL 16 M fosforzuuroplossing toe te voegen en vervolgens 0,50 mL verzadigde kaliumjodide-oplossing. Hierbij loopt 2,00 mL van de bovenstaande vloeistof weg (er mag geen neerslag verloren gaan). Flesje afsluiten en flink schudden. Hierbij gaat het neerslag in oplossing en kleurt de oplossing bruin door gevormd jood.

- 2 Geef de reactievergelijking (met halfreacties) van bovenbeschreven omzetting. 2

Het jood wordt vervolgens getitreerd met  $a$  mL van een  $t$  M natriumthiosulfaatoplossing (en stijfjel als indicator).

- 3 Laat zien dat het zuurstofgehalte van het oppervlaktewater in mg/L gegeven wordt door de formule: 4

$$\text{gehalte} = \frac{a \cdot t \cdot 8,00 \cdot 10^3}{v - 1,00}$$

Men trekt twee watermonsters van 100 mL (flesje I en II). Flesje I onderwerpt men ogenblikkelijk aan bovenstaande handelingen. Voor titratie gebruikt men 9,52 mL 0,010 M natriumthiosulfaatoplossing. Flesje II ondergaat deze handelingen pas  $5 \times 24$  uur na de monsternamen. Men titreert nu met 3,92 mL 0,010 M natriumthiosulfaatoplossing.

- 4 Bereken B.Z.V.-5 in  $\text{mg L}^{-1}$ . 4

Bij deze bepaling kunnen een aantal stoffen storend werken omdat ze met jood kunnen reageren of jood kunnen vrijmaken. Eén van deze stoffen is natriumnitriet. In zuur milieu reageert nitriet met jodide, waarbij jood ontstaat.

- 5 Geef de vergelijking van deze reactie. 2

### Opgave 2

(10 punten)

- 6 Geef de elektronenformules van  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{N}_2\text{H}_4$ . 2

- 7 Leg uit welke intermoleculaire krachten een rol spelen in het rooster van  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{s})$ . 2

In tabel 1 staan de smeltpunten van enkele stoffen aangegeven.

stof	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{S}_2$	$\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{P}_2\text{H}_4$
$T_s / ^\circ\text{C}$	-0,41	-89,6	1,4	-90,0

- 8 Leg uit waarom het smeltpunt van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en van N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> hoger is dan die van respectievelijk H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. 2

In tabel 2 staat een aantal fysische gegevens van water en waterstofperoxide.

fysische constanten	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
molecuulmassa $M$ / u	18,02	34,01
dichtheid $\rho(l)$ / g cm <sup>-3</sup> 20 °C	0,998	1,450
dichtheid $\rho(s)$ / g cm <sup>-3</sup> $T_s$	0,917	1,710
smeltpunt $T_s$ / °C	0,00	-0,41
kookpunt $T_k$ / °C	100,0	150,2
smeltwarmte $\Delta_{s \rightarrow l}H$ / kJ mol <sup>-1</sup>	6,01	12,5
verdampingswarmte $\Delta_{l \rightarrow g}H$ / kJ mol <sup>-1</sup>	40,6	45,8

In de vloeistoffase spelen bij H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dezelfde intermoleculaire krachten een rol (□ 7).

Desondanks vertonen kookpunt en verdampingswarmte van deze stoffen toch grote verschillen.

- 9 Verklaar dat het kookpunt en de verdampingswarmte van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hoger, respectievelijk groter is dan die van H<sub>2</sub>O. 2

Om het verschil in smeltwarmte te verklaren is naast andere factoren óók van belang hoe de moleculen in hun roosters zijn gerangschikt. Dat laatste wordt weer bepaald door symmetrie en ruimtelijke bouw van de moleculen. Dit komt o.a. tot uiting in de dichtheid van de vaste stof. In ijs neemt een drie-atomig H<sub>2</sub>O-molecuul vrijwel evenveel ruimte in als een vier-atomig H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-molecuul in vast waterstofperoxide.

- 10 Toon bovenstaande aan met behulp van gegevens uit tabel 2. 2

### ■ Opgave 3 (15 punten)

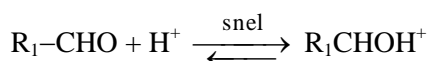
Men brengt wat methylamine ( $pK_b = 3,3$ ) in een bufferoplossing met  $pH = 11,0$ .

- 11 Bereken het percentage methylamine dat ongeprotoneerd (dus als vrije base) in deze oplossing voorkomt (na instelling van het evenwicht;  $pK_w = 14,0$ ). 4
- 12 Wat kun je zeggen over bovenbedoeld percentage in een sterk zuur milieu? Licht toe. 2

Primaire aminen zoals methylamine kunnen met aldehyden verbindingen vormen van het type R<sub>1</sub>-CH=N-R<sub>2</sub> (iminen). Deze reactie wordt wel gebruikt om aldehyden aan te tonen.

