Chemisch Rekenen voor het vo

ir. P. Heldens

Foto voorkant:
Antoine Lavoisier en zijn vrouw, Marie-Anne Pierrette Paulze. Lavoisier was een van de eersten die kwantitatieve experimenten deed in de scheikunde. Schilder is Jacques-Louis David.
Bron: http://www.executedtoday.com/images/Portrait_of_Monsieur_Lavoisier_and_His_Wife.jpg

Inhoudsopgave

1 Grootheden, eenheden, vergelijkingen ... 3
- Grootheden en eenheden ... 3
- Groothedenvergelijkingen ... 4
  - Van verhoudingstabellen naar groothedenvergelijkingen ... 4
  - Groothedenvergelijkingen ... 4
  - Algemene aanpak van berekeningen ... 5
- Getallen en notaties ... 5
  - De wetenschappelijke notatie ... 5
  - Grootteorde en voorvoegsels ... 6
  - Omrekenen van eenheden ... 7
  - Significante cijfers en afronden ... 8

2 Massa en volume ... 10
- Grootheden met massa en volume ... 10
  - De dichtheid ... 10
  - De massaconcentratie ... 10
  - De massaconcentratie van een verdunde oplossing ... 11
  - De massafractie ... 12
  - De volumefractie ... 13
  - De fractie in ppm en ppb ... 13
- Grenswaarden en ADI ... 15
  - De grenswaarde ... 15
  - De ADI ... 16
- De massaverhouding bij chemische reacties ... 17
  - Experimentele bepaling van de massaverhouding bij een reactie ... 17
  - Rekenen met een gegeven massaverhouding bij een reactie ... 18
  - Massaverhoudingen bij niet-stoichiometrische hoeveelheden ... 19

3 Systematische ProbleemAanpak ... 21
- Waarom SPA? ... 21
- De drie fasen van SPA ... 21

4 Deeltjes en chemische hoeveelheid ... 28
- De atoommassa ... 28
- De molecuulmassa ... 29
- De chemische hoeveelheid ... 30
  - Een grootheid van kleine deeltjes ... 30
  - De constante van Avogadro N_A in beeld gebracht ... 31
- De molaire massa ... 32
- Chemische hoeveelheid en reactievergelijking ... 33
  - De vergelijking van De Donder ... 33
  - Berekeningen bij overmaat van een stof ... 36
- Grootheden met de chemische hoeveelheid ... 37
  - De hoeveelheidfractie ... 37
  - De hoeveelheidconcentratie ... 38
  - Analytische en actuele concentratie ... 39
  - De concentratie van een verdunde oplossing ... 41
- De massafractie van een element in een verbinding ... 41
- Molaire massa en molecuulformule experimenteel bepaald ... 42
  - De bepaling van de molaire massa met vriespuntsdaling ... 43
  - De experimentele bepaling van de molecuulformule ... 45

5 Gassen ... 48
- Het molair volume van een gas ... 48
- De wet van Boyle-Gay Lussac ... 50

6 De reactiesnelheid ... 53
- Inleiding ... 53

Botsende deeltjes kunnen reageren 53
De botsingstheorie 53
De invloed van de verdelingsgraad 54
De invloed van de concentratie 55
De invloed van de temperatuur 55
Activeringsenergie en katalysator 56
De reactiesnelheidsvergelijking 57
Wat is reactiesnelheid? 57
De vergelijking voor de reactiesnelheid 59
Experimentele bepaling van k en E_a 60
De bepaling van de snelheidsconstante 60
De bepaling van de activeringsenergie 61
Het reactiemechanisme 62
Katalysator en reactiemechanisme 64
7 Chemische evenwichten 66
Evenwichten bij gasreacties 66
Concentraties na instellen van een evenwicht 66
Verandering van concentratie 68
Verandering van druk 70
Verandering van temperatuur 71
Evenwichten bij slecht oplosbare zouten 73
De concentratie van een ion van een slecht oplosbaar zout 73
Oplosbaarheid en oplosbaarheidsproduct 75
8 De pH 77
De zuurgraad of pH 77
De pH van zure oplossingen 78
Oplossingen van sterke zuren 78
Oplossingen van zwakke zuren 79
Kationzuren: een apart geval 81
De pH van basische oplossingen 82
Het waterevenwicht 82
Oplossingen van sterke basen 83
Oplossingen van zwakke basen 83
Bufferoplossingen 85
De pH van een bufferoplossing 85
9 Titraties 88
Directe titraties 88
De uitvoering 88
De berekening bij een titratie 89
Indicator en titratiecurve 91
De indicator bij zuur-basetitraties 91
De titratiecurve: sterke protolyt met sterke protolyt 92
De titratiecurve: zwakke protolyt met sterke protolyt 94
Eindpuntbepaling met de tweede afgeleide 94
Directe titratie van verdunde oplossingen 97
Indirecte titraties 100
Wat is een indirecte titratie? 100
Berekeningen bij indirecte titraties 100
Redoxtitraties 103
Kristalwater in hydraten 105
Wat zijn hydraten? 105
De hoeveelheid kristalwater in een hydraat 105
10 Instrumentele Analyse 108
Fotometrie 108
De wet van Lambert-Beer 108
De spectrofotometer 109

Het extinctiespectrum 110
De praktijk van de fotometrie 110
Hulpstoffen 112
Massaspectrometrie 114
De massaspectrometer 114
Het massaspectrum 115
Chromatografie 118
Beginselen van de chromatografie 118
Gaschromatografie 120
Kwantitatieve analyse met behulp van GLC 121
De interne standaard 122
Kwalitatieve analyse met GLC-MS 123
De kwaliteit van een chromatografische scheiding 125
De capaciteitsverhouding 125
Het schotelgetal 126
De resolutiefactor 127
11 De reactie-enthalpie 129
Wat is reactie-enthalpie? 129
Calorimetrie 130
Soortelijke warmte 130
De calorimeter 131
De vormingsenthalpie en de wet van Hess 133
Reactie-enthalpie en bindingsenergie 135
Reactie-enthalpie en andere energievormen 136
12 Entropie en Gibbs-energie 139
Spontane reacties 139
Energie, systeem en omgeving 140
De bewegingsenergie van moleculen 140
Systeem en omgeving 140
Dispersie van energie 141
De entropie 142
De entropie van stoffen 142
De entropieverandering bij een reactie 143
Spontane reacties en Gibbs-energie 144
Spontane reacties en entropie 144
De Gibbs-energie 145
Van spontaan naar niet-spontaan 147
Gibbs-energie en evenwichtsconstante 148
13 Elektrochemie 152
Het opstellen van een halfreactie 152
Elektrolytische en galvanische cellen 153
De galvanische cel 153
De elektrolytische cel 154
Het celdiagram 155
Elektrodepotentiaal en celpotentiaal 155
De elektrodepotentiaal 155
De vergelijking van Nernst 156
De standaard waterstofelektrode 158
De celpotentiaal 159
Celpotentiaal en evenwichtsconstante 160
De elektrolysewet van Faraday 162
14 Duurzaamheid en Industriële Chemie 164
Duurzaamheid 164
Conversie en rendement van een reactie 164
De atoomeconomie 165
De E-factor 166

Industriële chemie 168
Blokschema's 169
Massabalansen 170
15 Bijlagen 176
Bijlage 1 - Belangrijke grootheden en eenheden in de chemie 176
Bijlage 2 - Omrekenschema van grootheden in de chemie 177
Bijlage 3 - 1 mol knikkers 178
Bijlage 4 - De molaire massa & vergelijking van De Donder 179
Molaire massa, massa en chemische hoeveelheid 179
De vergelijking van De Donder 179
Bijlage 5 - De methode van de tweede afgeleide 180
Bijlage 6 - Gashydraten 182
Bijlage 7 - IJklijn en lineaire regressie 183
Bijlage 8 - Enige chromatografische grootheden 184
Relatie tussen W, $W_{1/2}$ en σ 184
W en σ 184
$W_{1/2}$ en σ 185
De capaciteitsverhouding k' 185
Het schotelgetal N 186
De resolutiefactor R_S 186
Bijlage 9 - Schotelkolom en schotelgetal 188
Schotels in de destillatietechniek 188
Schotels in de chromatografie 189
Bepaling van het schotelgetal N 189
Bijlage 9 - De atoomeconomie en de E-factor 190
De atoomeconomie 190
De E-factor 191

Voorwoord voor de gebruiker

In de scheikunde is rekenwerk belangrijk, bijvoorbeeld berekeningen met behulp van reactievergelijkingen en in de analytische chemie, waar sterktes van oplossingen bepaald worden. In de chemische industrie wordt gerekend om processen te optimaliseren.

Middelbare scholieren krijgen het chemisch rekenen aangeleerd met verhoudingstabellen en kruisregel, wat omslachtige en onoverzichtelijke methodes zijn. Het inzicht in de samenhang van grootheden wordt daardoor niet bevorderd. Daarnaast heerst er in het scheikunde-onderwijs verwarring op het gebied van grootheden en eenheden en de bijbehorende symbolen. Geen wonder dat zoveel leerlingen moeite hebben met chemisch rekenen!

In deze Reader *Chemisch Rekenen voor vo* worden alle onderwerpen van het chemisch rekenen besproken die in het programma van vwo thuishoren. Er wordt consequent uitgegaan van de richtlijnen van de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), vastgelegd in het IUPAC Green Book[1]: *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*. Deze richtlijnen zijn goed doordacht en maken het mogelijk om scheikundige berekeningen compact en overzichtelijk weer te geven. Door de uniformiteit kunnen verschillende gebruikers in de wereld (ongeacht land van herkomst en taal) de berekeningen van andere gebruikers meteen begrijpen. Deze Reader steunt daarom op twee pijlers:

- Grootheden worden weergegeven in de notatie die door de IUPAC is aanbevolen.
- Er wordt gebruik gemaakt van groothedenvergelijkingen en niet van verhoudingstabellen.

Advies: gebruik deze aanpak vanaf de start van het scheikunde-onderwijs.

Deze Reader is geen scheikundeleerboek in de gebruikelijke zin, noch wordt er aandacht besteed aan de concept-context benadering, hoewel ik daar een voorstander van ben. Er worden (vrijwel) alleen rekenonderwerpen besproken; de meeste andere onderwerpen komen niet aan bod. Daarom staat bij elk hoofdstuk de vereiste voorkennis vermeld. Waar de behandeling van de stof afwijkt van de in veel leerboeken gangbare, staat een voetnoot die verwijst naar een pagina in het Green Book.
Een groot aantal voorbeelden en opgaven is in de tekst opgenomen. Van de opgaven is een (afzonderlijk) antwoordmodel verkrijgbaar (via mijn website). Sommige achtergronden en afleidingen zijn in Bijlages opgenomen, voor de geïnteresseerde lezer.

De reader wordt aangeboden op mijn website[2], waar je ook een reactie kunt achterlaten.
Iedereen mag deze reader gebruiken en delen eruit overnemen, mits de bron wordt vermeld:

P. Heldens (2017), Chemisch Rekenen voor vo.

Op mijn website staat een opmerking ten aanzien van het copyright en de rechten. Houd daar rekening mee.

Eindhoven, augustus 2017

(Laatste wijziging: 27-11-17 11:39)

[1] http://iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/Green-Book-PDF-Version-2011.pdf
[2] http://ph-chemischrekenen.nl/index.html

Bij deze nieuwe versie van de reader (augustus 2017):
In de zomer van 2017 is de tekst op veel plaatsen veranderd. Vaak gaat het om tekstuele aanpassingen en verbeterde afbeeldingen, maar op sommige plaatsen is de verandering ingrijpender:

- In H. 2 (Massa en volume) zijn grenswaarden (MAC-waarden) en ADI toegevoegd (met opgaven). De bespreking van het rekenen met massaverhoudingen is vereenvoudigd. Niet langer wordt er eerst gedeeld door de kleinste massa.
- In H. 4 (Deeltjes en chemische hoeveelheid) is de bespreking van de van De Donder vergelijking iets vereenvoudigd. Ook is de (fundamentele) afleiding ervan in een Bijlage opgenomen. Molecuul- en atoommassa worden beide genoteerd met m_a(B), waarbij de formule laat zien of het om een atoom of een molecuul gaat.
- H. 6 (Reactiesnelheid). Een aantal nieuwe afbeeldingen is opgenomen en de indeling is veranderd. Extra: de formule van Arrhenius en de berekening van de activeringsenergie.
- H. 7 (Chemische Evenwichten): Hier zijn een aantal *v*-*t*-diagrammen toegevoegd (reactiesnelheid tegen de tijd).
- H. 9 (Titraties): de structuren van fenolftaleïne staan uitgebreider weergegeven.
- H. 10: er is een Bijlage opgenomen over het verband tussen schotels in de destillatie-techniek en het schotelgetal *N*.
- H. 11 (Reactie-enthalpie): De berekeningen zijn overzichtelijker in tabel gezet. Er is een paragraaf over calorimetrie toegevoegd (met opgaven).
- H.12 (Entropie en Gibbs-energie): De bespreking van de entropie is geheel omgegooid en gaat nu uit van de dispersie van energie. Er wordt niet langer gesproken over microtoestanden. Een volledige bespreking van entropie is binnen dit bestek overigens niet mogelijk.
- H. 13 (Elektrochemie): Het opstellen van een halfreactie is herzien, evenals het celdiagram. De notatie van de elektrodepotentiaal is veranderd van *E* in *U* (*E* reserveren we alleen voor energie). Ook de aanduidingen voor elektroden zijn wat aangepast. De bespreking van de relatie tussen celpotentiaal en evenwichtsconstante is vereenvoudigd.

