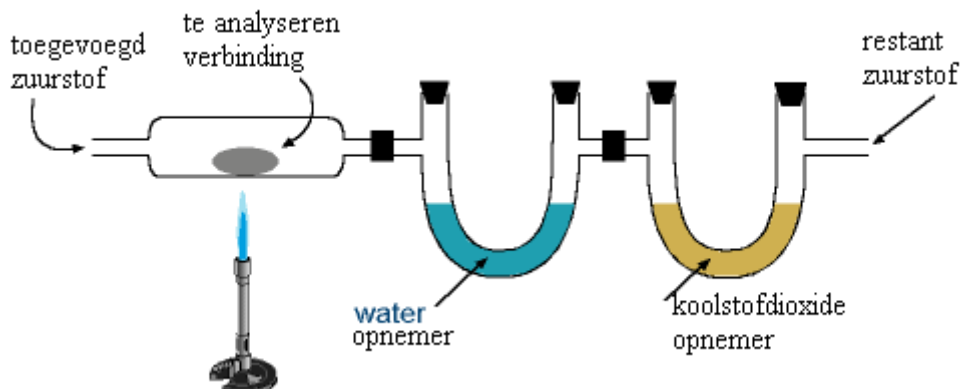


Opgave 1 Twee eeuwen terug

De kwantitatieve koolstof- en waterstofanalyse van organische verbindingen werd vroeger uitgevoerd met onderstaand apparaat, ontwikkeld door de beroemde chemicus Justus Liebig in 1831.



Een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid van een organische verbinding werd, gemengd met koperoxide als katalysator, in een verbrandingsbuis gedaan en volledig verbrand in een zuurstofstroom. Daardoor worden koolstof en waterstof kwantitatief omgezet in koolstofdioxide en water.

De waterdamp wordt geabsorbeerd in de wateropnemer, een vooraf gewogen buis waarin droog magnesiumchloride zit. De koolstofdioxide wordt geabsorbeerd in de koolstofdioxideopnemer, een andere vooraf gewogen buis waarin zich asbest bevindt dat geïmpregneerd is met natriumhydroxide.

- 1 Geef de reactievergelijking van de volledige verbranding van verbinding $C_xH_yO_z$ in de verbrandingsbuis.
- 2 Laat in een reactievergelijking zien hoe in de wateropnemer magnesiumchloride water kan binden in de vorm van kristalwater.
- 3 Geef de reactievergelijking van de absorptie van koolstofdioxide in de koolstofdioxideopnemer.

Een monster van een onbekende, vloeibare verbinding die alleen bestaat uit koolstof, waterstof en zuurstof, wordt in een platinaschuitje van 0,57115 g gedaan. Het schuitje met inhoud weegt 0,61227 g. Het schuitje wordt in de verbrandingsbuis gebracht, waarna het monster in het apparaat wordt verbrand.

De massa van de wateropnemer neemt daarbij toe van 6,47002 g tot 6,50366 g

De massa van de koolstofdioxideopnemer is toegenomen van 5,46311 g tot 5,54535 g

- 4 Bereken hoeveel gram koolstof, waterstof en zuurstof aanwezig zijn in de gebruikte hoeveelheid van de onbekende stof.
- 5 Een bepaling van de molecuulmassa van de verbinding levert de molecuulformule $C_4H_8O_2$. Bewijs, door berekening van de verhoudingsformule voor de stof m.b.v. de uitkomsten in 4 dat $C_4H_8O_2$ een goede molecuulformule kan zijn.
- 6 Geef de structuurformules en de namen van een zuur en een ester die voldoen aan deze molecuulformule.
- 7 De verbinding blijkt te reageren met een oplossing van natriumhydroxide. Kun je uit dit gegeven afleiden of de stof een zuur dan wel een ester is? Licht je antwoord toe m.b.v. één of meerdere reactievergelijkingen aan de hand van de in 6 zelf gekozen stoffen.

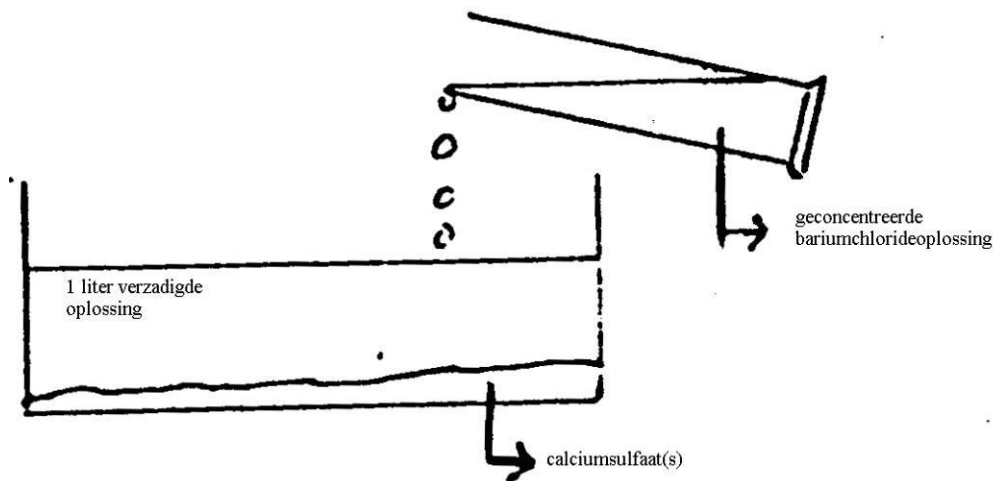
Opgave 2 Terneergeslagen

We bekijken de omzetting van een $CaSO_4$ -neerslag in een $BaSO_4$ -neerslag.

Aan 0,1 mol $CaSO_4$ wordt 1 liter water toegevoegd.

Er ontstaat een verzadigde $CaSO_4$ -oplossing boven het $CaSO_4$ -neerslag.

Dan wordt langzaam een geconcentreerde $BaCl_2$ -oplossing toegevoegd:



De volumeverandering door deze toevoeging mag worden verwaarloosd.

Tijdens het toevoegen van de BaCl_2 -oplossing kunnen drie duidelijk verschillende situaties worden onderscheiden:

- A verzadigde oplossing CaSO_4 met CaSO_4 -neerslag en onverzadigde BaSO_4 -oplossing
- B verzadigde oplossing CaSO_4 met CaSO_4 -neerslag en verzadigde oplossing BaSO_4 met BaSO_4 -neerslag
- C onverzadigde CaSO_4 -oplossing en verzadigde BaSO_4 -oplossing met BaSO_4 -neerslag.

In bijgaande grafiek wordt het hele proces weergegeven door twee curven:

- I $-\log [\text{Ca}^{2+}]$ uitgezet tegen $-\log(\text{aantal mol toegevoegd BaCl}_2/\text{L})$
- II $-\log [\text{Ba}^{2+}]$ uitgezet tegen $-\log(\text{aantal mol toegevoegd BaCl}_2/\text{L})$

Er is gekozen voor de '-log'-schaal omdat deze het geheel duidelijker weergeeft.