- 13 Geef de vergelijking in structuurformules van de reactie tussen ethanal en methylamine. 2

Een mogelijk mechanisme voor de reactie tussen een primair amine en een aldehyd is:



- 14 Druk de reactiesnelheid  $s$  van deze reactie uit in de concentraties van de uitgangsstoffen. 4

Als men de pH geleidelijk laat toenemen van 1,0 tot 11,0 neemt de reactiesnelheid aanvankelijk toe, bereikt een maximum en neemt vervolgens weer af.

- 15 Verklaar dit gedrag aan de hand van eerdere bevindingen. 3

### ■ Opgave 4 (25 punten)

Onder bepaalde omstandigheden kan uit stikstof en zuurstof stikstofmonoxide gevormd worden.

- 16 Toon door middel van een berekening met behulp van thermodynamische gegevens aan hoe de ligging is van deze evenwichtsreactie bij 298 K en  $p = p_0$ . 4

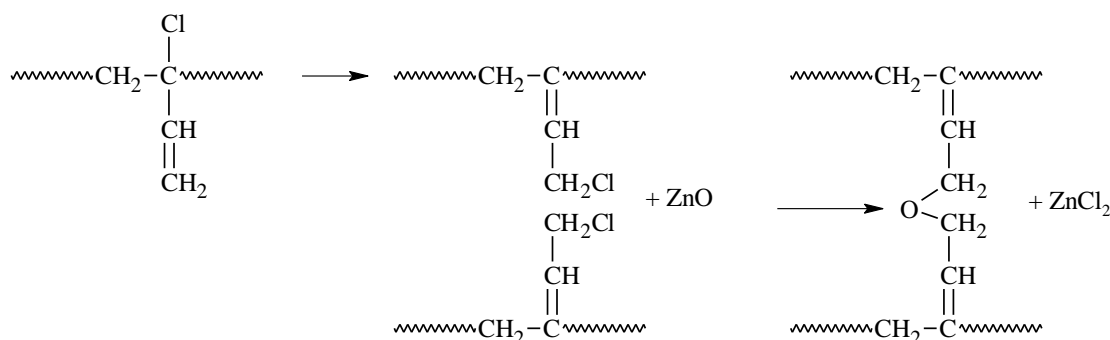
In de bijbehorende grafiek I is het temperatuurverloop van  $\Delta_{\text{sys}}H$  en  $T \cdot \Delta_{\text{sys}}S$  voor deze evenwichtsreactie weergegeven. Omdat  $\Delta_vH$  en  $\Delta_vS$  niet volledig temperatuuraafhankelijk zijn, vertonen deze grafieken een niet-lineair verloop.

- 17 Toon door berekening aan de hand van de gegevens uit de grafiek aan dat de evenwichtsconstante  $K_c$  voor  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$  bij 300 K gelijk is aan  $1,67 \cdot 10^{-2}$ . 4
- Lucht met 80 vol%  $N_2$  en 20 vol%  $O_2$  wordt op een temperatuur gebracht van 3000 K.
- 18 Bereken hoeveel vol%  $N_2$  onder deze omstandigheden wordt omgezet in NO. 6
- Bij de hoge temperaturen die in verbrandingsmotoren optreden (tot 1500 K) kunnen kleine hoeveelheden NO ontstaan. NO wordt bij lage temperaturen met zuurstof uit de lucht gemakkelijk omgezet in  $NO_2$  (of  $N_2O_4$ ). Laatstgenoemde gassen reageren met water en lucht tot een salpeterzuuroplossing. Door bovengenoemde reacties draagt druk autoverkeer sterk bij aan de vorming van zure regen.
- 19 Laat in een reeks reactievergelijkingen zien hoe uit lucht en water uiteindelijk een salpeterzuuroplossing ontstaat. 3
- In een verbrandingsmotor ontstaat naast stikstofmonooxide ook koolstofmonooxide (door onvolledige verbranding). Deze twee stoffen kunnen met elkaar reageren tot stikstof en koolstofdioxide, waarbij een evenwicht kan ontstaan.
- 20 In welke richting verschuift dit evenwicht bij temperatuurverhoging? Licht toe. 2
- 21 Toon door berekening aan dat dit evenwicht zelfs bij hoge temperatuur (bijv. 3000 K) nog naar rechts ligt (Je mag bij deze berekening aannemen dat  $\Delta_{sys}H$  en  $\Delta_{sys}S$  onafhankelijk zijn van de temperatuur). 2
- 22 Geef argumenten waarom desondanks in de uitlaatgassen van de verbrandingsmotor beide stoffen in redelijke hoeveelheden aangetoond kunnen worden. 2
- 23 Welke rol speelt een katalysator bij het 'schoon'houden van de uitlaatgassen? 2

## ■ Opgave 5

(17 punten)