Het aantal opgaven is iets gegroeid en de nummering is veranderd. Doe de oude versie van deze Reader weg!

1 Grootheden, eenheden, vergelijkingen

Grootheden en eenheden

Bij het chemisch rekenen worden grootheden van stoffen en mengsels omgerekend in andere - gewenste - grootheden; bijvoorbeeld uitgaande van de gemeten extinctie bereken je de concentratie van een oplossing.
Een grootheid is een *meetbare* eigenschap van iets, bijvoorbeeld van een *portie*[3], zoals een blokje ijzer, een bepaald volume waterstofgas of een beetje water in een bekerglas. De massa van het blokje ijzer, het volume van het gas en van het water zijn eigenschappen die je kunt meten. Het zijn dus grootheden en omdat ze afhangen van de grootte van de portie, heten ze *extensieve* grootheden. Daarvoor geldt: hoe groter de portie, des te groter de waarde van de grootheid die je meet.

Maar je kunt ook eigenschappen van een *stof* of een *mengsel van stoffen* benoemen, zoals van ijzer, van waterstof of van een zoutoplossing. Hiervan kan men de dichtheid, de soortelijke warmte of de elektrische geleidbaarheid meten. Dat zijn dus grootheden. Deze grootheden hangen niet af van de grootte van de portie die je bij de meting gebruikt. De dichtheid van ijzer, bepaald met behulp van een blokje van 10,0 gram, is gelijk aan de dichtheid die bepaald is met behulp van een blok van 100 kilogram. Zulke grootheden noemt men *intensieve* grootheden.

Bij een berekening noteren we een grootheid als volgt:

$$\textbf{grootheid} = \textbf{getal} \times \textbf{eenheid}$$

Voorbeeld:	massa = 100 kilogram	(niet: 'het aantal kg is 100')
	volume = 33,7 liter	(niet: 'het aantal liter is 33,7')
	dichtheid = 12,7 kg·dm^{-3}	(niet: 'het aantal kg·dm^{-3} is 12,7')

Eén bepaalde eigenschap van iets kan maar met één grootheid worden weergegeven, maar kan in veel eenheden worden uitgedrukt. Bijvoorbeeld de massa van kooldioxide kan weergegeven worden in gram, milligram, microgram, attogram, maar ook in ton en gigaton. Eenheden hebben geen meervoud[4]. Je zegt dus niet '3 liters', maar '3 liter', en het is geen '4 molen', maar '4 mol' (voor dit laatste zie ook Hoofdstuk 4).

Het is een goede gewoonte (en erg tijdbesparend) om uitdrukkingen als hierboven te noteren met behulp van symbolen. Daar zijn afspraken over, waar je je aan moet houden. In Bijlage 1 op blz. 176 staat een aantal grootheden en eenheden weergegeven die in het chemisch rekenen belangrijk zijn, met hun symbolen. Tot de belangrijkste horen de massa (m) en het volume (V). Om te laten zien waar een grootheid betrekking op heeft wordt dat er in subscript erbij gezet. Maar als de chemische samenstelling bekend is, wordt de formule er tussen haakjes bij vermeld[5]. Een paar voorbeelden:

$m_{\text{opl.}}$ = 46,5 g; m(Fe) = 300 g; ϱ(Cu) = 8,86 kg·dm^{-3}; ϱ_{messing} = 8,50 kg·dm^{-3}

[3] Een portie is een *bepaalde* goed omschreven hoeveelheid van iets: een m^3, een cm, een theelepel.
[4] Green Book blz. 5
[5] Green Book blz. 47

Groothedenvergelijkingen

Van verhoudingstabellen naar groothedenvergelijkingen

Waarschijnlijk ben je gewend om te rekenen met verhoudingstabellen. Bijvoorbeeld:
Een blokje ijzer van 25 cm^3 heeft een massa van 195 g. Bereken de massa van 12 cm^3 ijzer.
Dat kan als volgt (pijlen voor de bewerking van bovenste *en* onderste regel):

massa (g)	195	7,8	93,6
volume (cm^3)	25	1,0	12

$\div \mathbf{25}$ $\times \mathbf{12}$

Hoewel deze methode een juiste uitkomst oplevert, heeft ze een aantal forse nadelen:

- Ze is omslachtig. Zelfs voor eenvoudige problemen heb je al een hele tabel nodig. Bij berekeningen met meerdere stappen (die in het chemisch rekenen veel voorkomen) wordt het dan erg veel werk.
- Verhoudingstabellen geven maar matig inzicht in de relaties tussen grootheden. Dat inzicht is essentieel voor met name grotere berekeningen.
- Ze sluit niet aan bij internationale afspraken over het noteren van grootheden en eenheden en het gebruik van groothedenvergelijkingen. Deze maken het *wel* mogelijk berekeningen duidelijk, compact en voor anderen begrijpelijk weer te geven.

Als je de bovenstaande verhoudingstabel goed bekijkt, valt je misschien op dat de verhouding van de getallen in elke kolom gelijk is: $\frac{195}{25} = \frac{7,8}{1,0} = \frac{93,6}{12}$ = 7,8. En uit de eenheden in de linker kolom blijkt dat de eenheid van die verhouding $g \cdot cm^{-3}$ is.
Die verhoudingsgrootheid heet de *dichtheid*, een grootheid die gelijk is aan de massa van een portie gedeeld door het volume ervan. De dichtheid is een eigenschap van het materiaal waaruit die portie bestaat. Het is dan veel handiger om die dichtheid meteen te gebruiken, in plaats van telkens een verhoudingstabel. De dichtheid staat in tabellenboeken vermeld en het rekenwerk ermee is zeer eenvoudig.

Om al deze redenen zullen we de verhoudingstabellen achter ons laten en voortaan *uitsluitend* werken met groothedenvergelijkingen.

Groothedenvergelijkingen

Bij alle berekeningen werken we met *groothedenvergelijkingen* (soms 'formules' genoemd). De verschillende grootheden worden genoteerd met de juiste symbolen en in hun onderlinge relatie weergegeven, bijvoorbeeld:

$$\varrho_{\text{opl.}} = \frac{m_{\text{opl.}}}{V_{\text{opl.}}} \quad \text{en: } c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V_{\text{opl.}}}$$

Elke stap in een berekening gebeurt met behulp van een groothedenvergelijking. Deze methode voor het omgaan met chemische en fysische grootheden wordt algemeen aanbevolen voor alle deelgebieden van wetenschap en technologie[6]. Het gaat vaak om eenvoudige

[6] Green Book blz. 131

evenredige verhoudingen: dichtheid uit massa en volume, omrekenen van chemische hoeveelheid naar massa, concentratie als chemische hoeveelheid gedeeld door volume, etc. Het gaat er dan om de waarde van een grootheid te berekenen als twee (of meer) andere bekend zijn. Nemen we dichtheid als voorbeeld, dan is de groothedenvergelijking:

$$\varrho = \frac{m}{V}$$

Maar je kunt deze vergelijking ook anders weergeven:

- berekening van de massa uit gegeven volume en dichtheid: $m = \varrho \cdot V$
- berekening van het volume uit een gegeven massa en dichtheid: $V = \frac{m}{\varrho}$

Het is duidelijk dat deze drie weergaven wiskundig op hetzelfde neerkomen. Als je er één weet kun je de andere twee afleiden.
Als je bij een groothedenvergelijking niet precies weet of je die goed genoteerd hebt, is dat makkelijk na te gaan door de eenheden bij alle grootheden te zetten. Na vereenvoudigen moeten er links en rechts dezelfde eenheden staan.
Is het: $\varrho = \frac{m}{V}$ of: $m = \frac{\varrho}{V}$?

$$\varrho = \frac{m}{V}$$

links: g/cm^3 rechts: $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

$$m = \frac{\varrho}{V}$$

links: g rechts: $\frac{\text{g/cm}^3}{\text{cm}^3}$
dat wordt: g/cm^6
duidelijk onjuist

Het voorbeeld spreekt voor zichzelf!

Op blz. 177 staat een overzicht van de belangrijkste groothedenvergelijkingen in de scheikunde.

Algemene aanpak van berekeningen

Bij het uitwerken van een berekening moet je op het volgende letten:

- Noteer *altijd* welke grootheid je gaat berekenen, met de juiste symbolen. Eigen bedenksels zijn niet toegestaan. Anders is het voor een ander slecht te volgen.
- Noteer alle denkstappen die nodig zijn om het resultaat te verkrijgen, ook als ze voor de hand lijken te liggen. Gebruik geschikte groothedenvergelijkingen, eventueel wat verklarende tekst.
- Gebruik bij moeilijker opgaven een systematische aanpak (Hoofdstuk 3).

Getallen en notaties

Vereiste voorkennis

- Je kunt rekenen met machten van 10.

De wetenschappelijke notatie

In het dagelijkse leven schrijven we getallen altijd op een normale manier. Wanneer een touw 8,5 meter lang is schrijven we op: ‘de lengte is 8,5 m’. De inhoud van een emmer water is bijvoorbeeld 15 L. Wanneer we echter te maken hebben met heel grote of heel kleine getallen (zoals in wetenschap en techniek vaak voorkomt), gebruikt men vrijwel altijd een ande-

re schrijfwijze, de *wetenschappelijke notatie*. Hierbij wordt elk getal geschreven als het product van een getal tussen 1 en 10 en een macht van 10.

Voorbeeld 1

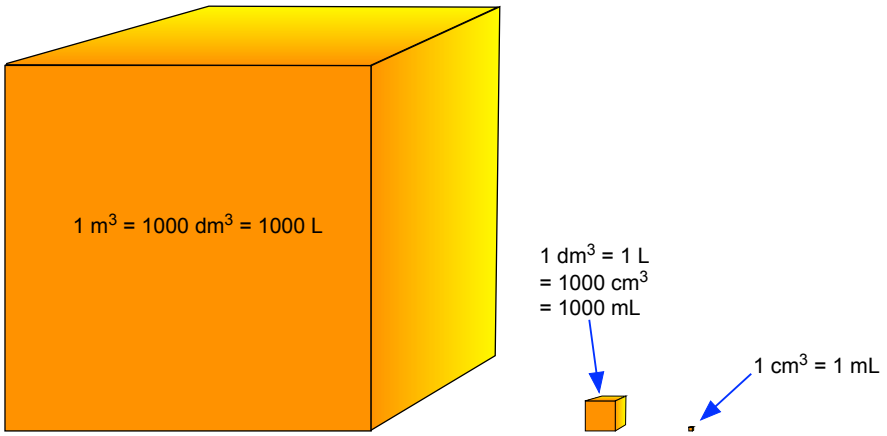
- We kunnen het getal 100000 schrijven als $1 \cdot 10^{+5}$ en 0,000001 als $1 \cdot 10^{-6}$ ($= \frac{1}{10^{+6}}$)
- Het getal 720000 schrijft men ook als $7{,}2 \cdot 10^{+5}$.
- $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ is hetzelfde als 0,0017.
- We kunnen schrijven: 12,00 gram koolstof bevat 6,022141290000000000000000 atomen, maar die schrijfwijze zal erg veel vergissingen opleveren. Wanneer we opschrijven $6{,}02214129 \cdot 10^{23}$ atomen is de feitelijke grootte van het getal veel beter te zien.

Grootteorde en voorvoegsels

Eenheden kunnen een voorvoegsel hebben dat de grootteorde aangeeft. In de volgende tabel staan een paar veel voorkomende voorvoegsels. (Meer hierover in BiNaS tabel 2).

Voorvoegsel (+ symbool)	Grootte		Voorbeeld
	voluit	als macht van 10	
giga- (G)	1000000000	10^{+9}	1 Gton = 10^9 ton
mega- (M)	1000000	10^{+6}	1 MHz = 10^6 Hz
kilo- (k)	1000	10^{+3}	1 kg = 10^3 g
milli- (m)	0,001	10^{-3}	1 mm = 10^{-3} m
micro- (µ)	0,000001	10^{-6}	1 µg = 10^{-6} g
nano- (n)	0,000000001	10^{-9}	1 ns = 10^{-9} s
pico- (p)	0,000000000001	10^{-12}	1 pg = 10^{-12} g

In Afbeelding 1-1 zijn de volumes 1 m^3, 1 dm^3 en 1 cm^3 weergegeven. Die verschillen een factor 1000 in grootte.