Tip: het knikpunt in de Ba^{2+} -curve met de coördinaten (7,7) betekent dus:

$[\text{Ba}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-7}$ en aantal mol toegevoegd BaCl_2 per L = $1 \cdot 10^{-7}$

De grafiek is overeenkomstig de verschillende situaties A, B en C ingedeeld in drie gebieden A, B en C.

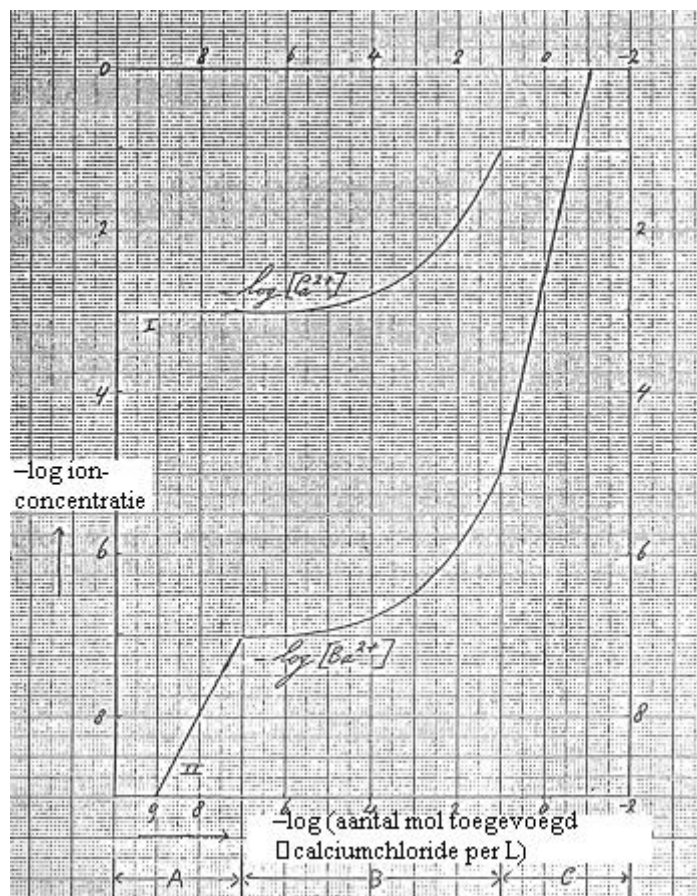
In deze opgave mag je de volgende waarden voor de oplosbaarheidsproducten gebruiken.

$K_s(\text{CaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-6}$ en $K_s(\text{BaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-10}$

- 8 Laat door berekening zien dat gebied A in de grafiek overeenkomt met de bovenomschreven toestand A.
- 9 Welk verband bestaat er tussen $[\text{Ba}^{2+}]$ en $[\text{Ca}^{2+}]$ in toestand B?

Leid dit af.

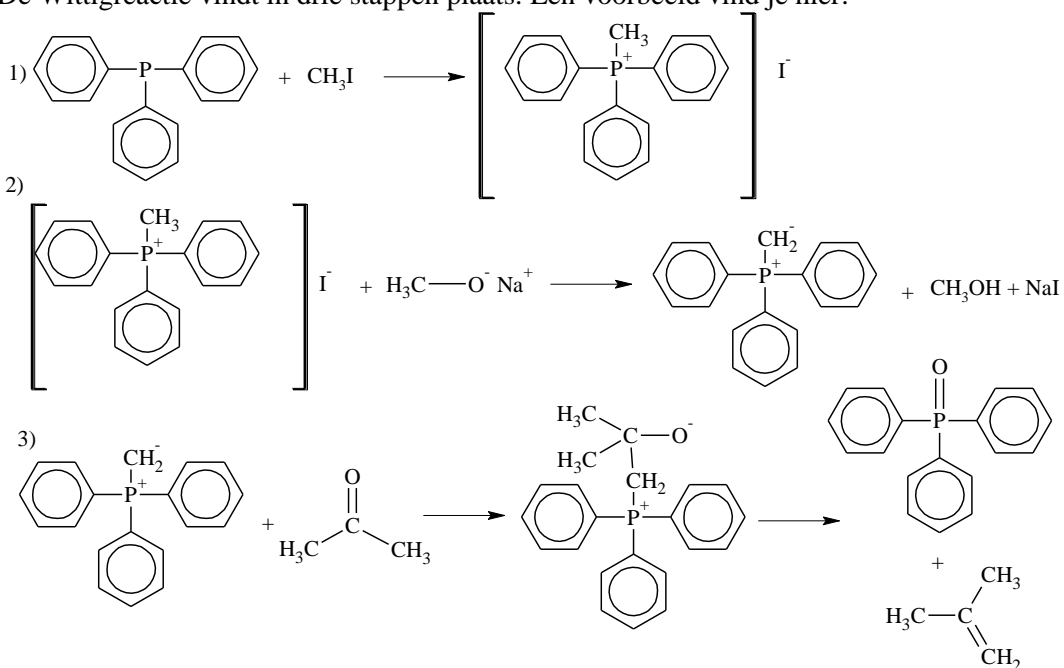
- 10 1 Welk verband bestaat er tussen $[\text{Ba}^{2+}]$ en $[\text{SO}_4^{2-}]$ als er BaSO_4 -neerslag aanwezig is?
- 2 Geef nu het verband tussen $-\log [\text{Ba}^{2+}]$ en $-\log [\text{SO}_4^{2-}]$ als er BaSO_4 -neerslag aanwezig is.
- 3 Teken nu in de grafiek de $-\log [\text{SO}_4^{2-}]$ -curve totdat de curve de horizontale as snijdt.



Opgave 3 Beetje wittig?

Naar Georg Wittig (een van de Nobelprijswinnaars voor chemie in 1979) is de zogenaamde Wittigreactie genoemd. Daarmee kunnen we in hoge opbrengst met behulp van trifenyfosfine alkenen bereiden uit carbonylverbindingen (aldehyden en ketonen) en halogeenalkanen.

De Wittigreactie vindt in drie stappen plaats. Een voorbeeld vind je hier.



□ 11 Beschrijf het mechanisme van de eerste stap.

- 12 Geef de structuurformules van het halogeenaalkaan en de carbonylverbinding waaruit m.b.v. een Wittigreactie 2,3-dimethyl-2-buteen gevormd wordt.
- 2,3-dimethyl-2-buteen kan nog op twee andere manieren gemaakt worden; nl. uit een halogeenaalkaan plus een sterke base en uit een alcohol plus geconcentreerd zwavelzuur.
- 13 1) Geef van deze twee bereidingswijzen de reactievergelijkingen (met structuurformules) en kies daarbij zelf de geschikte uitgangsstoffen.
- 2) Geef ook de mechanismen van beide reacties.
- 14 Welk bezwaar hebben de bij □ 13 genoemde bereidingswijzen vergeleken met de Wittigreactie. Licht dit bezwaar nauwkeurig toe.
- 5-broom-1-fenyl-1-pentanon + trifenyfosfine en daarna natriummethanolaat → **A** (C₁₁H₁₂).
- 15 Geef de structuurformule van stof A.