- Neopreenrubber is de eerste Amerikaanse synthetische rubbersoort, goed bestand tegen organische oplosmiddelen, maar niet geschikt voor autobanden. Het wordt gemaakt uit het monomeer chloropreen (2-chloor-1,3-butadien,  $H_2C=CCl-CH=CH_2$ ). Dit monomeer wordt gemaakt door in een eerste stap ethyn te dimeriseren tot vinyl ethyn, waarna in een tweede stap door additie van waterstofchloride, chloropreen ontstaat.
- 24 Geef de vergelijking van de dimerisatie van ethyn. 2
- 25 Geef de vergelijking van de reactie tussen vinyl ethyn en waterstofchloride (organische stoffen in structuurformule). 2
- Vinylethyn is veel stabielere dan je op grond van bindingsenthalpieën (BINAS, 58) zou verwachten. men verklaart dit met behulp van mesomerie: van vinyl ethyn kun je verschillende correcte elektronenformules (grensstructuren) tekenen.
- 26 Geef twee mogelijke grensstructuren. 2
- 27 De dimerisatie van ethyn is exotherm. Zal deze dimerisatie nu ten gevolge van deze mesomerie meer of minder warmte opleveren dan verwacht op grond van de bindingsenthalpieën? Licht toe. 2
- De vorming van neopreenrubber uit chloropreen verloopt hoofdzakelijk via een 1,4-additiepolymerisatie.
- 28 Teken een stukje van neopreenrubber, bestaande uit drie schakels. 2
- In neopreen zijn de dubbele bindingen echter veel stabielere dan in bijvoorbeeld natuurrubber (poly-2-methyl-1,3-butadien), waardoor men niet kan vulcaniseren met zwavel, wèl met zinkoxide. Vulcanisatie van neopreen verloopt volgens onderstaand reactieschema.

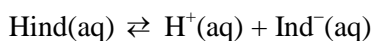


- In dit reactieschema tref je een dubbele binding in een *zijgroep* aan.
- 29 Maak duidelijk hoe zo'n dubbele binding in een zijgroep terecht kan komen. 4
- Bij het vulkaniseren van natuurrubber ontstaat bij overdosering van zwavel een thermoharder. Bij het vulkaniseren van neopreen met een overdosering van zinkoxide ontstaat geen thermoharder.
- 30 Verklaar dit verschil. 3

## ■ Opgave 6

**(19 punten)**

Zuur-base indicatoren zijn zelf zwakke zuren of basen. Methylrood bijvoorbeeld is een zwak zuur, Hind.



rood    geel

Het omslagtraject van methylrood ligt tussen pH = 4,2 en pH = 6,3.

- 31 Geef een beredeneerde schatting van de waarde van  $pK_z$  en licht je antwoord toe. 2

$pK_z$  kan spectrofotometrisch bepaald worden. Men maakt een oplossing van 0,200 g methylrood in 100 mL methanol, pipetteert 5 mL van deze oplossing en verdunt met water tot 100 mL. Van deze oplossing wordt steeds 10 mL gepipetteerd en met buffers van verschillende pH verdunt tot 100 mL. Zo verkrijgt men de volgende oplossingen.

nr.	1	2	3	4	5	6	7
pH	2,00	4,77	4,96	5,16	5,37	5,54	9,00

1. Indien nu uit metingen de verhouding  $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$  bepaald kan worden, dan kan  $pK_z$  daaruit

$$\text{berekend worden met behulp van } pK_z = \text{pH} + \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad \text{formule 1}$$

- 32 Leid formule 1 af. 2

De metingen zijn absorptiemetingen: licht met een bepaalde golflengte wordt door een oplossing geabsorbeerd. De mate van absorptie wordt uitgedrukt in de extinctie  $E$ . Deze extinctie is recht evenredig met de concentratie  $[A]$  van de opgeloste kleurstof, weergegeven door de volgende formule.

$$E = \varepsilon \cdot [A] \cdot l \quad \text{formule 2}$$

waarin  $\varepsilon$  = molaire extinctiecoëfficiënt en  $l$  = lengte weg die het licht door de oplossing aflegt.

De waarde van  $\varepsilon$  hangt o.a. af van de golflengte en de opgeloste stof.

$$\varepsilon_{\text{HInd}} \neq \varepsilon_{\text{Ind}^-}$$

Men kan de volgende formule afleiden.

$$\frac{E - E_b}{E_z - E} = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad \text{formule 3}$$

$E$  = de totale extinctie in oplossing met pH in omslagtraject (nr. 2 t/m 6)

$E_z$  = extinctie van oplossing met pH < 4,2 (nr. 1)

$E_b$  = extinctie van oplossing met pH > 6,3 (nr. 7)

- 33 Leid formule 3 af. 6

In grafiek II op de bijlage zijn  $E_z$  en  $E_b$ , gemeten bij verschillende golflengten, uitgezet.

- 34 Schets op deze bijlage de grafiek van een methylroodoplossing in het pH-gebied van het omslagtraject. 3

De golflengte, waarbij alle oplossingen worden gemeten, moeten aan drie criteria voldoen.