Afbeelding 1-1 Drie volumes vergeleken

Verschillende eenheden van de massa en het volume kunnen onderling vergeleken worden:

1 ton = 1000 kg = 10^3 kg	1 m^3 = 1000 L = 10^3 L
1 kg = 1000 g = 10^3 g	1 L = 1000 mL = 10^3 mL
1 g = 1000 mg = 10^3 mg	1 mL = 1000 μL = 10^3 μL
1 mg = 1000 μg = 10^3 μg	1 μL = 1000 nL = 10^3 nL

Daaruit volgt:

1 ton = 10^3 kg = 10^6 g = 10^9 mg = 10^{12} μg

en: 1 m^3 = 10^3 L = 10^6 mL = 10^9 μL = 10^{12} nL

Omrekenen van eenheden

In een tabellenboek als BiNaS staan de officiële SI-eenheden vermeld. Maar het kan zijn dat je andere eenheden nodig hebt dan die in de tabel staan. Je moet dus eenheden omrekenen in andere eenheden. We zullen dit demonstreren aan de hand van een aantal voorbeelden.

Voorbeeld 2

Reken $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ m^3 om in dm^3.

Noteer: 1 m = 10 dm (dus voor 'meter' vullen we '10 dm' in)

Invullen: $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ m^3 =

$1{,}2 \cdot 10^{-2} \times (10\ dm)^3$ =

$1{,}2 \cdot 10^{-2} \times 10^3\ dm^3$ =

$1{,}2 \cdot 10^{+1}\ dm^3$ = **12 dm^3**

Voorbeeld 3

De dichtheid van een stof is gelijk aan $1{,}5 \cdot 10^3$ $kg \cdot m^{-3}$. Reken dit om in $g \cdot cm^{-3}$.

Noteer: 1 kg = 10^3 g en: 1 m = 10^2 cm

Invullen: $\varrho = 1{,}5 \cdot 10^3\ kg \cdot m^{-3}$

$\varrho = 1{,}5 \cdot 10^3 \times (10^3\ g) \times (10^2\ cm)^{-3}$

$\varrho = 1{,}5 \cdot 10^3 \times (10^3\ g) \times (10^{-6}\ cm^{-3})$

$\varrho = 1{,}5 \cdot 10^3 \times 10^3 \times 10^{-6}\ g \cdot cm^{-3}$ = $1{,}5 \cdot 10^0\ g \cdot cm^{-3}$ = **1,5 $g \cdot cm^{-3}$**

Voorbeeld 4

Reken $1{,}234 \cdot 10^{-4}$ $g \cdot mL^{-1}$ om in $mg \cdot L^{-1}$.

Noteer: 1 g = 10^3 mg en: 1 mL = 10^{-3} L

Invullen: $1{,}234 \cdot 10^{-4}\ g \cdot mL^{-1}$ =

$1{,}234 \cdot 10^{-4} \times (10^3\ mg) \times (10^{-3}\ L)^{-1}$ =

$1{,}234 \cdot 10^{-4} \times (10^3\ mg) \times (10^{+3}\ L^{-1})$ =

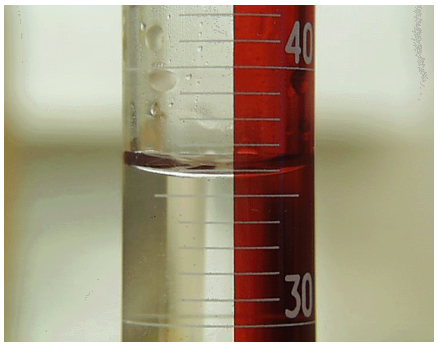
$1{,}234 \cdot 10^{-4} \times 10^3 \times 10^3\ mg \cdot L^{-1}$ = $1{,}234 \cdot 10^2\ mg \cdot L^{-1}$ = **123,4 $mg \cdot L^{-1}$**

In deze Reader zijn de eenheden meestal weergegeven zoals in de voorbeelden hiervoor. Dit is natuurlijk niet verplicht; je mag ook breukstrepen gebruiken: zo is $mg \cdot L^{-1}$ precies hetzelfde als mg/L. Gooi deze notaties echter niet door elkaar: $mg \cdot L^{-1}$ is niet gelijk aan mg/L^{-1}.

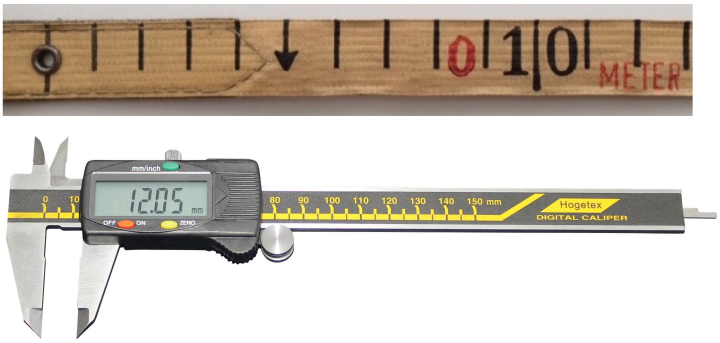
Bij de laatste uitdrukking staat er eigenlijk mg·L!

Significante cijfers en afronden

Vrijwel alle getallen die we in een berekening gebruiken zijn *gemeten* waarden of van gemeten waarden afgeleid. Gemeten waarden hebben altijd een beperkte nauwkeurigheid en dus ook een beperkt aantal cijfers waarin ze genoteerd mogen worden.
Wanneer we het volume vloeistof in een maatcilinder bepalen (zie Afbeelding 1-2) kunnen we een paar cijfers direct op de schaalverdeling aflezen (bij de onderkant van de meniscus). Dat zijn hier de 3 en de 5. Het derde cijfer moeten we schatten omdat dit tussen twee streepjes van de schaalverdeling in zit. We schatten dit cijfer op een 8 en noteren: 'het volume water is 35,8 mL'. Het zou kunnen dat je schatting niet zo goed is en dat het eigenlijk 35,7 of 35,9 is, maar het is zeer onwaarschijnlijk dat je er verder naast zit. De onzekerheid zit hier dus in het eerste cijfer na de komma. Daarom geef je de waarde op als 35,8 mL en niet als 35,80 mL. Het getal 35,8 heeft drie cijfers die een reële betekenis hebben, drie *significante cijfers*.



Afbeelding 1-2 Aflezen schaalverdeling van een maatcilinder



Afbeelding 1-3 Boven: meetlint; Onder: schuifmaat

Het aantal significante cijfers hangt af van de nauwkeurigheid van het instrument waarmee de meting wordt gedaan. Een meetlint met een indeling in cm (Afbeelding 1-3) maakt het mogelijk om de meting op 0,1 cm nauwkeurig te doen (op z'n best). Maar met een moderne schuifmaat kan de diameter van een buis tot op 0,01 mm nauwkeurig worden gemeten!

Let erop dat significante cijfers iets anders zijn dan *decimalen* (cijfers achter de komma). Significante cijfers moet je tellen vanaf het eerste cijfer van links dat geen 0 is. Decimalen zijn alle cijfers achter de komma, ook de nullen. Het getal 0,00034 heeft 2 significante cijfers (de 3 en de 4), maar 5 decimalen! Bij de wetenschappelijke notatie ($3{,}4 \cdot 10^{-4}$) is aan het eerste gedeelte (3,4) te zien dat er twee significante cijfers zijn. Het tweede gedeelte ($\cdot 10^{-4}$) geeft de grootteorde van het getal aan.

Bij een berekening komen verschillende getallen voor, met een verschillend aantal significante cijfers. In hoeveel significante cijfers moet de uitkomst dan genoteerd worden?
Voor het afronden van de uitkomst van een berekening gelden de volgende vuistregels[7]:

- Bij *optellen en aftrekken* heeft de uitkomst evenveel *decimalen* als de meetwaarde met de minste decimalen. Bijvoorbeeld:
  100,0517 + 0,50 = 100,5517 = 100,55
- Bij *vermenigvuldigen en delen* heeft de uitkomst evenveel *significante cijfers* als de meetwaarde met het minste aantal significante cijfers. Bijvoorbeeld:

[7] In wetenschap en techniek worden preciezere regels gebruikt om de onzekerheid in de uitkomst van een berekening te bepalen. Deze behoren niet tot het kennisdomein van het vo.

100,0517 × 0,50 = 50,03 = 50

- Bij een berekening waar opgeteld én vermenigvuldigd wordt, geldt eerst de eerste regel en dan de tweede.
  (100,0517 + 0,50) × 73,0 = 100,55 × 73,0 = $7{,}34015 \cdot 10^3 = 7{,}34 \cdot 10^3$
- Bij de *logaritme* van een meetwaarde, krijgt de uitkomst evenveel decimalen als het aantal significante cijfers van de meetwaarde.
  x = 0,013. Dan geldt: log x = –1,89.

Daarnaast kent een berekening ook *telwaarden*: bijvoorbeeld het aantal atomen of de coëfficiënten in een reactievergelijking. Dat zijn geen meetwaarden maar exacte aantallen. Een telwaarde heeft geen onnauwkeurigheid en bij de afronding houd je er geen rekening mee.

Wanneer we dichtheid willen bepalen van de vloeistof van Afbeelding 1-2, moeten we eerst de massa meten. Stel dat we op een analytische balans een massa van 23,3799 gram meten, dan moeten we de uitkomst op drie significante cijfers afronden. De uitkomst is dan:

$$\varrho = \frac{23{,}3799\ \mathrm{g}}{35{,}8\ \mathrm{mL}} = 0{,}653070\ \mathrm{g \cdot mL^{-1}} = \mathbf{0{,}653\ g \cdot mL^{-1}}$$

Opgave 1

Vul in onderstaande tabel alle open vakken in:

Gegeven	wetensch. notatie	aantal sign. cijfers	aantal decimalen
m = 8241 mg			
m = 0,0781 g			
V = 843,61 mL			
m = 0,0003 g			

Opgave 2

Reken de gegeven grootheden om in de gevraagde eenheden. Geef de uitkomst in de wetenschappelijke notatie:

a. V = 7,25 mL = … L

b. m = 1296 mg = … g

c. ϱ = 1,0 $g \cdot L^{-1}$ = … $mg \cdot L^{-1}$

d. ϱ = 7,25 $mg \cdot m^{-3}$ = … $g \cdot L^{-1}$

e. v = 75 $km \cdot h^{-1}$ = … $m \cdot s^{-1}$

Opgave 3

Reken uit en geef de uitkomst weer in het juiste aantal significante cijfers.

a. $\varrho = \frac{1207\ \mathrm{g}}{1{,}2 \cdot 10^3\ \mathrm{mL}} = \ldots$

b. 1712 + 3,85 = …

c. $\frac{7000+20{,}5}{1{,}0 \cdot 10^4} = \ldots$

d. $-\log(1{,}7 \cdot 10^{-5}) = \ldots$

2 Massa en volume

Grootheden met massa en volume

We bespreken hier een aantal grootheden die binnen de scheikunde veel gebruikt worden: de dichtheid, de massaconcentratie en de fractie. Zie ook Bijlage 1 op bladzijde 176.

De dichtheid

De dichtheid van een stof of een mengsel is de massa (*m*) van een portie[8] van die stof gedeeld door het volume (*V*) ervan. Bijvoorbeeld van een mengsel B:

$$\varrho_{\mathbf{B}} = \frac{m_{\mathbf{B}}}{V_{\mathbf{B}}}$$

ϱ_B: dichtheid van mengsel (of stof) B (in (k)g·L^{-1})
m_B: massa van B (in (k)g)
V_B: volume van B (in L)

De dichtheid is een eigenschap van de stof of het mengsel. Zo hebben metalen elk hun eigen dichtheid. Daaraan, onder andere, kunnen ze worden herkend. Als de temperatuur stijgt wordt de dichtheid (meestal) kleiner, omdat het volume groter wordt bij hogere temperatuur. De dichtheid van een mengsel hangt ook af van de samenstelling.

De grootheden die hierna besproken worden behoren tot de *gehalte*-aanduidingen (of *sterktes*): grootheden die beschrijven hoeveel er van een stof in een mengsel aanwezig is. Je zou verwachten dat één gehalte-aanduiding genoeg is om de hoeveelheid van een stof in een mengsel te beschrijven. Maar de scheikunde heeft zich langs vele lijnen ontwikkeld en zo zijn er verschillende grootheden ontstaan om het gehalte in weer te geven. Hier komen de massaconcentratie en de fractie aan bod. In latere hoofdstukken volgen meer sterkte-grootheden.