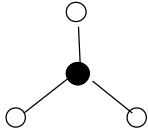
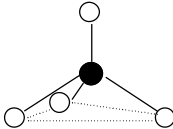
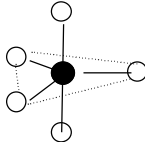
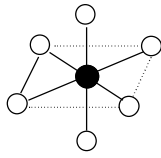
Opgave 4 Geef de ruimte!

De ruimtelijke structuur van moleculen van een groot aantal stoffen kan men begrijpen en voorspellen met het VSEPR-model (Valence Shell Electron Pair Repulsion / valentieschil-elektronenpaarafstoting). Het gaat hierbij steeds om moleculen, waar aan één centraal atoom via atoombindingen een aantal andere atomen is gebonden. Op het centrale atoom kan bovendien nog een aantal niet-bindende elektronenparen aanwezig zijn. In het VSEPR-model gaat men ervan uit dat elektronenparen (zowel bindend als niet-bindend) elkaar afstoten. Daarnaast speelt het begrip omringingsgetal een belangrijke rol. Het *omringingsgetal* van een atoom is gelijk aan de som van het aantal bindingen plus het aantal niet-bindende elektronenparen rond het centrale atoom. Dubbele en drievoudige bindingen worden bij deze telling als één binding (elektronenpaar) gerekend. In het VSEPR-model gelden de volgende regels.

Regel 1. Het omringingsgetal bepaalt de *grondvorm* van het molecuul: de elektronenparen zijn zodanig rond het centrale atoom gerangschikt, dat de onderlinge afstoting van de elektronenparen (e.p.) steeds minimaal is.

Ter verduidelijking is hier een aantal van deze grondvormen getekend. De bijbehorende naam, alsmede de grootte van de bindingshoeken in de verschillende grondvormen is vermeld.

Grondvormen bij verschillende omringingsgetallen

grondvorm					
omringing	2: lineair	3: trigonaal (driehoek, vlak)	4: tetraëder	5: trigonale bipyramide	6: octaëder
bindingshoek	180°	120°	109,5°	120°/90°	90°

- 16 Leg uit hoe groot het omringingsgetal voor boor is in BF₃ en geef de ruimtelijke structuur van BF₃.

Regel 2. De niet-bindende e.p. hebben een andere ruimtelijke uitgebreidheid dan de bindende e.p. Hierdoor ontstaat een grotere afstoting tussen niet-bindende en bindende e.p.

- 17 1. Leg uit wat de grondvorm is van een watermolecuul.
2. Leg uit of de H–O–H bindingshoek in water groter of kleiner zal zijn dan die in de grondvorm.

Regel 3. Aan dubbele (en ook drievoudige) bindingen wordt in het VSEPR-model eenzelfde ruimtelijke uitgebreidheid toegekend als aan de niet-bindende e.p. Hun invloed is dus hetzelfde als van de niet-bindende e.p.

De grootte van de H–C–H-hoek 116° in methanal (HCHO) bedraagt 116°.

- 18 1. Hoe groot zou deze hoek op grond van het omringingsgetal moeten zijn?
2. Geef een verklaring voor de gevonden afwijking.

In de stof SO_2Cl_2 heeft zwavel een covalentie van 6 (covalentie is het aantal gemeenschappelijke elektronenparen).

- 19 Leg duidelijk uit of de Cl-S-Cl bindingshoek groter of kleiner zal zijn dan de O=S=O bindingshoek.

In moleculen van de stof SF_4 is op het zwavelatoom een niet-bindend e.p aanwezig.

- 20 Teken welke structuren er in principe mogelijk zijn voor moleculen van deze stof. Geef ook een korte toelichting.

Regel 4. Niet-bindende e.p. zullen in de moleculen ruimtelijk zodanig ten opzichte van elkaar en van de bindende e.p. gaan zitten, dat de onderlinge afstoting minimaal is.

Voor de trigonale bipyramide houdt dit in dat de niet-bindende e.p. in het vlak van de driehoek gaan zitten (equatoriaal), ook als er meer niet-bindende e.p. zijn.

Sinds een aantal jaren zijn er verbindingen bekend van het edelgas xenon Xe met fluor. Eén van deze stoffen heeft de formule XeF_4 . Hierin heeft fluor een covalentie van 1.

- 21 1 Geef de elektronenformule van XeF_4 .

2. Teken de ruimtelijke structuur van XeF_4 op de bijlage. Licht je antwoord toe.

Er zijn veel 'interhalogeen' verbindingen bekend. Een heel bekende is ICl_3 .

- 22 Teken aan de hand van de elektronenformule de ruimtelijke structuur van ICl_3 .

■ Opgave 5 Nogal zuur!

In 1887 definieerde Arrhenius een zuur als een deeltje dat een proton kan afstaan en een base als een deeltje dat een OH^- -ion kan afstaan. Sinds die tijd hebben de begrippen zuur en base een veel algemenere betekenis gekregen.

Brønsted veralgemeniseerde het basebegrip: een base is een deeltje dat een proton kan opnemen. Alle deeltjes met een vrij elektronenpaar werden daarmee in principe als basen gedefinieerd.

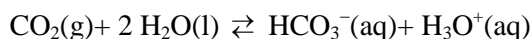
- 23 Ammoniak reageert met water. Beredeneer of ammoniak in deze reactie een base is volgens:

1. de theorie van Arrhenius
2. de theorie van Brønsted

In 1923 stelde G.N. Lewis voor dat bij een zuur-basereactie elektronen in de buitenste schil van atomen herverdeeld worden. Volgens Lewis is een base een deeltje dat een vrij elektronenpaar heeft dat gebruikt kan worden voor binding met een ander deeltje. Een zuur is dan een elektronenpaaracceptor, een deeltje dat een vrij elektronenpaar van een ander deeltje kan benutten.

Met de Lewistheorie is er –zoals eerder bij de definitie van oxidator en reductor– symmetrie gekomen in de definities van zuren en basen: Brønsted veralgemeniseerde het basebegrip. Lewis deed hetzelfde voor een zuur.

Als CO_2 door water wordt geleid, ontstaat een zure oplossing:



- 24 Is CO_2 - in deze reactie een zuur volgens de theorie van Brønsted? Verklaar je antwoord.

- 25 Is CO_2 in deze reactie een zuur volgens de theorie van Lewis? Verklaar je antwoord.

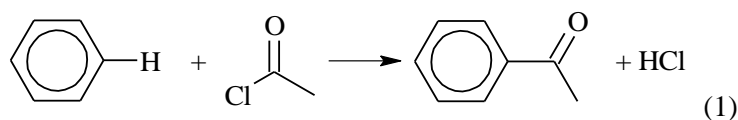
- 26 Leg uit dat H_3O^+ volgens de Lewistheorie geen zuur is.