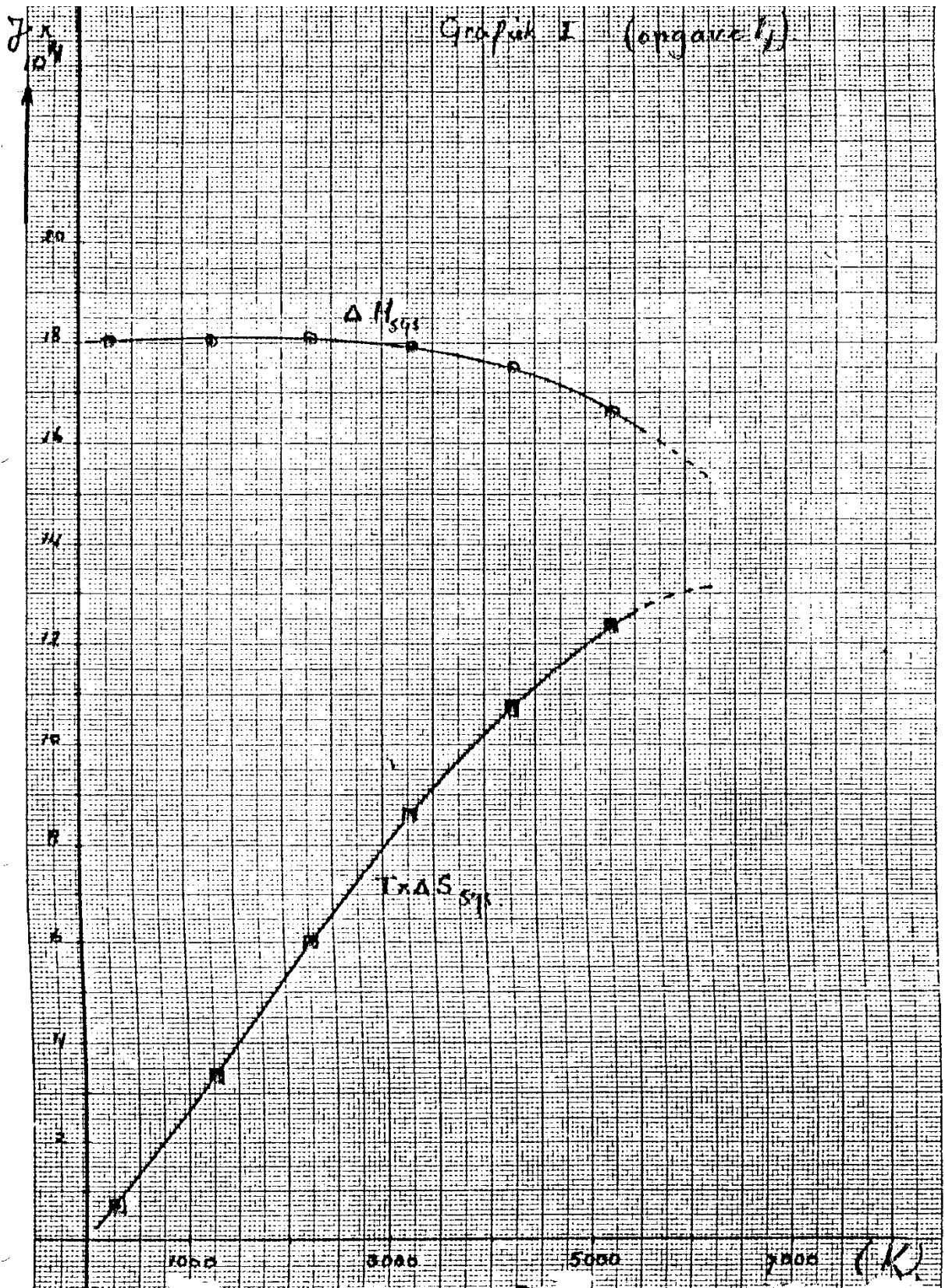
1.  $E_z < 1$  en  $E_b < 1$
2.  $E_z > 0,1$  en  $E_b > 0,1$
3.  $E_z - E_b$  moet zo groot mogelijk zijn.