De massaconcentratie

Een veel gebruikte grootheid in de scheikunde is de *massaconcentratie*. Het symbool mag ϱ of γ zijn[9], maar om verwarring met de dichtheid te voorkomen gebruiken we γ (de Griekse letter 'gamma'; komt overeen met onze 'g'). De massaconcentratie is gelijk aan de massa van de opgeloste stof gedeeld door het volume van de oplossing. De eenheid is g·L^{-1} (of daarvan afgeleide eenheden als mg·L^{-1}).
Met behulp van symbolen noteren we dit als volgt:

$$\gamma_{\mathbf{B}} = \frac{m_{\mathbf{B}}}{V_{\mathbf{opl.}}}$$

γ_B: massaconcentratie van stof B (in g·L^{-1})
m_B: massa stof B (in g)
$V_{opl.}$: volume oplossing (in L)

Let op: massaconcentratie en dichtheid hebben dezelfde eenheid, maar het zijn andere grootheden.

Voorbeeld 5

We lossen 175,6 mg glucose op in water en vullen aan tot 350 mL. De massaconcentratie

[8] Zie voetnoot 3.
[9] Green Book blz. 48

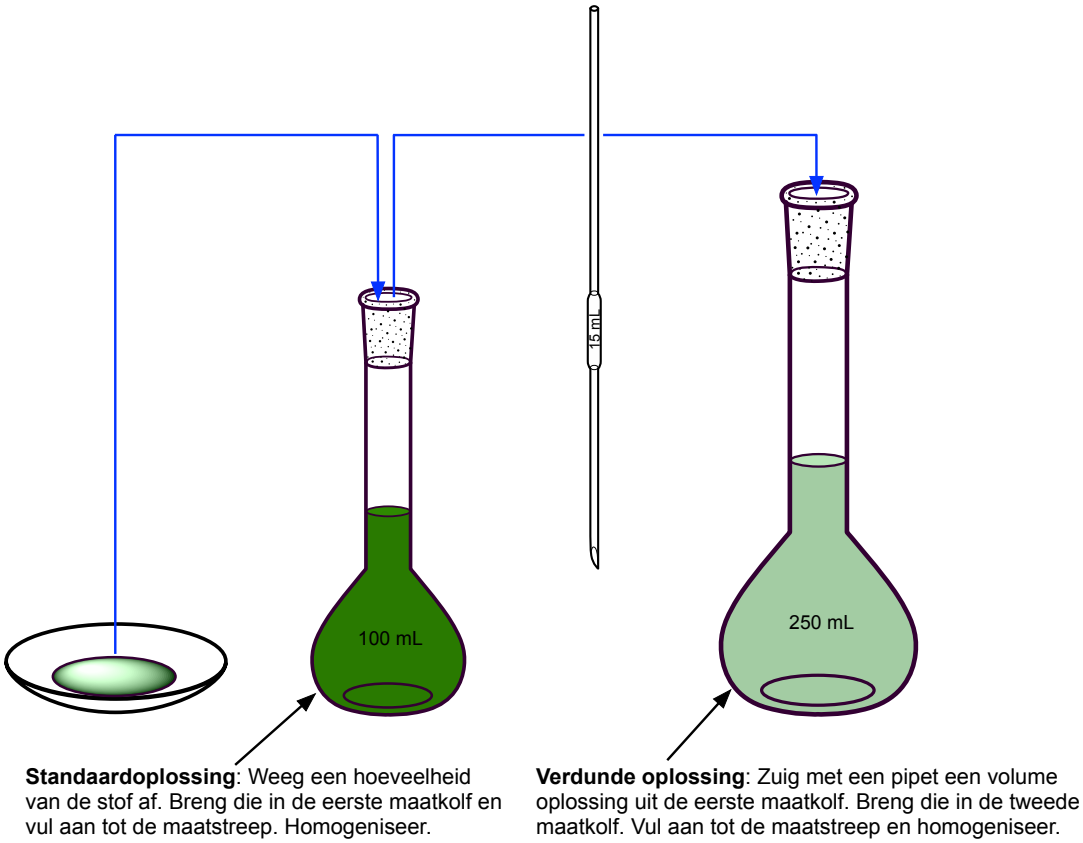
glucose is dan:

$$\gamma_{\text{glucose}} = \frac{m_{\text{glucose}}}{V_{\text{oplossing}}} = \frac{0{,}1756\ \text{g}}{0{,}350\ \text{L}} = 0{,}502\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

De massaconcentratie van een verdunde oplossing

Binnen de analytische chemie is het soms nodig om verdunde oplossingen te maken. Dat wordt niet gedaan door een klein beetje stof op te lossen in een groot volume water, maar door een meer geconcentreerde oplossing te verdunnen[10]. Daarbij worden maatkolven en pipetten gebruikt, omdat het volume daarvan heel nauwkeurig bekend is. De procedure is als volgt (zie Afbeelding 2-1):

- Weeg een bepaalde massa van de stof exact af op een balans. Los deze massa op in een maatkolf en vul deze aan tot de maatstreep. Homogeniseer de oplossing door de kolf te zwenken. Dit is de *standaardoplossing*.
- Pipetteer uit de standaardoplossing een bepaald volume in een tweede maatkolf. Vul deze maatkolf aan tot de streep. Homogeniseer. Dit is de verdunde oplossing, of *ijkoplossing* als ze gebruikt voor ten behoeve van een ijklijn.



Afbeelding 2-1 Het maken van een verdunde oplossing

De berekening van de massaconcentratie van een verdunde oplossing gaat als volgt:

- De massa die je hebt afgewogen is m(B). De maatkolf waar deze massa in wordt opgelost heeft een volume V_1. De massaconcentratie hierin - $\gamma(\text{B})_{\text{voor}}$ - is:

[10] Op die manier blijft de onnauwkeurigheid in de massaconcentratie klein.

$$\gamma(\mathrm{B})_{\mathrm{voor}} = \frac{m(\mathrm{B})}{V_1}$$

- De pipet heeft volume V_p. Daarmee breng je oplossing van de eerste naar de tweede maatkolf (met volume V_{mk}). De massa opgeloste stof in de pipet is $m(B)_p$:
  $m(B)_p = V_p \times \gamma(B)_{voor}$
  De massaconcentratie in de tweede maatkolf - $\gamma(B)_{na}$ - is gelijk aan:
  $$\gamma(\mathrm{B})_{\mathrm{na}} = \frac{m(\mathrm{B})_{\mathrm{p}}}{V_{\mathrm{mk}}} = \frac{V_{\mathrm{p}} \times \gamma(\mathrm{B})_{\mathrm{voor}}}{V_{\mathrm{mk}}}$$

Algemeen geformuleerd voor de massaconcentratie van een verdunde oplossing:

$$\boldsymbol{\gamma(\mathrm{B})_{\mathrm{na}} = \frac{V_{\mathrm{p}}}{V_{\mathrm{mk}}} \times \gamma(\mathrm{B})_{\mathrm{voor}}}$$

$\gamma(B)_{na}$: massaconcentratie van B ***na*** verdunnen ($g \cdot L^{-1}$)
V_p: volume pipet (mL)
V_{mk}: volume van maatkolf met verdunde oplossing (mL)
$\gamma(B)_{voor}$: massaconcentratie van B ***voor*** verdunnen ($g \cdot L^{-1}$)

Voorbeeld 6

Klaas lost 5,055 gram keukenzout op in een maatkolf van 100,0 mL. Uit deze maatkolf pipetteert hij 15,00 mL in een maatkolf van 250,0 mL (zie Afbeelding 2-1).
Bereken de massaconcentratie keukenzout in de kolf van 250,0 mL.

De massaconcentratie in de maatkolf van 100,0 mL - $\gamma(NaCl)_{voor}$ - is gelijk aan:

$$\gamma(\mathrm{NaCl})_{\mathrm{voor}} = \frac{m(\mathrm{NaCl})}{V_1} = \frac{5{,}055\ \mathrm{g}}{0{,}1000\ \mathrm{L}} = 50{,}55\ \mathrm{g} \cdot \mathrm{L}^{-1}$$

De massaconcentratie in de maatkolf van 250,0 mL - $\gamma(NaCl)_{na}$ - is gelijk aan:

$$\gamma(\mathrm{NaCl})_{\mathrm{na}} = \frac{V_{\mathrm{pipet}}}{V_{\mathrm{maatkolf}}} \times \gamma(\mathrm{NaCl})_{\mathrm{voor}}$$

$$\gamma(\mathrm{NaCl})_{\mathrm{na}} = \frac{15{,}00\ \mathrm{mL}}{250{,}0\ \mathrm{mL}} \times 50{,}55\ \mathrm{g} \cdot \mathrm{L}^{-1} = \mathbf{3{,}033\ g \cdot L^{-1}}$$

Opgave 4

Eveline gaat een verdunde oplossing van kaliumchloride maken. Eerst weegt ze een leeg horlogeglas; dat weegt 151,05 g. Dan brengt ze wat KCl op het horlogeglas en weegt horlogeglas en KCl samen; de massa is 163,55 g. Daarna brengt ze alle KCl in een maatkolf van 1000 mL. Deze vult ze aan tot de maatstreep en ze homogeniseert. Vervolgens pipetteert ze 25,00 mL van deze oplossing in een tweede maatkolf van 500,0 mL.

Bereken de massaconcentratie van de verdunde KCl-oplossing in $mg \cdot L^{-1}$.

De massafractie

Fracties[11] zijn grootheden die aangeven welk *deel* een stof inneemt in een mengsel. Voorlopig onderscheiden we de massafractie en de volumefractie.
De *massafractie* (w) van een stof B in een mengsel is de massa van de stof gedeeld door de massa van het totale mengsel:

[11] Fracties, zie Green Book blz. 47 e.v.

$$w_B = \frac{m_B}{m_{totaal}}$$ m_B: massa van B in g (etc.)

De massafractie kan op meerdere manieren worden uitgedrukt, nl. in:

- mg·kg^{-1}, µg·kg^{-1} e.d.;
- een getal tussen 0 en 1;
- %. De getalswaarde wordt 100 keer zo groot en wordt gevolgd door de aanduiding '%' (% betekent: ×10^{-2}).

Welke van de drie je gebruikt hangt af van het deelgebied binnen de scheikunde en, binnen het onderwijs, van de vraagstelling bij een opgave.

De volumefractie

De *volumefractie* (φ) van een stof B is het volume van de stof gedeeld door het volume van het totale mengsel:

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_{totaal}}$$ V_B: volume van B in L (etc.)

De volumefractie wordt uitgedrukt in:

- mL·m^{-3}, µL·L^{-1} e.d.;
- een getal tussen 0 en 1;
- %.

Bij het mengen van sommige vloeistoffen, is het eindvolume kleiner dan dat van de componenten samen. Men spreekt dan van *volumecontractie*. Zo leveren 52,0 mL ethanol ('alcohol') en 48,0 mL water bij mengen geen 100 mL mengsel maar slechts 96,3 mL verdunde alcohol. In de praktijk houdt men vaak geen rekening met deze volumecontractie.

Het is onjuist én overbodig om '%' te voorzien van aanduidingen als 'v' of 'm', 'm/v' en dergelijke. In veel teksten en leerboeken worden fractie-aanduidingen weergegeven als 'massapercentage' en 'volumepercentage', hetgeen niet in overeenstemming is met de richtlijnen[12] van de IUPAC.

De fractie in ppm en ppb

In sommige deelgebieden van de scheikunde, zoals de toxicologie en de milieuchemie, wordt de massa- en volumefractie[13] vaak uitgedrukt in ppm of ppb:

- De afkorting ppm betekent 'parts per million', een deel op miljoen delen.
- De afkorting ppb betekent 'parts per billion', een deel op miljard delen.

Het probleem hierbij is dat niet wordt aangegeven over *welke* fractie het gaat, massa- of volumefractie. Daarnaast is het Amerikaans-Engelse gebruik van het woord 'billion' voor miljard verwarrend. Daarom is het beter[14] om deze fractie-grootheden met een andere eenheid te omschrijven, bijvoorbeeld mg·kg^{-1} of mL·m^{-3}.
Deze aanduidingen zijn alleen zinvol bij kleine fracties.

---

[12] Green Book blz. 97
[13] In Nederlandse schoolboeken spreekt men van 'massa-ppm' en 'volume-ppm', wat onzin is.
[14] Green Book blz. 98

Voor waterige oplossingen wordt ppm ook gebruikt in plaats van mg·L^{-1}. Het is beter om dat niet te doen, omdat ppm een fractie-eenheid is en mg·L^{-1} een eenheid van de massaconcentratie (γ). Maar wanneer het gaat om *waterige* oplossingen met een *lage concentratie* opgeloste stoffen komt het wel op hetzelfde neer. Immers de dichtheid van dergelijke oplossingen is vrijwel gelijk aan 1,00 g·mL^{-1} (of 1,00 kg·L^{-1}).