Eén van de bekendste Lewiszuren is aluminiumchloride, AlCl_3 . Dit is een moleculaire stof.

- 27 Verklaar aan de hand van de elektronenformule van AlCl_3 deze zure eigenschappen. –In een elektronenformule geeft men een paar valentie-elektronen (bindend en niet-bindend) aan met een streepje, een ongepaard valentie-elektron met een punt, een atoomromp (atoom zonder valentieschil) met het elementsymbool.

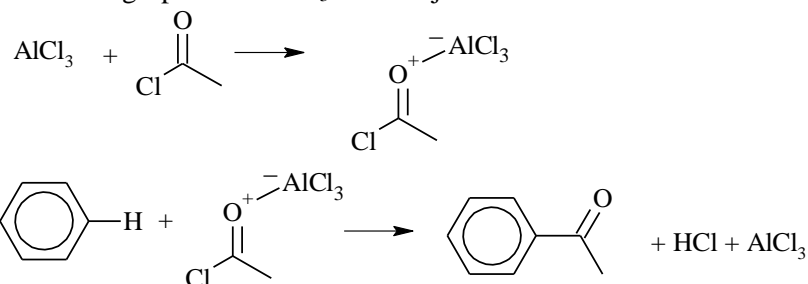
De belangrijkste bereidingswijze' van aromatische ketonen wordt uitgevoerd via een Friedel-Crafts reactie. Deze reactie treedt alleen op in aanwezigheid van een Lewiszuur als katalysator, bv. het Lewiszuur AlCl_3 .

Een voorbeeld van een Friedel-Crafts reactie is de omzetting van benzeen in benzaldehyd.

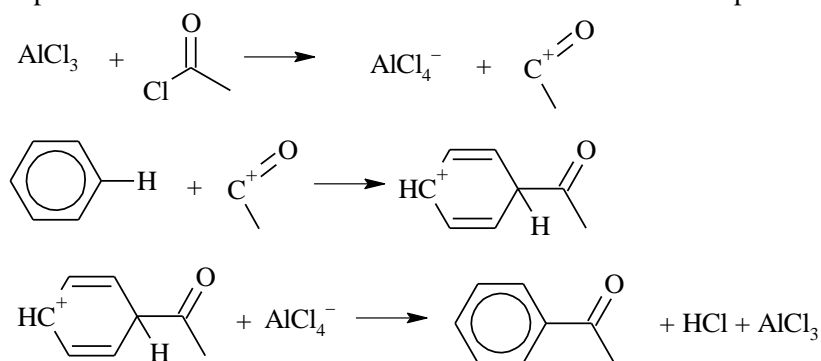


Voor de katalyserende werking van AlCl_3 zijn drie modellen op te stellen:

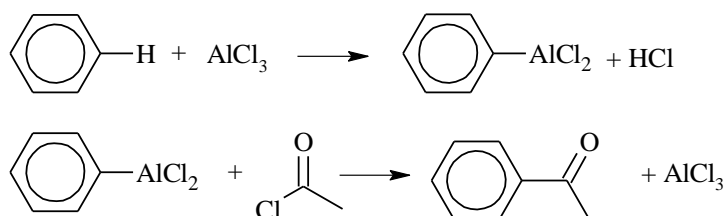
I De reactie treedt direct op tussen de reagerende stoffen. Aluminiumchloride “activeert” hooguit de chloorverbinding via complexvorming. Dit complex valt aan op de aromatische ring, waarna HCl wordt afgesplitst en AlCl_3 weer vrijkomt:



II Eerst reageert aluminiumchloride met de organische chloorverbinding. Daarna voert het ontstane positieve ion een aromatische substitutie uit. In de derde stap worden HCl en AlCl_3 gevormd.



III AlCl_3 reageert eerst met benzeen. Het ontstane product reageert verder met de chloorverbinding.



Om een keuze te maken uit de drie mechanismen, is de reactie uitgevoerd met radioactief AlCl_3 . Dat is aluminiumchloride, waarin de instabiele isotoop ^{36}Cl voorkomt.

Het blijkt dat bij de reactie (1) het radioactieve AlCl_3 25% van z'n activiteit verliest en dat deze radioactiviteit na de reactie in HCl aanwezig is. De reactieomstandigheden zijn zodanig, dat een molecuul AlCl_3 slechts éénmaal wordt gebruikt.

- 28 Maak op grond van dit gegeven een keuze tussen de mechanismen I, II en III. Motiveer je keuze!

Opgave 6 Zuur, zuurder, zuurst

Het onderwerp “zure regen” heeft de afgelopen jaren in de pers veel aandacht gehad. Er volgen nu een aantal citaten over dit onderwerp. Lees de tekst door en beantwoord de vragen.

WAT IS ZURE REGEN?

Zure regen is neerslag met een hogere zuurgraad dan normaal. Zonder enige vervuiling is de regen al een beetje zuur door de (normale) hoeveelheid koolstofdioxide in de atmosfeer. De pH van het regenwater is dan 6,3.

In Duitsland en Nederland liggen de pH-waarden van zure regen tussen 4,0 en 5,0. In Amerika is in de zestiger jaren (van afgelopen eeuw) ooit een pH van 2,1 bereikt: het had net zo goed citroensap kunnen regenen.

- 29 Licht bovenstaande regels toe met een reactievergelijking.
- 30 Bereken bij een temperatuur van 25 °C de pH van water waarin de maximale hoeveelheid CO₂ is opgelost.
- 31 Hoeveel maal zo groot is de H⁺-concentratie in een (zure) regenbui (met een pH van 4,0) als in een regenbui met normale zuurgraad.

NADELEN VAN ZURE REGEN.

Zure regen heeft vele nadelen omdat hij vrij reactief is. Zure regen kan deelnemen aan zowel zuur-basereacties als redoxreacties.

- 32 Licht deze regels toe.

Het feit dat zinken dakgoten tegenwoordig eerder aan vervanging toe zijn wordt toegeschreven aan zure regen.

- 33 Verklaar hoe zure regen hierbij een rol kan spelen. Welke reactie treedt dan op?

Op kalkrijke grond zijn de gevolgen tot nu toe binnen de perken gebleven door het vermogen van kalk om met zure regen te reageren tot onschadelijke stoffen.

Wat hier eigenlijk gebeurt is het omgekeerde van het ontkalken van een koffiezetapparaat met azijnzuur. Zo kan kalk de grond ontzuren.

- 34 Geef de vergelijking van de reactie die optreedt bij het ontkalken van een koffiezetapparaat met azijn (kalk is calciumcarbonaat).
- 35 Leg de alinea boven 34 uit.

Op zand- en granietbodem zijn de gevolgen veel erger, waarvoor een aantal redenen te noemen zijn:

1. graniet en zand hebben niet (of in veel mindere mate) de mogelijkheid om zure regen te neutraliseren. Graniet bevat namelijk vooral siliciumverbindingen, die onoplosbaar zijn, ook in zuren. Zandsteen bevat vooral calciumsulfaat en een weinig calciumcarbonaat.
2. In graniet zit aluminiumhydroxide. Dat wordt door de zure regen in oplossing gebracht, en komt zo in het grondwater. Aluminiumionen zijn schadelijk voor wortels van planten: het grondwater wordt dus giftig.