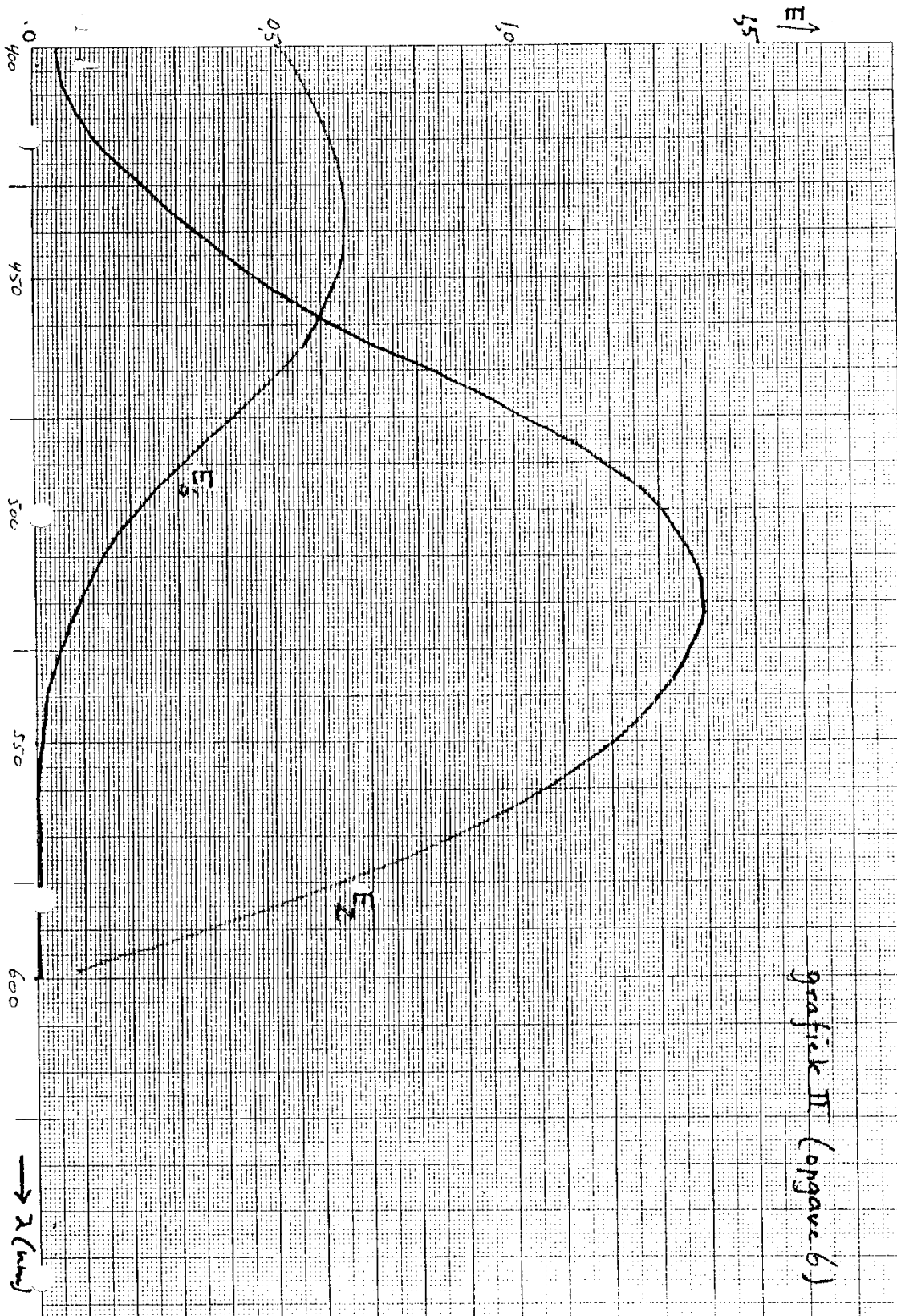
- 35 Verklaar duidelijk criterium 3. 2

Hieronder staan de resultaten van absorptiemetingen bij  $\lambda = 476$  nm.

nr.	1	2	3	4	5	6	7
pH	2,00	4,77	4,96	5,16	5,37	5,54	9,00
<i>I.I.I</i>	0,950	0,757	0,699	0,638	0,589	0,530	0,456

- 36 Bepaal nu  $pK_z$  met behulp van de formules 1 en 3. 4









## Uitwerking

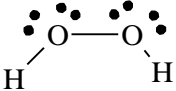
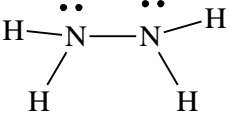
### Opgave 1

(14 punten)

- 1  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$  |2| 2
- $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$  |1|
- $2 \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 2  $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$  2
- $2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$
- $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
- 3 Volume watermonster (in mL) =  $v - 1,00$ . Door toevoegen van de verzadigde mangaan(II)sulfaatoplossing en natronloog is 1,00 mL watermonster uit het flesje gelopen. 4
- $1 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-} \hat{=} 1 \text{ mol e}^- \hat{=} \frac{1}{4} \text{ mol O}_2 \hat{=} 8,00 \text{ g O}_2; a \text{ t mmol S}_2\text{O}_3^{2-} \hat{=} a \cdot 8,00 \text{ g O}_2 \Rightarrow$
- $\frac{a \cdot 8,00 \cdot 10^3 \text{ mg}}{v - 1,00 \text{ L}}$  Q.E.D.
- 4  $\text{BZV-5} \hat{=} 9,52 - 3,92 = 5,60 \text{ mL } 0,010 \text{ M thio}$  4
- gehalte =  $\frac{5,60 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 8,00 \cdot 10^3}{99,0} = 4,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
- 5  $2 \text{H}^+ + \text{NO}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  |2| 2
- $2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$  |1|
- $4 \text{H}^+ + 2 \text{NO}_2^- + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