Voorbeeld 7

- De massafractie lood in zeezout w(Pb) = 7·10^{-7} = 0,7 mg·kg^{-1} ('0,7 ppm').
- De volumefractie He, φ(He) = 2,6·10^{-6} = 2,6 µL·L^{-1} ('2,6 ppm').
- De massafractie kwik in zeewater w(Hg) = 2,9·10^{-11} = 29·10^{-12} = 29 ng·kg^{-1} ('0,029 ppb').

Voorbeeld 8

De lucht op een bepaald fabrieksterrein wordt geanalyseerd op zwaveldioxide. Hierbij blijkt 3,19 m^3 lucht 72,3 mL zwaveldioxide te bevatten.
Wat is de volumefractie SO_2 in die lucht?

$$\varphi(\mathrm{SO_2}) = \frac{72{,}3\ \mathrm{mL}}{3{,}19\ \mathrm{m^3}} = \mathbf{22{,}7\ mL \cdot m^{-3}}\ (= '22{,}7\ \mathrm{ppm}') = \mathbf{2{,}27 \cdot 10^{-5}}$$

Voorbeeld 9

Als we 50,0 gram suiker oplossen in 250 gram water is de massafractie suiker gelijk aan:

$$w_{\mathrm{suiker}} = \frac{m_{\mathrm{suiker}}}{m_{\mathrm{totaal}}} = \frac{50{,}0\ \mathrm{g}}{(250{,}0 + 50{,}0)\ \mathrm{g}} = \mathbf{0{,}167}\ (= 16{,}7\ \%) = \mathbf{167\ g \cdot kg^{-1}}$$

Voorbeeld 10

Zeewater bevat een beetje kwik-ionen. De massaconcentratie is gelijk aan 30·10^{-9} g·L^{-1}.
Bereken de massafractie kwik.
1 Liter zeewater weegt 1024 gram, want de dichtheid ervan is 1,024 kg·L^{-1}. De massafractie kwik is dan (met pg = picogram = 10^{-12} g):

$$w(\mathrm{Hg}) = \frac{30 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{g}}{1024\ \mathrm{g}} = \frac{30 \cdot 10^{-9} \cdot (10^{12}\ \mathrm{pg})}{1024\ \mathrm{g}} = \mathbf{29\ pg \cdot g^{-1}}$$

Voorbeeld 11

Zeewater (dichtheid 1,024 kg·L^{-1}) bevat 30,3 gram NaCl per liter. Wat is de massafractie NaCl in mg·g^{-1}?

De massa van 1 liter zeewater is: $m = \varrho \times V$ = 1024 g·L^{-1} × 1,000 L= 1024 g.

$$w(\mathrm{NaCl}) = \frac{m(\mathrm{NaCl})}{m_{\mathrm{zeewater}}} = \frac{30{,}3\ \mathrm{g}}{1024\ \mathrm{g}} = \frac{30300\ \mathrm{mg}}{1024\ \mathrm{g}} = \mathbf{29{,}6\ mg \cdot g^{-1}}$$

Opgave 5

Een zoutoplossing bevat 5,2 gram NaCl per 100 mL oplossing. De dichtheid van deze oplossing is 1,040 g·mL^{-1}.

a. Bereken de massaconcentratie zout in g·L^{-1}.

b. Bereken de massafractie zout (in %).

Opgave 6

We hebben 100 mL suikeroplossing met een massafractie suiker van 14 %. De dichtheid $\varrho_{oplossing}$ = 1,063 g·mL^{-1}. Hieraan voegen we 100 mL water toe.

Bereken de nieuwe massaconcentratie suiker in g·L^{-1}.

Opgave 7

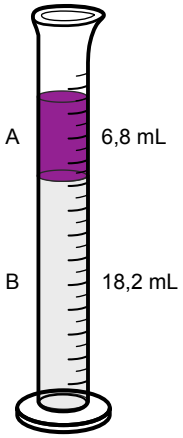
Een gasmengsel bestaat uit zuurstof (O_2) en methaan (CH_4). De volumefracties zijn 16 % en 84 %.

Bereken de dichtheid ϱ van het gasmengsel in g·L^{-1}. Gebruik BiNaS tabel 12.

Opgave 8

In sommige landen wordt benzine gemengd met alcohol. Dit mengsel noemt men gasahol. Om te bepalen hoeveel alcohol in gasahol zit, mengt men 10,0 mL kleurloze gasahol met 15,0 mL gedestilleerd water waarin een beetje jood (I_2) is opgelost. Jood lost slecht op in water en zeer goed in benzine (waar het een paarse kleur geeft). Alcohol lost veel beter op in water dan in benzine.

Na schudden ontstaat een paarse laag A en een kleurloze laag B (zie tekening). In laag B zitten slechts twee stoffen, die geen van beide in laag A voorkomen. Het volume van het jood is te verwaarlozen en er treedt geen volumecontractie op.



a. Uit welke stoffen bestaat laag A?

b. Bereken de volumefractie alcohol in de gasahol in %.

Grenswaarden en ADI

De grenswaarde

In veel bedrijven en laboratoria wordt met stoffen gewerkt die schadelijk kunnen zijn. Daarom zijn er grenzen gesteld aan de gehaltes van stoffen in de lucht op de werkplek.

Onder de *grenswaarde* (ook *MAC-waarde* genoemd) verstaan we de hoogste massaconcentratie van een stof in de lucht op de werkplek, die bij inademing gedurende de arbeidsperiode in het algemeen geen nadelige gevolgen heeft op de gezondheid van de werknemers en hun nageslacht. Men onderscheidt onder andere:

- Grenswaarde TGG 8 uur (tijdgewogen gemiddelde over 8 uur): deze laat een kortdurende overschrijding van de norm toe, mits deze gedurende de rest van de werkdag gecompenseerd wordt.
- Grenswaarde TGG 15 min. Deze waarde mag zich gedurende 15 minuten voordoen, mits dat in de rest van de werktijd gecompenseerd wordt.

Grenswaarden worden weergegeven met verschillende eenheden: voor gassen en dampen ppm (volumefractie in mL·m^{-3}) of mg·m^{-3} (massaconcentratie). Voor vaste stoffen ('fijn stof') wordt ze opgegeven in mg·m^{-3}. Wij gebruiken alleen mg·m^{-3}, net als in BiNaS tabel 97A.

De ADI

Ook gelden er wettelijke regels voor gehaltes van stoffen in de voeding. Stoffen die niet van nature in voeding voorkomen maar worden toegevoegd om de houdbaarheid of de kwaliteit te verbeteren, hebben een *Aanvaardbare Dagelijkse Inname* (ADI). Het gaat bijvoorbeeld om E-nummers, diergeneesmiddelen en bestrijdingsmiddelen. De ADI is de hoeveelheid van een stof die je levenslang elke dag binnen mag krijgen zonder dat dit slecht is voor je gezondheid. Ze wordt uitgedrukt in mg (of μg) per kg lichaamsgewicht per dag. Een aantal waarden staat vermeld in BiNaS tabel 95.

Opgave 9

In een werkruimte van 10 meter lang, 5 meter breed en 3 meter hoog wordt met formaldehyde (methanal) gewerkt. Er verdampt 0,01 gram formaldehyde per uur. Er is geen ventilatie.

Ga met behulp van een berekening na of de grenswaarden worden overschreden.

Opgave 10

Zwavelwaterstof (of diwaterstofsulfide) is een kleurloos gas met de geur van rotte eieren. De geurdrempel (massaconcentratie waarbij je het gas nèt kunt ruiken) is 0,18 $mg \cdot m^{-3}$. In een bepaalde literatuurbron wordt een grenswaarde genoemd van 1,6 ppm.

a Ga met behulp van een berekening na of die grenswaarde overeenkomt met de gegevens van BiNaS. Hiervoor heb je het molaire volume nodig, zie blz. 48.

Luc komt een klaslokaal binnen waar hij net een vage geur van rotte eieren ruikt. Practicum in de derde klas!

b Leg uit of dat lokaal veilig is om in te werken.

Opgave 11

Aspartaam is een zoetstof die als vervanger van suiker dient. Dat is nodig want grote hoeveelheden suiker hebben een desastreus effect op de gezondheid. Aspartaam heeft E-nummer E951. Dat betekent dat de stof door de Europese autoriteit voor voedselveiligheid (EFSA) gecontroleerd is en *dat het gebruik veilig is*. Pas als zeker is dat een stof niet schadelijk is voor de gezondheid en je er niet te veel van binnen kunt krijgen, krijgt een stof een E-nummer. Aspartaam is (ongeveer) 200 keer zo zoet als suiker; dat wil zeggen dat 1 gram aspartaam even sterk zoet als 200 gram suiker.
Coca Cola zero bevat geen suiker maar wel zoetstoffen. Ga ervan uit dat er alleen aspartaam in zit. Een glas 'normale' Cola van 250 mL bevat 27 gram suiker.
Jaap is een gezonde man van 88 kg. Zijn zoon Marcel van 10 weegt 36 kg. Beiden drinken graag een paar glazen Coca Cola Zero, elk een liter per dag.

a Bereken met bovenstaande gegevens de massaconcentratie aspartaam in Coca Cola Zero in $mg \cdot L^{-1}$. (Die staat niet vermeld op de website van de fabrikant.)

b Ga met behulp van een berekening na of Jaap en zijn zoon niet te veel aspartaam binnenkrijgen.

De massaverhouding bij chemische reacties

Vereiste voorkennis

- Weten wat een chemische reactie is en het reactieschema kunnen opstellen.
- Proust: 'stoffen reageren in een constante massaverhouding'; overmaat, ondermaat, stoichiometrie.
- Docent: de deeltjestheorie en scheikundige formules (nog) niet nodig. Deze rekenmethode kan in een vroeg stadium van het scheikunde-onderwijs geoefend worden.

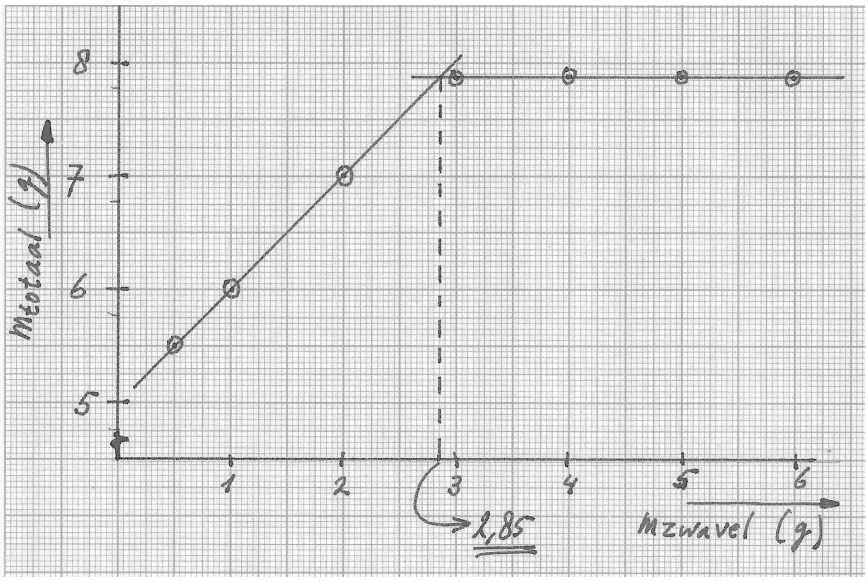
We bespreken eerst een voorbeeld waarin experimenteel wordt nagegaan in welke massaverhouding twee stoffen reageren. Daarna wordt besproken hoe je met de massaverhouding bij een reactie kunt rekenen.

Experimentele bepaling van de massaverhouding bij een reactie

We laten ijzer met zwavel reageren tot ijzersulfide. We voeren deze reactie een aantal keren uit, telkens met dezelfde massa ijzer en een toenemende massa zwavel (zie Tabel 2-1). De stoffen worden goed gemengd in reageerbuizen en flink verhit, waardoor de reactie op gang komt. Na afloop van de reactie verdrijven we een eventuele overmaat zwavel door flink te verhitten. Na afkoelen wegen we de inhoud van de buis en wegen deze. Dit is m_{totaal}.

Tabel 2-1 Bepalen massaverhouding bij reactie

m_{ijzer}/g	m_{zwavel}/g	m_{totaal}/g	toelichting
5,00	0,50	5,50	*overmaat ijzer;* in buis na afloop: ijzersulfide + restant ijzer dus een toenemende totale massa
5,00	1,00	6,00	
5,00	2,00	7,00	
5,00	3,00	7,87	*overmaat zwavel;* in buis na afloop: ijzersulfide de overmaat zwavel verdwijnt; dus een constante totale massa
5,00	4,00	7,87	
5,00	5,00	7,87	
5,00	6,00	7,87	



Afbeelding 2-2 Grafiek van m_{totaal} tegen m_{zwavel}

In het begin is er een overmaat ijzer, zodat er na afloop ijzersulfide en een restant ijzer overblijft. Hierdoor stijgt m_{totaal}. Bij grotere hoeveelheden zwavel is er een overmaat zwavel. Die wordt na de reactie uit de buis verdreven door flink te verhitten. Er blijft dan alleen ijzersulfide over, die in verschillende buizen dezelfde massa heeft.