- 36 Leg uit waarom aluminiumhydroxide bij zure regen wel, maar bij normale regen niet oplost. Geef in je uitleg ook de reactievergelijking van het oplossen. Gebruik in je vergelijking formules van gehydrateerd aluminiumhydroxide.

Ieder natuurlijk systeem heeft zijn eigen buffercapaciteit. Het kan dus tegen een stootje. Maar niet tegen een nimmer eindigend aantal stootjes, dan legt het systeem het loodje.

Een bos op een kalkrijke bodem kan veel meer zure regen verdragen dan een bos op een schrale zandgrond. Maar op zeker moment is plotseling de grens van die buffercapaciteit bereikt, bodemdeeltjes gaan in oplossing en de zuurgraad van de grond loopt snel op.

- 37 Leg uit waarom een buffersysteem tegen een stootje, veroorzaakt door zure regen, kan.
- 38 Licht de alinea boven 37 toe. Laat in je antwoord óók aan bod komen welke buffer(s) een rol speelt/spelen.

Zo zijn er in Canada drie meren die op een afstand van ongeveer 35 km. van elkaar liggen. De pH van deze drie meren loopt zeer uiteen: Woods Lake (bodem graniet) had in 1981 een pH van 4,7.

Sagamore Lake (bodem zandsteen) een pH van 5,8 en de pH van Panther Lake (bodem zandsteen en kalksteen) bedroeg toen 7,0.

- 39 Leg uit welk meer het meest te lijden heeft van zure regen.
- 40 Leg uit dat de bodemsamenstelling van deze drie meren inderdaad van invloed is op de verzuring van het water.

Opgave 7 Siliconenrubber

Een veel gebruikte groep van polymeren wordt gevormd door de siliconen: heel bekend als smeermiddelen of als rubberachtig afdichtingmateriaal.

Voor de bereiding van siliconen neemt men zijn toevlucht tot de hydrolyse van zogeheten organochloorsilanen. Deze laatstgenoemde groep van verbindingen ontstaat o.a. bij de reactie van chlooralkanen met silicium. Met koper als katalysator ontstaat bijvoorbeeld uit monochloormethaan en silicium een mengsel, dat onder meer de volgende stoffen bevat: siliciumtetrachloride, methyldichloorsilaan ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$), methyltrichloorsilaan (CH_3SiCl_3) en dimethyldichloorsilaan ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$).

- 41 Geef de reactievergelijking voor de vorming van methyltrichloorsilaan uit monochloormethaan en silicium.

Onder iets afwijkende omstandigheden verkrijgt men ook trimethylmonochloorsilaan.

- 42 Geef de structuurformule van deze stof.

Het hydrolyseproces waarvan hierboven sprake was, kan men zich als volgt voorstellen:

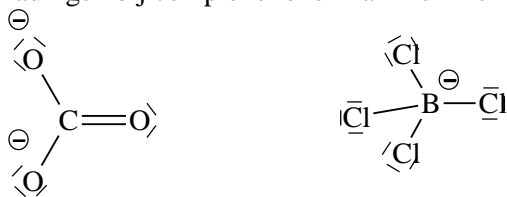
- 1) een of meer chlooratomen worden in een reactie met water gesubstitueerd door OH-groepen.
- 2) de gevormde moleculen koppelen via een condensatiereactie aan elkaar; hierbij zijn OH-groepen van naburige moleculen betrokken.

- 43 Laat met behulp van reactievergelijkingen in structuurformules zien dat uitgaande van $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ een lineair polymeer wordt gevormd.
- 44 Leg uit hoe de aanwezigheid van $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ naast $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ervoor zorgt dat de ketengroei soms abrupt wordt afgebroken. Licht je antwoord toe met behulp van een (schematische) reactievergelijking.
- 45 Laat met behulp van structuurformules zien dat bij hydrolyse van CH_3SiCl_3 een netwerkpolymeer ontstaat.

Opgave 8 Ingewikkeld complex

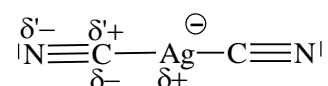
Eén van de modellen voor het bepalen van de stabiliteit van complexe ionen zoals $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, CO_3^{3-} enz. is het zogenaamde elektroneutraliteitsprincipe zoals voorgesteld door L. Pauling.

Als men in elektronenformules van complexe ionen met formele ladingen werkt, staan er bij metaalionen negatieve ladingen en bij niet-metaalionen positieve ladingen. Het aangeven van formele ladingen bij complexe ionen kan men zich als volgt voorstellen:



- 46 Geef de elektronenformules van $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ en $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ op dezelfde manier.

De negatieve ladingen op metaalatomen en positieve ladingen op niet-metaalatomen worden nu volgens Pauling verminderd door het inductieve effect; men heeft dus geen zuivere atoombinding, maar polaire bindingen, b.v. in $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$



Met behulp van tabel 39a en de formule $\delta = 0,16 \times |\Delta x| + 0,035 \times |\Delta x|^2$ (waarin Δx het verschil in elektronegativiteit tussen twee atomen is) kan men berekenen dat de waarden zijn:

$$\text{N: } \delta^- = -0,10$$

$$\text{Ag: } \delta^+ = +0,21$$

C: δ^{+} - en δ^{-} - samen: $+0,10 + (-0,21) = -0,11$

Als men deze ladingsverschuiving toepast als correctie op de formele lading vindt men op het zilveratoom een resulterende lading van $(-1) + 2 \times (+0,21) = -0,58$.

- 47 Geef de ladingsverdeling volgens deze methode op het complexe ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Volgens het genoemde elektroneutraliteitsprincipe gaat men er vanuit dat de stabiliteit van een complex ion toeneemt, naarmate de hierboven berekende ladingen dichter bij nul liggen. Dit geldt met name voor het centrale metaalatom, zodat het voor zo'n berekening voldoende is om naar de ladingsverschuiving tussen metaalatom en eerste atoom van het ligand* te kijken. Wel moet men rekening houden met het aantal omringende liganden.

- 48 Ga met dit model na dat $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ stabiel is dan $\text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

* Een ligand is het deeltje dat metaalion/atom omringt, dus CN^- of H_2O .

Als men een oplossing van Cu^{2+} -ionen in water heeft en men voegt ammoniak toe, ontstaat uit het lichtblauwe gehydrateerde koperion het donkerblauwe koper(II)tetrammine-ion.

- 49 Geef de reactievergelijking. Welk ion is volgens de experimentele gegevens hierboven het meest stabiel?

- 50 Klopt je antwoord in vraag □ 49 met de hierboven gepresenteerde theorie? Leg uit.