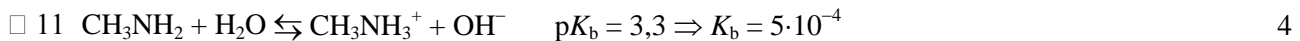
### Opgave 2

(10 punten)

- 6   2
- 7 Moleculaire stof  $\Rightarrow$  van der Waalsbinding 2
- $0,4 < \Delta \text{e.n.}(\text{H}-\text{O}) < 1,7 \Rightarrow$  polaire atoombinding (intra)  $\Rightarrow$  dipool-dipool- (inter)
- H aan O  $\Rightarrow$  H-brug
- 8 H-bruggen in  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{N}_2\text{H}_4$  2
- 9 In  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  zelfde intermoleculaire krachten, maar bij  $\text{H}_2\text{O}_2$  méér mogelijkheden tot H-brugvorming dan bij  $\text{H}_2\text{O}$ . Bovendien heeft  $\text{H}_2\text{O}_2$  bijna  $2 \times$  zo grote massa. Daardoor is er meer energie nodig om intermoleculaire krachten te breken (= grotere verdampingswarmte) en gebeurt dit pas bij hogere temperatuur. 2
- 10  $1 \text{ mol H}_2\text{O} \hat{=} 18,02 \text{ g} \hat{=} \frac{18,02}{0,917} = 19,65 \text{ cm}^3$  2
- $1 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \hat{=} 34,01 \text{ g} \hat{=} \frac{34,01}{1,710} = 19,89 \text{ cm}^3$
- Ongeveer gelijke volumes. Of: als drie atomen van  $\text{H}_2\text{O}$  dezelfde ruimte innemen als de vier van  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dan moeten hun dichtheden zich verhouden als hun molaire massa's, ofwel:
- $\frac{34,01}{18,02} \hat{=} \frac{1,710}{0,917} \Rightarrow 1,89 \hat{=} 1,87$

### Opgave 3

(15 punten)

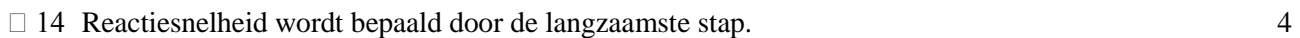
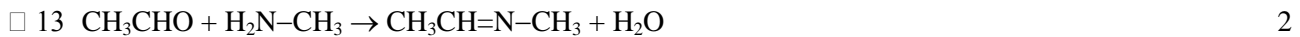
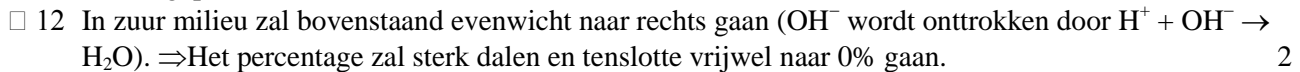


$$\frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 5 \cdot 10^{-4}$$

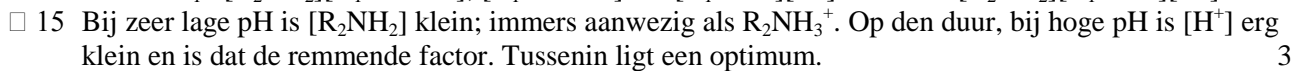
$$\text{pH} = 11; \text{p}K_w = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,5$$

Dus ongeprotonerd  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  is  $2/3 \approx 67\%$  (66,7%)

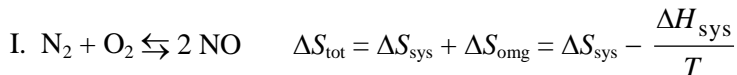
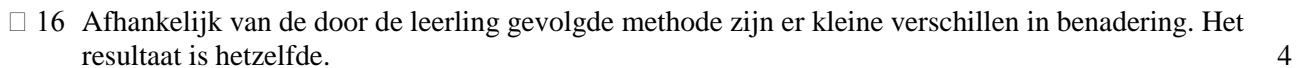


Dus  $s = k_1 \cdot [\text{R}_2\text{NH}_2][\text{R}_1\text{CHOH}^+]$ ;  $[\text{R}_1\text{CHOH}^+] = K[\text{R}_1\text{CHO}][\text{H}^+] \Rightarrow s = k \cdot [\text{R}_2\text{NH}_2][\text{R}_1\text{CHO}][\text{H}^+]$ .