Voor de bepaling van de massaverhouding zetten we m_{totaal} *grafisch* uit tegen m_{zwavel} (Afbeelding 2-2) en we trekken twee rechte lijnen door de

meetpunten. Deze snijden elkaar bij m_{zwavel} = 2,85 g. Dat betekent dat 5,00 gram ijzer reageert met 2,85 gram zwavel.

Met *lineaire regressie*[15] gaat het sneller: voer de eerste drie combinaties van m_{zwavel} en m_{totaal} in; voer dan de waarde 7,87 in (of het gemiddelde van de gevonden waarden bij overmaat zwavel) en roep de bijbehorende *x*-waarde op (= 2,87). Lineaire regressie werkt veel sneller (je hoeft geen grafiek te tekenen) en geeft betrouwbaarder resultaten.

Rekenen met een gegeven massaverhouding bij een reactie

Meestal is het bepalen van de massaverhouding waarin stoffen reageren veel lastiger uit te voeren dan in bovenstaand voorbeeld, maar voor de meeste reacties is het wel mogelijk. We laten nu zien hoe met deze massaverhouding gerekend kan worden.
In het voorbeeld hierboven reageert 5,00 g ijzer met 2,87 g zwavel tot 7,87 g ijzersulfide. Er zijn dan *stoichiometrische* hoeveelheden bijeen gevoegd (geen enkele stof is in overmaat). Als we een tien keer zo grote massa ijzer gebruiken, zal er ook een tien keer zo grote massa zwavel mee kunnen reageren. De massa*verhouding* is immers dezelfde. Dit noteren we als een groothedenvergelijking (massa's in gram):

$$\frac{m_{\text{ijzer}}}{5{,}00\ \text{g}} = \frac{m_{\text{zwavel}}}{2{,}87\ \text{g}} = \frac{m_{\text{ijzersulfide}}}{7{,}87\ \text{g}}$$

De drie quotiënten in deze vergelijking hebben dezelfde waarde (mits de reactanten in stoichiometrische hoeveelheden zijn gemengd). Voor elke reactie kan zo'n vergelijking worden opgesteld. In het algemeen geldt bij een reactie*schema*:

$$A + B \longrightarrow C + D \qquad \text{(A, B, C, D: stof}\textit{namen}\text{)}$$

De stoichiometrische massa's zijn: a, b, c en d gram. De bijbehorende groothedenvergelijking is (*smv-vergelijking*[16]):

$$\boxed{\frac{\boldsymbol{m_A}}{\mathbf{a\ g}} = \frac{\boldsymbol{m_B}}{\mathbf{b\ g}} = \frac{\boldsymbol{m_C}}{\mathbf{c\ g}} = \frac{\boldsymbol{m_D}}{\mathbf{d\ g}}}$$

m_A: massa van A in g (etc.)
Stoffen A en B in stoichiometrische hoeveelheden

Reacties met overmaat van een van de stoffen, bespreken we in Voorbeeld 13.

Voorbeeld 12

Uit experimenten blijkt dat 4,000 gram magnesium reageert met precies 5,275 gram zwavel tot magnesiumsulfide. We laten 23,7 gram magnesium met voldoende zwavel reageren.

a. Noteer reactieschema en smv-vergelijking voor deze reactie.
b. Bereken de massa zwavel (m_{zwavel}) die met 23,7 g magnesium reageert.
c. Bereken de massa van het ontstane magnesiumsulfide (in g).

a. Het reactieschema is:
magnesium + zwavel ⟶ magnesiumsulfide
De massa magnesiumsulfide die ontstaat is:
$m_{magn.sulf.}$ = 4,000 g + 5,275 g = 9,275 g

---

[15] Voor uitleg zie de Bijlage op blz. 165. Zoek uit hoe lineaire regressie werkt op je eigen calculator.
[16] smv = **s**toichiometrische **m**assa**v**erhouding. Als je de stoichiometrische massa's van de stoffen deelt door de kleinste massa, zal de vergelijking een *unieke* vorm krijgen. Dat is alleen iets meer rekenwerk.

De smv-vergelijking is:

$$\frac{\boldsymbol{m}_{\mathbf{magnesium}}}{\mathbf{4,000\ g}} = \frac{\boldsymbol{m}_{\mathbf{zwavel}}}{\mathbf{5,275\ g}} = \frac{\boldsymbol{m}_{\mathbf{magn.sulf.}}}{\mathbf{9,275\ g}}$$

b. De massa van het zwavel berekenen we als volgt:

$$\frac{m_{\text{magnesium}}}{4{,}000\ \text{g}} = \frac{m_{\text{zwavel}}}{5{,}275\ \text{g}} \quad \text{dus: } \boldsymbol{m}_{\mathbf{zwavel}} = \frac{23{,}7\ \text{g}}{4{,}000\ \text{g}} \times 5{,}275\ \text{g} = \mathbf{31,3\ g}$$

c. De massa van het ontstane magnesiumsulfide wordt dan:

$$\frac{m_{\text{magnesium}}}{4{,}000} = \frac{m_{\text{magn.sulf.}}}{9{,}275} \qquad \text{Dan volgt:}$$

$$\boldsymbol{m}_{\mathbf{magn.sulf.}} = \frac{23{,}7\ \text{g}}{4{,}000\ \text{g}} \times 9{,}275\ \text{g} = 54{,}95\ \text{g} = \mathbf{55,0\ g}$$

(Je kunt de laatste uitkomst ook verkrijgen door de massa van het magnesium en het zwavel dat ermee reageert op te tellen.)

Controle: de gevonden massa van magnesiumsulfide (55,0 g) is gelijk aan de som van de massa's van magnesium (23,7 g) en zwavel (31,3 g).

Massaverhoudingen bij niet-stoichiometrische hoeveelheden

Tot nu toe zijn we uitgegaan van reacties waarbij er geen over- of ondermaat is van een van de stoffen. In de praktijk is dat zelden het geval: er is overmaat voor de ene en ondermaat voor de andere stof. Dat kun je niet meteen zien aan de gegeven massa's, maar moet door berekening nagegaan worden. We lichten dat toe met een voorbeeld.

Voorbeeld 13

We mengen 105 gram ijzerpoeder met 65,0 gram zwavel en verhitten krachtig, zodat de reactie goed verloopt.

Bereken de massa van de stoffen die er na afloop over zijn (in g). Gebruik de stoichiometrische massaverhouding zoals hiervoor gegeven.

Omdat we niet weten of ijzer en zwavel in stoichiometrische hoeveelheden zijn gemengd, moeten we eerst nagaan welke van de twee in *ondermaat* aanwezig is. Die stof reageert geheel op en bepaalt ook de hoeveelheid die er van de andere stof reageert.
We doen dat door de *gegeven* massa's in te vullen in de smv-vergelijking. Als de stoffen in stoichiometrische hoeveelheid aanwezig zijn, zijn de quotiënten van de smv-vergelijking aan elkaar gelijk. Zijn ze ongelijk, dan is de stof met het laagste smv-quotiënt in ondermaat aanwezig.

- De smv-vergelijking voor deze reactie is:
  $$\frac{m_{\text{ijzer}}}{5{,}00\ \text{g}} = \frac{m_{\text{zwavel}}}{2{,}87\ \text{g}} = \frac{m_{\text{ijzersulf.}}}{7{,}87\ \text{g}}$$
- Voor ijzer berekenen we een stoichiometrische massaverhouding:
  $$\frac{m_{\text{ijzer}}}{5{,}00\ \text{g}} = \frac{105\ \text{g}}{5{,}00\ \text{g}} = 21{,}00$$
  Voor zwavel:
  $$\frac{m_{\text{zwavel}}}{2{,}87\ \text{g}} = \frac{65{,}0\ \text{g}}{2{,}87\ \text{g}} = 22{,}65$$
  Dus ijzer is in ondermaat aanwezig (en reageert op). Na de reactie zal er ijzersulfide en

een beetje zwavel overblijven.

- Bereken de massa zwavel die met 105 g ijzer reageert:

$$m_{\text{zwavel}} = \frac{m_{\text{ijzer}}}{5{,}00\ \text{g}} \times 2{,}87\ \text{g} = \frac{105{,}0\ \text{g}}{5{,}00\ \text{g}} \times 2{,}87\ \text{g} = 60{,}3\ \text{g}$$

- Bereken de massa zwavel die overblijft:

  $\boldsymbol{m_{\text{zwavel, over}}}$ **=** 65,0 g – 60,3 g = **4,7 g**

- Bereken de massa van het gevormde ijzersulfide:

$$\boldsymbol{m_{\text{ijzersulfide}}} = \frac{m_{\text{ijzer}}}{5{,}00\ \text{g}} \times 7{,}87\ \text{g} = \frac{105{,}0\ \text{g}}{5{,}00\ \text{g}} \times 7{,}87\ \text{g} = \mathbf{165{,}3\ g}$$

Controle: de massa van ijzer en zwavel voor de reactie is gelijk aan 170,0 g. De massa van het resterende zwavel en het ijzersulfide is gelijk aan 170,0 g. Dus de berekening klopt.

Bovenstaande berekeningen kunnen, na enige oefening, korter opgeschreven worden (bijvoorbeeld zonder begeleidende tekst), als je elke stap van de berekening maar noteert.

Opgave 12

Een massa van 10,00 gram magnesium kan reageren met exact 6,58 gram zuurstof. Er ontstaat magnesiumoxide, een grijswitte vaste stof.

a. Noteer het reactieschema en geef de smv-vergelijking.

We laten 6,78 gram magnesium reageren met voldoende zuurstof tot magnesiumoxide.

b. Bereken de massa magnesiumoxide die er ontstaat (in g).

Opgave 13

Een massa van 15,00 gram aluminium kan met een stoichiometrische hoeveelheid van 133,3 gram broom reageren tot aluminiumbromide. We mengen 35,0 gram aluminium met 325,0 gram broom en brengen de reactie op gang.

a. Geef het reactieschema.

b. Noteer de smv-vergelijking voor deze reactie.

c. Bereken de massa van de stoffen die er na de reactie overblijven (in g).

Opgave 14

Het is mogelijk om vloeibaar ijzer te maken door fijngemalen ijzeroxide en aluminiumpoeder te mengen en dat mengsel te ontsteken. Bij deze reactie komt veel warmte vrij en er ontstaat vloeibaar ijzer. Daarom heet ze de *thermietreactie* (Grieks: θερμοσ = warmte). Het reactieschema is:

ijzeroxide + aluminium ⟶ aluminiumoxide + ijzer

Een massa van 29,60 gram ijzeroxide kan met exact 10,00 gram aluminium reageren, waarbij o.a. 18,90 gram aluminiumoxide ontstaat.
We mengen 100 gram ijzeroxide met 40,0 gram aluminium en laten de reactie verlopen.

Bereken de massa van alle stoffen die na de reactie overblijven (in g).

3 Systematische ProbleemAanpak

De achtergrond van sommige in dit hoofdstuk vermelde berekeningen wordt in andere hoofdstukken besproken. Dit hoofdstuk kan los van de andere hoofdstukken gelezen worden.

Waarom SPA?

Veel leerlingen hebben moeite met het oplossen van gecompliceerde opgaven. Dit zijn opgaven waarvan je niet (snel) ziet hoe je de oplossing kunt vinden. De meest gemaakte fout is dat je begint te rekenen of een antwoord te formuleren zonder dat je goed begrijpt hoe het probleem precies in elkaar zit. Omdat je het niet overziet, vergeet je de helft of verzand je misschien wel helemaal in onzin.
Een goede methode om effectief om te gaan met gecompliceerde opgaven is *SPA: Systematische ProbleemAanpak*. Hier wordt een iets ingekorte versie van de oorspronkelijke methode gepresenteerd.

In eerste instantie denken veel leerlingen: ‘Moet dat nou echt? Ik heb al moeite genoeg om die opgave te maken. Ik heb echt geen tijd voor zo'n methode’.
Dat is niet terecht. Als je de volgende tekst doorleest zal je zien dat daarin zaken beschreven staan die je tóch al moet doen. Je past ze alleen systematischer toe. SPA is géén absolute garantie dat alles goed gaat, maar het verhoogt wel je kans op succes.