Een ander model om dit soort complexen te benaderen is het Lewiszuur-basemodel. Naast de zuurbasetheorie van Brønsted kent men ook de zuurbasetheorieën van Lewis; -zuren en basen zijn in beide theorieën als volgt gedefinieerd:

	Brønsted	Lewis
zuur	protondonor	elektronenpaaracceptor
base	protonacceptor	elektronenpaardonor.

Dus volgens Brønsted: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

volgens Lewis: $\text{H}^+ + \text{H}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{H} \rightleftharpoons \text{H}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{H}$

- 51 Geef volgens Brønsted en Lewis de reactie van een sterk zuur in water, met ammoniak.

Behalve H^+ kunnen volgens Lewis ook andere positieve ionen (en verbindingen daarvan) optreden als zuren, b.v. Cu^{2+} en AlCl_3 .

- 52 Geef de zuur-basereactie van Cu^{2+} met ammoniak (coördinatiegetal 4) en van AlCl_3 met HCl volgens Lewis.

Een hulpmiddel bij het voorspellen van Lewis-zuurbasereacties is het model van de zg. "harde en zachte" basen en zuren. Deze hardheid hangt samen met de vervormbaarheid van de elektronenwolk en dus met de grootte van de ionen/moleculen en het aantal valentie-elektronen. De hardheid van basen neemt toe in de volgorde:

$\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{N} < \text{O} < \text{F}$.

Zachte Lewiszuren zijn positieve ionen van overgangsmetalen

Harde Lewiszuren zijn bijvoorbeeld: H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , AlCl_3 , Na^+

Volgens deze theorie zijn de meest stabiele deeltjes combinaties van harde zuren en harde basen of combinaties van zachte zuren en zachte basen.

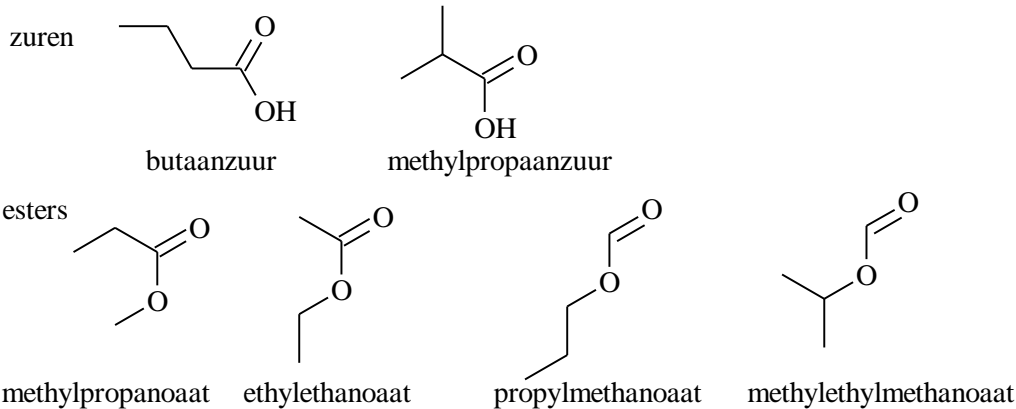
Bij de reactie: $\text{Mg}^{2+} + \text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{Hg}^{2+}$ ligt het evenwicht rechts omdat Mg^{2+} als hard zuur makkelijker koppelt met de vrij harde base NH_3 , dan het zachte Hg^{2+} met ammoniak.

- 53 Voorspel de evenwichtsligging van de reactie: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$

- 54 Voorspel de stabiliteit van het gehydrateerde koper(II)ion ten opzichte van het koper(II)tetrammine-ion. (zie boven vraag □ 53).

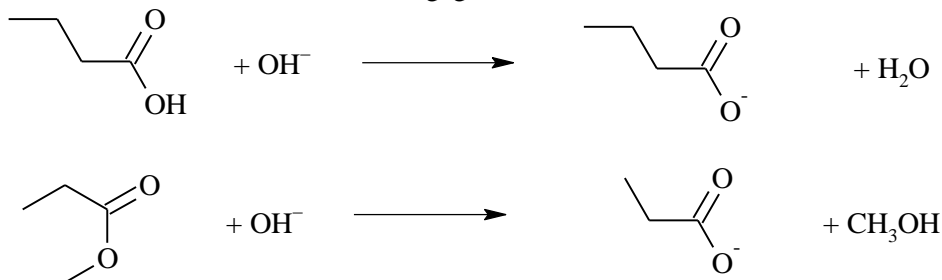
Opgave 1 Twee eeuwen terug

- 1 $C_xH_yO_z + (x + \frac{1}{4}y - \frac{1}{2}z) O_2 \rightarrow x CO_2 + \frac{1}{2}y H_2O$
- 2 $MgCl_2(s) + 6 H_2O(l) \rightarrow MgCl_2 \cdot 6H_2O(s)$
- 3 $CO_2 + 2 NaOH \rightarrow Na_2CO_3 \cdot H_2O$
- 4 Er is $5,54535 - 5,46311 = 0,08224$ g CO_2 opgenomen. Dat komt overeen met $\frac{12}{44} \times 0,08224 = 2,2429 \cdot 10^{-2}$ g C. Er is $6,50366 - 6,47002 = 0,03364$ g H_2O opgenomen. Dat komt overeen met $\frac{2}{18} \times 0,03364 = 3,7382 \cdot 10^{-3}$ g H. Er is $0,61227 - 0,57115 = 0,04112$ g stof verbrand. Daarin was dus nog $0,04112 - (2,2429 \cdot 10^{-2} + 3,7382 \cdot 10^{-3}) = 1,4953 \cdot 10^{-2}$ g O aanwezig.
- 5 $C : H : O = 2,2429 \cdot 10^{-2} / 12 : 3,7382 \cdot 10^{-3} / 1 : 1,4953 \cdot 10^{-2} / 16 = 1,869 \cdot 10^{-3} : 3,7382 \cdot 10^{-3} : 9,3456 \cdot 10^{-4} = 2,0 : 4,0 : 1,0 \Rightarrow$ verhoudingsformule is C_2H_4O (in overeenstemming met molecuulformule)
- 6 Een van de zuren en een van de esters.



- 7 Nee, want zowel zuren als esters reageren met natronloog.