### Opgave 4

(25 punten)



$$\Delta H_{\text{sys}} = 2 \cdot 0,904 = 1,81 \cdot 10^5 \text{ J (Binas 57).}$$

$$\Delta S_{\text{omg}} = -\frac{1,81 \cdot 10^5}{298} = -6,07 \cdot 10^2 \text{ J K}^{-1}.$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 2 \cdot 211 - 191 - 205 = 26 \text{ J K}^{-1}.$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = -6,07 \cdot 10^2 + 0,26 \cdot 10^2 = -5,81 \cdot 10^2 \text{ J K}^{-1}. \text{ Evenwicht extreem links..}$$

II. Werken met  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Voor verloop van reacties moet  $\Delta G < 0$ .

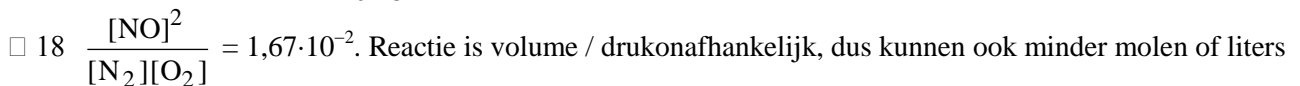
$$\Delta H_{\text{sys}} = 18,1 \cdot 10^4 \text{ J}; T\Delta S = 300 \times 26 = 0,78 \cdot 10^4 \text{ J} \Rightarrow \Delta G > 0, \text{ dus geen reactie, evenwicht links.}$$



$$\text{(Binas, 36c): } \Delta G^0(T) = -RT \ln K_c \Rightarrow \ln K_c = -\frac{10,1 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 3000} = -4,051. K_c = 1,74 \cdot 10^{-2}.$$

Leest men af voor  $T \Delta = 7,8 \cdot 10^4$  (dit is ook berekend bij □ 16) dan wordt  $\Delta G^0(T) = 10,2 \cdot 10^4 \text{ J}$ .

$K_c = 1,67 \cdot 10^{-2}$ . Beide zijn goed.



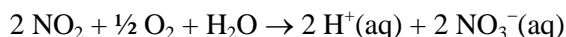
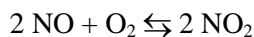
worden geschreven. Als  $a$  mol NO wordt gevormd in lucht, dan is daarvoor nodig  $1/2 a$  mol  $\text{N}_2$  en  $1/2 a$  mol  $\text{O}_2$ . Start was 4 mol  $\text{N}_2$  op 1 mol  $\text{O}_2$ .

$$\text{Dus: } \frac{a^2}{(4 - 1/2 a)(1 - 1/2 a)} = 1,67 \cdot 10^{-2}.$$

$$6,68 \cdot 10^{-2} - 4,18 \cdot 10^{-2} a + 0,42 \cdot 10^{-2} a^2 = a^2 \Rightarrow a = 0,25 \text{ mol NO.}$$

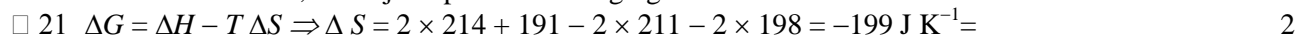
Dit is gevormd uit 0,125 mol  $\text{N}_2$ . Omgezet percentage  $\text{N}_2$  is  $\frac{0,125}{4} \times 100 \% = 3,1 \%$ .





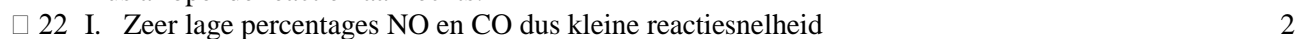
$$\Delta H^\circ = 10^5 (2 \times 3,935 + 2 \times 1,105 - 2 \times 0,904) = -7,47 \cdot 10^5 \text{ J. Dit is } < 0.$$

Exotherme reactie, dus bij temperatuurverhoging verschuift het evenwicht naar links.



$$-7,47 \cdot 10^5 + 3000 \cdot 199 = (-7,47 + 5,97) - 1,50 \cdot 10^5 \text{ J.}$$

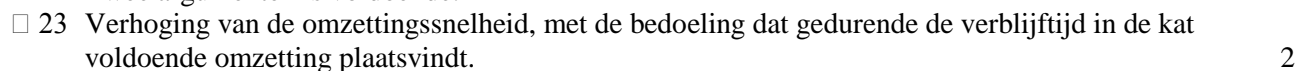
Dus aflopende reactie naar rechts.



II. Een relatief lage druk

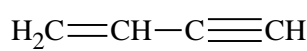
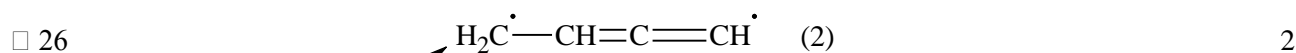
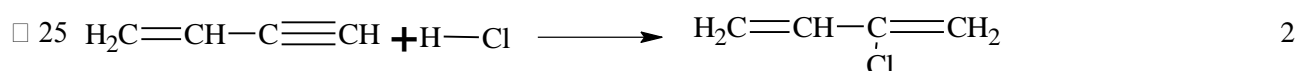
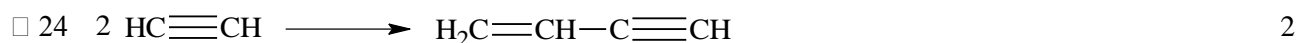
III. Een relatief lage temperatuur

Twee argumenten is voldoende.