De drie fasen van SPA

Fase 1 - Analyse

- Lees de opgave goed;
- Maak een schets bij de opgave. Hierbij probeer je het probleem stap-voor-stap te doorzien door er een schematische tekening van te maken ('*visualiseren*').
  Je schets moet bij het probleem passen:
  - Bij een chemische analyse met meerdere bewerkingsstappen is een processchema geschikt. Hierin teken je de verschillende stappen die je in het experiment doorloopt (zie Voorbeeld 15).
  - Bij een natuurkundeprobleem met meerdere krachten op een voorwerp teken je het voorwerp met de krachten die er op werken.
  - Bij een opgave over eigenschappen van stoffen kun je de molecuulformules te-

kenen en dat aanvullen met gegevens (zie Voorbeeld 16).
  - Teken niet te klein; aan gekriebel heb je niets.
  - Noteer in je schets alleen de gegevens die je nodig hebt. Zaken die voor de uitwerking niet van belang zijn laat je weg (bijvoorbeeld het volume van de erlenmeyer bij een titratie). Zet in deze schets een vraagteken bij wat je moet berekenen.
- Noteer wat er gevraagd wordt (met de eenheid) en schat (indien mogelijk) de orde van grootte en het teken.
- Ga na of je nu begrijpt hoe je de opgave moet oplossen.

Fase 2 - Uitwerking

- Werk de opgave nu helemaal uit aan de hand van je schets.

Fase 3 - Controle

- Ga na of de vraag goed beantwoord is.
- Controleer orde van grootte, teken, eenheid en aantal significante cijfers (indien van toepassing).

We bespreken nu een paar voorbeelden van een SPA.

Voorbeeld 14

Om een flesje babymelk aan te maken, heeft men water nodig van 35 °C. Meestal wordt de babymelk opgewarmd in een flessenwarmer of in de magnetron. Maar water kan ook op 35 °C gebracht worden door ijsblokjes toe te voegen aan water uit een waterkoker. De ijsblokjes hebben een temperatuur van –12°C.

Hoeveel kg ijsblokjes moet men bij 0,150 kg kokend water gooien om water van 35 °C te krijgen? Gebruik BiNaS tabel 10 en 11.

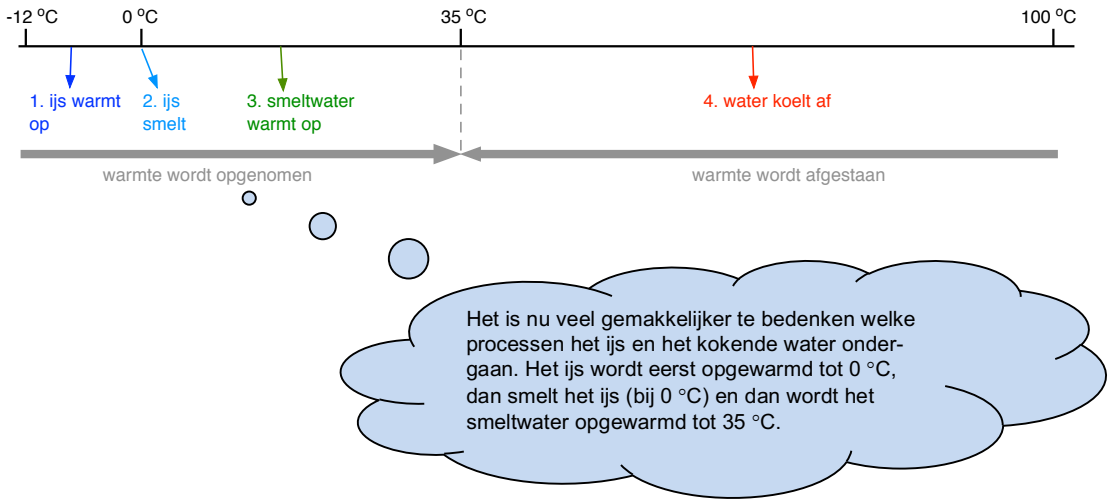
Fase 1 - Analyse

- Goed doorgelezen?
- Het gaat hier over opname en afgifte van warmte, dus $Q_{opgenomen} = Q_{afgestaan}$.

  Ga na *wat* er warmte opneemt en *wat* er warmte afstaat. En hoeveel stadia horen bij elk?

  Op welke manier kun je het probleem visualiseren? In dit geval is een temperatuur-as handig. Hierin geef je kort een aantal gegevens aan, zie Afbeelding 3-1.
- Gevraagd: bereken de massa van het benodigde ijs. Schatten is lastig; toch een poging. De smeltwarmte van ijs is veel groter dan die van water en er zit nog een traject voor en na. Dus er zal niet heel veel ijs nodig zijn, zeer waarschijnlijk minder dan de massa van het kokende water, dus minder dan 150 gram.
- Vul voor Q_{op} in: (door ijs opgenomen warmte van –12 °C tot 0 °C) **+** (opgenomen warmte om ijs te smelten bij 0 °C) **+** (opgenomen warmte smeltwater van 0 tot 35 °C).

  Vul voor Q_{af} in: (afgestane warmte van water van 100 naar 35 °C).



Afbeelding 3-1 Visualiseren bij ijsblokje in hete melk

Fase 2 - Uitwerking

- We noteren de vergelijking en vullen die verder in[17]:

$$Q_{\text{opgenomen}} = Q_{\text{afgestaan}}$$

$$Q_{\text{ijs opwarmen}} + Q_{\text{smelten}} + Q_{\text{smeltwater opwarmen}} = Q_{\text{water afkoelen}}$$

$$m_{\text{ijs}} \cdot c_{\text{ijs}} \cdot \Delta\theta_{\text{ijs}} + m_{\text{ijs}} \cdot L_{\text{water}} + m_{\text{ijs}} \cdot c_{\text{water}} \cdot \Delta\theta_1 = m_{\text{water}} \cdot c_{\text{water}} \cdot \Delta\theta_2$$

$$m_{\text{ijs}} \cdot \{2{,}2 \cdot 10^3 \text{ J/(kg·°C)} \times 12 \text{ °C} + 3{,}34 \cdot 10^5 \text{ J/kg} + 4{,}18 \cdot 10^3 \text{ J/(kg·°C)} \times 35 \text{ °C}\}$$

$$= 0{,}150 \text{ kg} \times 4{,}18 \cdot 10^3 \text{ J/(kg·°C)} \times 65 \text{ °C}$$

$$m_{\text{ijs}} \times 506700 \text{ J·kg}^{-1} = 40755 \text{ J}$$

$$\boldsymbol{m_{\text{ijs}}} = \frac{40755 \text{ J}}{506700 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}} = 0{,}08043 \text{ kg} = \mathbf{80{,}4\ g}$$

Fase 3 - Controle

- De vraag lijkt goed beantwoord te zijn. °C
- De grootteorde komt overeen met de schatting. Grootheid en eenheid zijn juist weergegeven. Aantal significante cijfers klopt.

Voorbeeld 15

Een voorbeeld uit de analytische chemie:
Paul gaat de concentratie H_2SO_4 bepalen van geconcentreerd zwavelzuur. Hij pipetteert 5,00 mL ervan in een maatkolf van 1,000 L en vult deze aan. Hieruit pipetteert hij 10,00 mL in een erlenmeyer van 350 mL en voegt wat water en drie druppels indicator toe. Daarna titreert hij met 0,1012 mol·L^{-1} NaOH-oplossing, waarvan hij 18,12 mL nodig heeft voor het eindpunt.

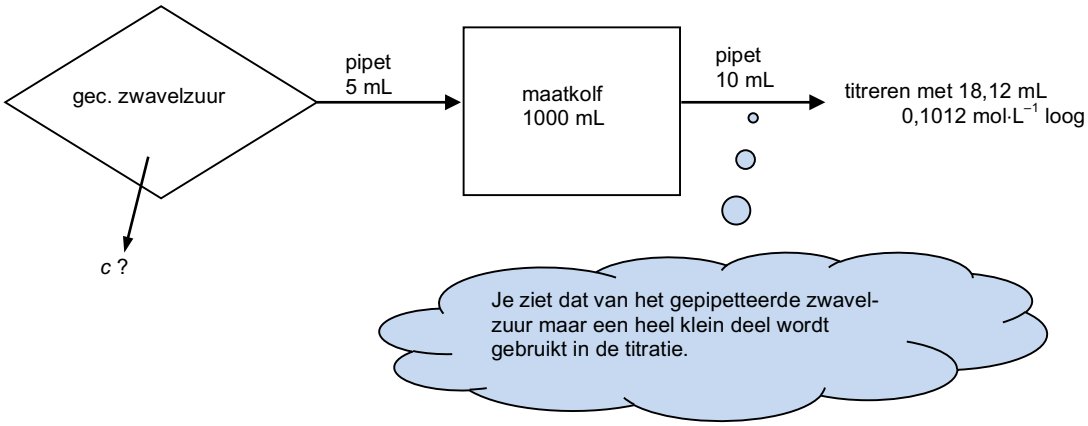
Bereken $c(H_2SO_4)$ van de geconcentreerde zwavelzuur-oplossing in mol·L^{-1}.

Fase 1 - Analyse

- Doen!
- Het visualiseren kan hier gebeuren door schematisch de stappen in de bewerkingen te

[17] θ is het symbool voor Celsius temperatuur. Zie ook voetnoot 30.

tekenen. Zie Afbeelding 3-2.



Afbeelding 3-2 Visualisering bij bepaling $c(H_2SO_4)$

Daarnaast is het belangrijk om de reactievergelijking[18] te noteren die bij de titratie plaatsvindt. Die bepaalt immers de hoeveelheidverhouding waarin reactanten reageren:

$$H_2SO_4(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$

- Gevraagd: $c(H_2SO_4)$ in mol·L^{-1}. Schatten is lastig, waarschijnlijk zit de concentratie ergens boven de 10 mol·L^{-1}, maar niet al te veel, want dat is niet mogelijk. In BiNaS staat een waarde van ca. 18 mol·L^{-1}. Die kun je gebruiken als schatting.
- Je rekent vanuit de titratiegegevens naar de oorspronkelijke oplossing, dus van rechts naar links in je schets. Bereken eerst n(NaOH) uit titratiegegevens (= $V \cdot c$), dan $n(H_2SO_4) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{NaOH})$. Die zit in 10 mL verdunde zwavelzuur, dus in de hele liter zit 100 keer zoveel. Die hoeveelheid zit ook in 5 mL geconcentreerd zwavelzuur. Deel dan de gevonden $n(H_2SO_4)$ door het volume (= 5 mL) en je hebt de gevraagde concentratie.

<u>Fase 3 - Uitwerking</u>

- In het eindpunt van de titratie geldt:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{NaOH})}{2}$$

Invullen van gegevens levert op:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})}{2} = \frac{0{,}1012\ \text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1} \times 18{,}12\ \text{mL}}{2} = 0{,}91687\ \text{mmol}$$

- In de maatkolf van 1000 mL zit dus:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{mk}} = 0{,}91687\ \text{mmol} \times \frac{1000\ \text{mL}}{10\ \text{mL}} = 91{,}687\ \text{mmol}$$

- Die hoeveelheid is afkomstig uit 5,00 mL geconcentreerd zwavelzuur. De concentratie hierin is dus:

$$\boldsymbol{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{91{,}687\ \text{mmol}}{5{,}00\ \text{mL}} = 18{,}337\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = \mathbf{18{,}3\ mol \cdot L^{-1}}$$

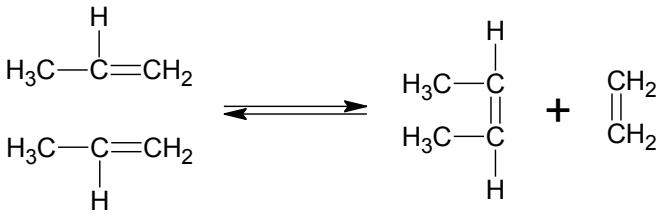
[18] Die hoeft hier niet in ionen genoteerd te worden. Ze wordt alleen gebruikt voor het bepalen van de hoeveelheidverhouding.

Fase 4 - Controle

- De vraag is helemaal beantwoord.
- De grootteorde en de eenheid zijn juist en het aantal significante cijfers komt overeen met dat van de 5,00 mL pipet, namelijk 3.

Voorbeeld 16

Propeen wordt onder invloed van een katalysator omgezet in 2-buteen en etheen. Deze reactie is omkeerbaar:



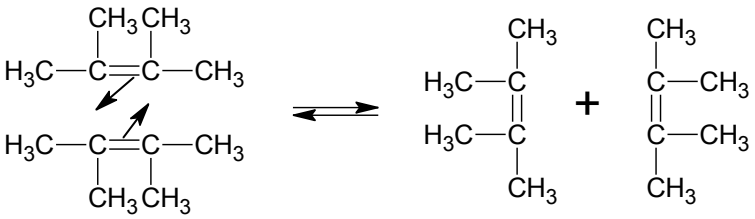
Een dergelijk omkeerbaar proces waarbij twee dubbele bindingen worden verbroken en twee nieuwe dubbele bindingen worden gevormd, noemt met *metathese*.
In tegenstelling tot wat bij de metathese van propeen gebeurt, ontstaan bij metathese van 2,3-dimethyl-2-buteen geen andere stoffen.
Leg dit uit. (*uit eindexamen VWO 1984-II*)

Fase 1 - Analyse

- Doen...
- Schets de moleculen propeen en teken hoe de bindingen verlegd worden. Eigenlijk worden dubbele bindingen in één molecuul verbroken en tussen twee moleculen gevormd.