Een voorbeeld van beide wordt hier gegeven:



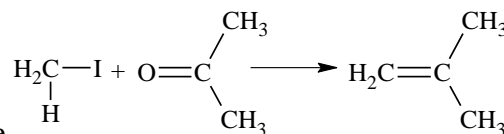
Opgave 2 Terneergeslagen

- 8 In gebied A $-\log[Ca^{2+}] = -\log[SO_4^{2-}] = 3,0 \Rightarrow [Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-6} = K_s(CaSO_4) \Rightarrow$ verzadigde oplossing van $CaSO_4$
- In gebied A is $-\log[Ba^{2+}] > 7,0 \Rightarrow [Ba^{2+}] < 1 \cdot 10^{-7} \Rightarrow [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] < 1 \cdot 10^{-10} = K_s(BaSO_4) \Rightarrow BaSO_4$ -oplossing is onverzadigd.
- 9 In toestand B is de oplossing verzadigd aan beide zouten $\Rightarrow \frac{K_s(CaSO_4)}{K_s(BaSO_4)} = \frac{[Ca^{2+}]}{[Ba^{2+}]} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^4$
- 10 1 Dan is $[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = K_s(BaSO_4) = 1 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [Ba^{2+}] = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{[SO_4^{2-}]}$

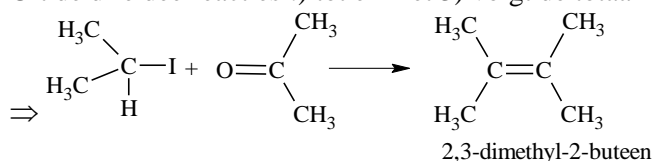
- 2 $-\log[\text{Ba}^{2+}] - \log[\text{SO}_4^{2-}] = 10,0 \Rightarrow -\log[\text{Ba}^{2+}] = 10,0 + \log[\text{SO}_4^{2-}]$
 3 $-\log[\text{SO}_4^{2-}] = 10,0 - -\log[\text{Ba}^{2+}]$ (in tekening invullen)

Opgave 3 Beetje wittig?

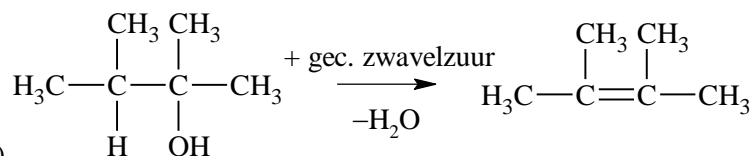
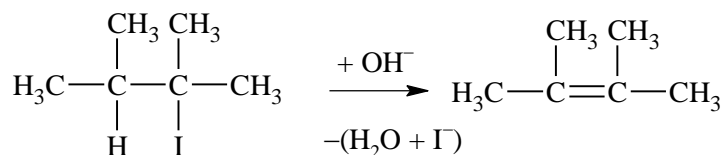
- 11 Het koolstofatoom van joodmethaan is δ^+ , het fosforatoom in trifenyfosfine is δ^- . Het niet-bindend elektronenpaar op fosfor bindt het koolstofatoom van joodmethaan, waarbij het bindend elektronenpaar van de C-I-binding een niet-bindend elektronenpaar op I wordt.



- 12 Uit de drie deelreacties ! tot en met 3) volgt de totaalreactie



- 13 Een sterke base elimineert waterstofhalogenide, geconcentreerd zwavelzuur elimineert water \Rightarrow

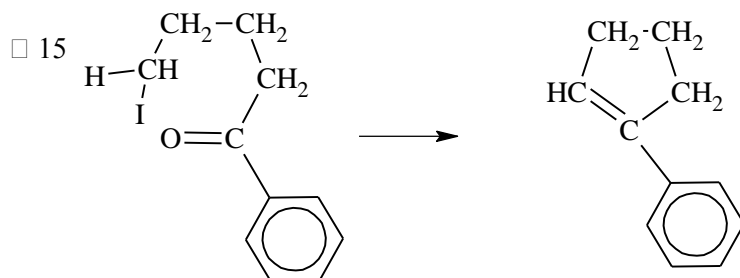


1)

2) De sterke base onttrekt proton aan C-atoom 3. Het elektronenpaar van de C-H-binding vormt een dubbele band. Tegelijkertijd verliest C-atoom 2 een I^- -ion.

Het zuur protoneert de hydroxygroep, vervolgens wordt water onttrokken. Het ontstane carbokation verliest een proton, waarbij een dubbele band ontstaat.

- 14 Er ontstaan nu ook andere producten, bijvoorbeeld 2,3-dimethyl-1-buteen (door onttrekken van het andere buurproton).

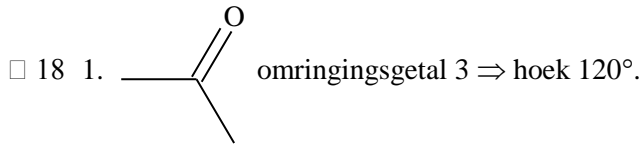


Opgave 4 Geef de ruimte!

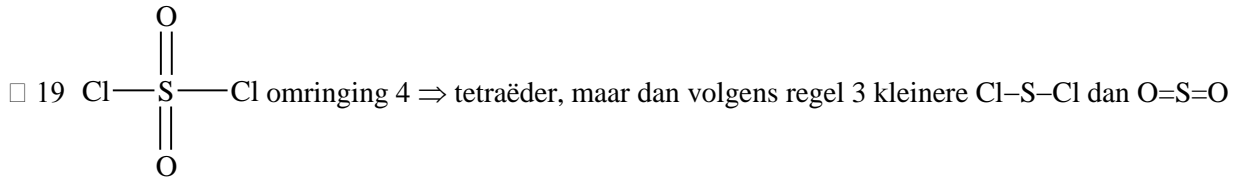
- 16 B met 3 val.e. vormt 3 bindende paren met F \Rightarrow omringingsgetal = 3 \Rightarrow $\text{F}-\text{B}(\text{F})_2$

- 17 1. O heeft 2 bindende en 2 niet-bindende paren \Rightarrow omringing 4 \Rightarrow tetraëder.

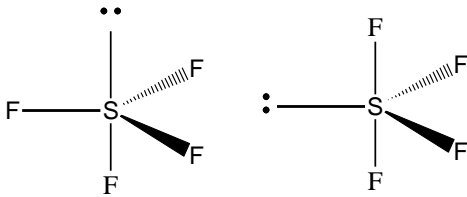
2. Volgens regel 2 is H–O–H hoek kleiner.



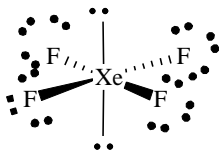
2. Dubbele binding zelfde effect als niet-bindend paar \Rightarrow kleinere hoek (regel 3)



□ 20 S: 6 val.e. waarvan 4 voor binding met F \Rightarrow 1 N.B. paar \Rightarrow omringing 5; F 7 val.e.

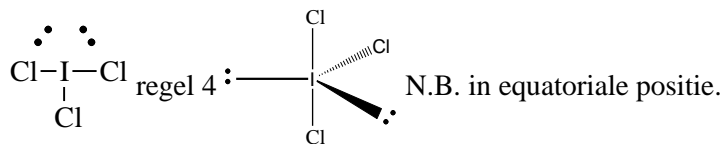


□ 21 1. Xe 8, waarvan 4 voor binding met F \Rightarrow 2 N.B. paren \Rightarrow omringing 6; F 7



2. Omringing 6 \Rightarrow octaëder; alle posities equivalent, maar N.B. paren *trans* t.o.v. elkaar \Rightarrow geringere afstoting.

□ 22 I 7, waarvan 3 voor Cl \Rightarrow 2 N.B. paren \Rightarrow omringing 5



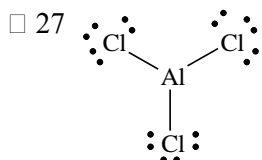
■ Opgave 5 Nogal zuur!