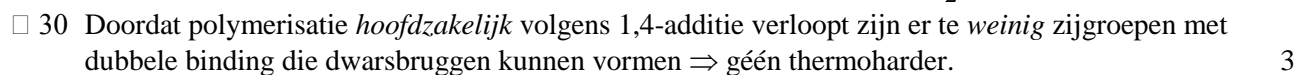
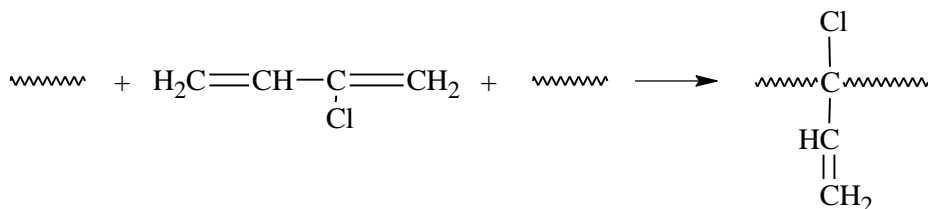
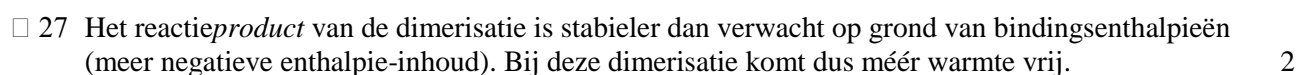
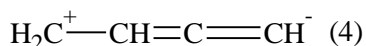
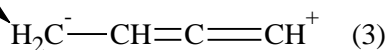


## Opgave 5

(17 punten)

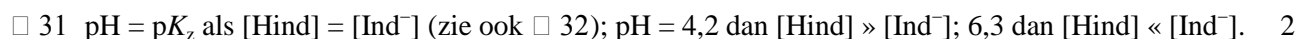


(1)



## Opgave 6

(19 punten)



$$\text{p}K_z \approx \frac{4,2 + 6,3}{2} = 5,3$$

- 32 Voor evenwicht  $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{Ind}^-$  geldt 2

$$K_z = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \Rightarrow K_z = [\text{H}^+] \cdot \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \Rightarrow \text{p}K_z = \text{pH} - \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \Rightarrow \text{p}K_z = \text{pH} + \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

$[\text{Ind}]_o$  is de totale concentratie indicator.

- 33  $E = \varepsilon_z \cdot [\text{HInd}] \cdot l + \varepsilon_b \cdot [\text{Ind}^-] \cdot l$  6

$$E_z = \varepsilon_z [\text{Ind}]_o \cdot l; E_b = \varepsilon_b [\text{Ind}]_o \cdot l$$

$$\text{Stel } [\text{HInd}] = x \cdot [\text{Ind}]_o \Rightarrow [\text{Ind}^-] = (1-x) [\text{Ind}]_o$$

$$\frac{E - E_b}{E_z - E} = \frac{\varepsilon_z \cdot x [\text{Ind}]_o + \varepsilon_b \cdot (1-x) [\text{Ind}]_o - \varepsilon_b \cdot [\text{Ind}]_o}{\varepsilon_z \cdot [\text{Ind}]_o - \varepsilon_b \cdot x [\text{Ind}]_o - \varepsilon_b \cdot (1-x) [\text{Ind}]_o} = \frac{\varepsilon_z [\text{HInd}] - \varepsilon_b [\text{HInd}]}{\varepsilon_z [\text{Ind}^-] - \varepsilon_b [\text{Ind}^-]}$$

- 34 In omslagpunt is  $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$  dus  $\frac{E - E_b}{E_z - E} = 1 \Rightarrow E = \frac{1}{2} (E_z - E_b)$ . In het omslagtraject is dat ongeveer zo. Deze ligt tussen  $E_z$  en  $E_b$  en gaat uiteraard door het isosbestische punt bij  $\lambda = 458 \text{ nm}$  (hier geldt:  $\varepsilon_z = \varepsilon_b$ ). 3

- 35 Als  $\varepsilon_z \approx \varepsilon_b$  dan leiden alle verhoudingen  $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$  tot ongeveer dezelfde extinctie  $\Rightarrow$  grote spreiding in het resultaat van de meting. 2

- 36 nr. 2 als voorbeeld:  $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{0,757 - 0,456}{0,950 - 0,757} = 1,56$  4

$$\text{p}K_z = 4,77 + \log 1,56 = 4,96$$

Zo ook de andere.  $E_z$  en  $E_b$  zijn evt. ook af te lezen in de grafiek.

nr	2	3	4	5	6	gem.
$\text{p}K_z$	4,96	4,95	4,93	4,94	4,91	4,94