□ 23 Ammoniak kan geen OH^- afstaan en is dus geen Arrheniusbase; Ammoniak kan een proton opnemen en is dus een Brønstedbase.

□ 24 CO_2 geeft geen H^+ af en is dus geen Brønstedzuur.

□ 25 CO_2 accepteert een elektronenpaar (een niet-bindend paar op het O-atoom van H_2O)

□ 26 H_3O^+ accepteert geen elektronenpaar van een Lewisbase.



In de elektronenformule van AlCl_3 heeft Al een elektronentekort. Het kan daar dus een elektronenpaar ontvangen.

□ 28 Alleen bij mechanisme II ontstaat tussentijds een deeltje met vier chlooratomen; het chlooratoom dat afkomstig is van de organische chloorverbinding is niet radioactief. Eén van de vier chlooratomen komt uiteindelijk in HCl terecht. Dat betekent een verlies aan radioactiviteit van 25%.

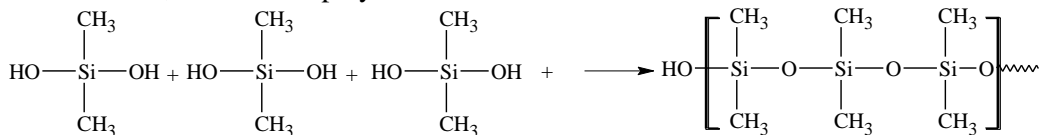
Opgave 6 Zuur, zuurder, zuurst

- 29 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ (of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$)
- 30 Uit K_z voor $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 5,58 \cdot 10^{-7}$ en een oplosbaarheid bij 25 °C van $33,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Binas tabel 44) volgt:
- $$4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{33,5 \cdot 10^{-3}}; [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,23 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 3,91$$
- 31 $\text{pH} = 4,0$ betekent een $[\text{H}^+]$ van $10^{2,3}$ maal zo groot, dat is ca. $200 \times$ zo groot.
- 32 $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{B}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HB}$
- $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Red} \rightleftharpoons \text{H} + \text{Ox}^+ (2 \text{H} \rightarrow \text{H}_2)$
- 33 $2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- 34 $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{HAc}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 35 H^+ afkomstig van zuren reageert met de base CaCO_3 (in overmaat)
- 36 In zure regen is de pH van regenwater zo laag, dat het oplosbaarheidsproduct van $\text{Al}(\text{OH})_3$ niet bereikt wordt, zodat $\text{Al}(\text{OH})_3$ in oplossing gaat volgens $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}(\text{aq})$. Dat is niet het geval bij normale regen. Berekeningen zijn niet nodig in dit geval.
- 37 CaCO_3 neemt H^+ weg. Een flinke hoeveelheid CaCO_3 vormt op die manier een buffer.
- 38 $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$
- Daarnaast $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$
Dus de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ en de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ buffer
- 39 Kennelijk Woods Lake, want de $\text{pH} = 4,7$. De bodem is van graniet. Die bevat Si-verbindingen, die niet met H^+ reageren. Enige bufferwerking van H^+ wordt veroorzaakt door $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- 40 Bodem met de meeste kalksteen vormt de beste buffer.

Opgave 7 Siliconenrubber

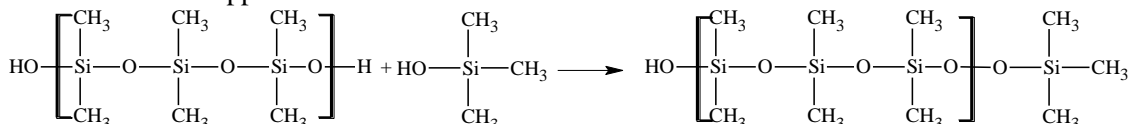
- 41 Bijv. $\text{Si} + 3 \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$
- Of $3 \text{Si} + 6 \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + (\text{CH}_3)_4\text{Si}$
- 42
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 43 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl}$

bifunctioneel, dus lineaire polymeren:

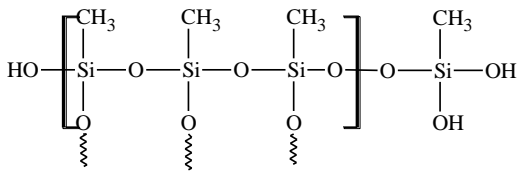


- 44 Bij $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ontstaat na hydrolyse een monofunctioneel hydroxide $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$.

Dit is een ketenstopper

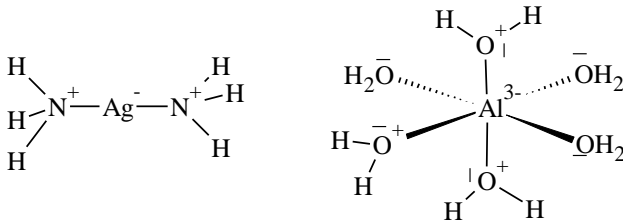


- 45 CH_3SiCl_3 levert na hydrolyse $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$, trifunctioneel; 3-dimensionale groei ketens met dwarsverbindingen:



■ Opgave 8 Ingewikkeld complex

- 46



- 47 N: $\delta = 0,16 \times 0,57 + 0,035 \times 0,57^2 = 0,10$

$$\text{Fe: } \delta = 0,16 \times 0,86 + 0,035 \times 0,86^2 = 0,16$$

$$\text{Dus lading op C: } 0,10 - 0,16 = -0,06$$

$$\text{Fe: } +0,16$$

$$\text{N: } -0,10$$

Resulterende lading op Fe: $-3 + 6 \times 0,16 = -2,04$

- 48 Hier kan opnieuw gerekend worden. Echter een kwalitatief verhaal, waaruit blijkt dat het begrip is gebleken kan ook. Dan: het elektronegativiteitsverschil tussen Al en O is groter dan tussen Al en N. Dus $\delta+$ van Al bij Al-O-binding groter dan $\delta+$ van Al bij de Al-N-binding. Resulterende lading bij Al bedraagt $-3 + 6 \times \delta+$. Deze waarde ligt bij Al-O dicht bij O dan bij Al-N. Dus $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ is stabielere dan $\text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.
- 49 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Uit het experiment blijkt dat $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ stabielere is.
- 50 Neen, want O is elektronegatiever dan N, dus $\delta_{\text{Cu-O}} > \delta_{\text{Cu-N}}$, dus $\delta+$ bij Cu-O groter dan bij Cu-N, dus lading op Cu bij Cu-O dicht bij O dan bij Cu-N. Dus $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ zou stabielere zijn.
- 51 Brønsted: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$
Lewis: $\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$
- 52 $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ en $\text{AlCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{AlCl}_4^-$.
- 53 H_2O is een hardere base dan NH_3 en Al^{3+} is een hard zuur. Volgens de gegeven theorie moet dus $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ stabielere zijn dan $\text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Het evenwicht ligt links.
- 54 Cu^{2+} een zacht Lewis zuur; beter koppelen met zachte Lewis base. NH_3 is zachter.