- Je moet nu laten zien dat de metathese van 2,3-dimethyl-2-buteen weer 2,3-dimethyl-2-buteen oplevert.
- Een schatting is hier niet mogelijk.
- Teken de structuurformule van twee moleculen 2,3-dimethyl-2-buteen en ga na wat er gebeurt bij metathese.

Fase 2 - Uitwerking

- 

  Door de manier waarop de methylgroepen ten opzichte van de dubbele bindingen zitten, ontstaat (toevallig) dezelfde structuurformule.

Fase 3 - Controle

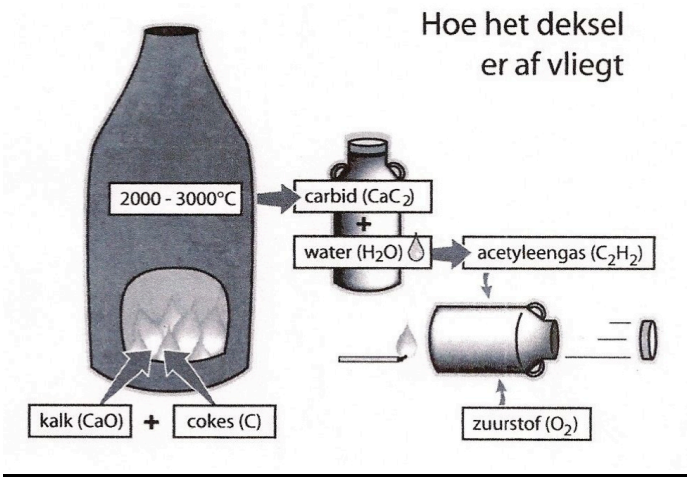
- Meer uitgelegd door de tekening dan door woorden. Dat is prima!
- Significante cijfers, grootte, teken en eenheid zijn hier niet aan de orde.

Opgave 15

Deze opgave is afkomstig uit het HAVO eindexamen scheikunde 2010 (aangepast).

Calciumcarbide, ook wel carbid genoemd, wordt op het platteland gebruikt bij het zogenoemde melkbusschieten rond oud en nieuw. In een regionale krant is daarover een artikel verschenen. Bij dit artikel is ook een afbeelding opgenomen die de inhoud van het artikel schematisch weergeeft. Afbeelding en artikel zijn hieronder weergegeven.

krantenartikel (naar: Leeuwarder Courant):



Een stukje lava met grote explosieve kracht

Een groezelig brokje carbid gaat in een melkbus. Scheutje water er bij, vlammetje: boem! Doffe dreunen doen het Friese platteland beven. Carbid wordt een steeds populairder alternatief voor vuurwerk. Maar wat is het eigenlijk voor goedje?

Carbid wordt geproduceerd in Oost-Europa. In enorme elektrische ovens worden calciumoxide en koolstof vermengd en verhit tot 2000 - 3000 °C. Daarbij versmelten de stoffen tot een soort lava: carbid. Dat ziet er uit als een klompje steen. Door water toe te voegen aan carbid komt er - met een licht gesis - een chemische reactie op gang:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Er ontstaan twee stoffen: een brandbaar gas (acetyleen) en een wit poeder ('gebluste kalk'). Bij verbranding reageert het gas uiterst heftig met de zuurstof in de melkbus. Het gasmengsel zet uit en met een daverende knal wordt het deksel weggeschoten.

De kunst van het carbidschieten zit 'm in het maken van een ideaal gasmengsel uitgaande van carbid en water. Theoretisch geeft een verhouding van 50 procent acetyleen en 50 procent zuurstof de hardste knal.

Wietse en Tjitske hebben het artikel gelezen en gaan een middagje carbidschieten. Voordat ze beginnen, berekenen ze hoeveel carbid minstens nodig is voor de 'hardste knal'. Zij gebruiken een melkbus met een inhoud van 30 dm^3 en nemen het volgende aan:

- lucht bevat een volumefractie zuurstof van 21 %;
- 1,0 mol zuurstof heeft een volume van 23 dm^3;
- er ontsnappen geen gassen uit de melkbus voordat het deksel wordt weggeschoten;
- Reactie bij de explosie: $C_2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow C(s) + CO(g) + H_2O(g)$

Gebruik een SPA en bereken de massa carbid (in g) die je in de melkbus moet doen voor de hardste knal.

Opgave 16

Het element Zn komt, als delfstof, voornamelijk voor in de vorm van ZnS. De productie van Zn uit ZnS verloopt in vier stappen:

1. ZnS reageert met zuurstof tot ZnO en één ander oxide.
2. ZnO reageert met verdund zwavelzuur tot een oplossing van zinksulfaat.
3. De ontstane zinksulfaatoplossing wordt met behulp van verschillende methodes gezuiverd tot een oplossing met een massaconcentratie $\gamma(ZnSO_4)$ van 370,4 $g \cdot L^{-1}$.
4. 350 Liter van deze gezuiverde oplossing wordt vervolgens geëlektrolyseerd, waarbij aan één van de elektroden zink wordt gevormd. Het zink verdwijnt op deze manier voor 99,0 % uit de oplossing.

a. Geef de vergelijking van de reactie die optreedt bij stap 1.

b. Leg uit of de pH van het verdunde zwavelzuur hoger wordt, lager wordt of gelijk blijft wanneer het met ZnO reageert.

c. Werk de volgende vraag uit met behulp van een SPA:
Bereken de massa zink die ontstaat op de elektrode (in kg).

4 Deeltjes en chemische hoeveelheid

Vereiste voorkennis

- Stoffen zijn opgebouwd uit deeltjes: moleculen, atomen en ionen.
- Elementen hebben meerdere isotopen; die verschillen in aantallen neutronen in de atoomkern.
- Je begrijpt de termen atoomnummer en massagetal en kent hun notatie bij een elementsymbool.
- Je kunt van een scheikundige reactie een kloppende reactievergelijking opstellen.

De atoommassa

Stoffen zijn opgebouwd uit deeltjes. Dat kunnen moleculen zijn die uit meerdere atomen bestaan. Voorbeelden hiervan zijn: water, alcohol, vetten etc. Maar het kunnen ook eenatomige moleculen zijn, zoals bij heliumgas, of ionen zoals bij natriumchloride en andere zouten.
Al deze deeltjes hebben een heel kleine massa. Zo is de massa van één waterstofatoom $1{,}6738 \cdot 10^{-24}$ gram en van een zuurstofatoom $2{,}6568 \cdot 10^{-23}$ gram. Die getallen zijn niet handig in het gebruik. Om het werken met dergelijke kleine massa's overzichtelijk te houden gebruikt men de *atoommassa*[19] (m_a) uitgedrukt in de *atomaire massa-eenheid* (symbool[20] u).
Hiervoor geldt:

De atoommassa (m_a) is de massa van 1 atoom uitgedrukt in u.

1 u = $1{,}66054 \cdot 10^{-24}$ g.

De atoommassa's van de elementen staan getabelleerd in BiNaS.
(Soms gebruikt men de relatieve atoommassa A_r, zonder eenheid. Wij doen dat niet.)

Bijvoorbeeld:

m_a(H) = 1,008 u; m_a(Fe) = 55,85 u; m_a(W) = 183,9 u

Maar hoe zit het met elementen die meerdere isotopen bevatten, zoals chloor, kalium, ijzer en veel andere? In dat geval wordt de *gemiddelde atoommassa* van de isotopen gebruikt. Dat lichten we toe met een voorbeeld.

Voorbeeld 17

Het element chloor heeft twee van nature voorkomende isotopen, ^{35}Cl en ^{37}Cl. ^{35}Cl heeft twee neutronen minder in de atoomkern dan ^{37}Cl. De chemische eigenschappen van deze isotopen zijn identiek.
De atoommassa's van deze isotopen zijn 34,96885 u en 36,96590 u (BiNaS tabel 25). Van alle chlooratomen is 75,76 % ^{35}Cl en 24,24 % is ^{37}Cl. De gemiddelde atoommassa van chloor vinden we dan door ons voor te stellen dat we 10000 Cl-atomen hebben. Daarvan is 75,76 % ^{35}Cl, dat zijn 7576 atomen. En dus 2424 atomen ^{37}Cl. De gezamenlijke massa daarvan is:

$$7576 \cdot 34{,}96885\ \mathrm{u} + 2424 \cdot 36{,}96590\ \mathrm{u} = 354529{,}3\ \mathrm{u}$$

[19] Green Book blz. 47
[20] Green Book blz. 47, voetnoot 5

Die massa delen we door 10000 om de *gemiddelde* atoommassa van chloor te krijgen:

$m_a(\mathrm{Cl})_{\mathrm{gem.}} = 35{,}4529\ \mathrm{u} = 35{,}45\ \mathrm{u}$.

De berekening kan ook korter en wat sneller, als som van de producten van de hoeveelheid-fractie (zie blz. 37) en de atoommassa van elke isotoop:

$m_a(\mathrm{Cl})_{\mathrm{gem.}} = x(^{35}\mathrm{Cl}) \times m_a(^{35}\mathrm{Cl}) \quad + x(^{37}\mathrm{Cl}) \times m_a(^{37}\mathrm{Cl})$

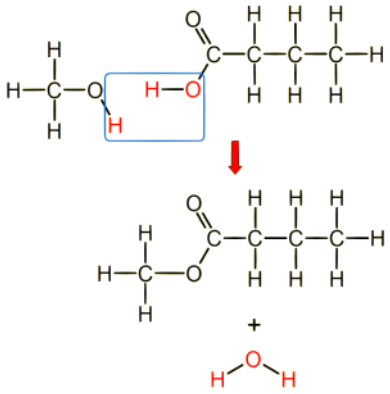
$m_a(\mathrm{Cl})_{\mathrm{gem.}} = 0{,}7576 \times 34{,}96885\ \mathrm{u} + 0{,}2424 \times 36{,}96590\ \mathrm{u} = 35{,}4529\ \mathrm{u} = \mathbf{35{,}45\ u}$

In de meeste takken van de scheikunde wordt niet met aparte isotopen gewerkt. Je mag er dan vanuit gaan dat de verdeling van isotopen van een element altijd dezelfde is, ongeacht de moleculen waarin die atomen voorkomen. Dan wordt de gemiddelde atoommassa van een element gebruikt. Dat is ook de atoommassa die in BiNaS staat weergegeven en die als basis dient voor de berekening van de molecuulmassa (zie verderop).

In sommige takken van de chemie worden wel speciale isotopen gebruikt. Als bijvoorbeeld een onderzoeker de details van een chemische reactie wil achterhalen, worden soms moleculen met een specifieke isotoop van een van de atomen gebruikt, zoals $^{14}\mathrm{C}$, $^{18}\mathrm{O}$ of $^{3}\mathrm{H}$. Deze kunnen bij gespecialiseerde bedrijven worden gekocht (en zijn erg duur). Door de straling te meten van de verschillende reactieproducten kan men te weten komen in welk reactieproduct dit isotoop terechtkomt en kan men iets leren over het precieze verloop van de reactie. Een aantal radioactieve isotopen wordt gebruikt bij de bestraling van kankergezwellen en bij medisch onderzoek, zoals $^{99}_{42}\mathrm{Mo}$, $^{81}_{36}\mathrm{Kr}$, en vele andere.

Voorbeeld 18

Bij de reactie van een alkanol met een alkaanzuur wordt een ester en water gevormd. Je kunt dan een alkaanzuur gebruiken met een $^{18}\mathbf{O}$-isotoop en een alkanol zonder $^{18}\mathrm{O}$. Na afloop van de reactie, als je de reactieproducten van elkaar gescheiden hebt, kun je radioactiviteit aantonen bij het ontstane water en niet in de ester. Het O-atoom van het gevormde water is dan afkomstig uit het alkaanzuur. Daarmee kun je vaststellen hoe het feitelijke verloop van een chemische reactie is.



De molecuulmassa

De molecuulmassa - $m_a(\mathrm{B})$ - is de massa van één molecuul B uitgedrukt[21] in u. Het is de som van de (gemiddelde) atoommassa's van de atomen in het molecuul.

(Soms gebruikt men de *relatieve molecuulmassa* M_r, zonder eenheid. Wij doen dit niet.)

De molecuulmassa van water is:

$m_a(\mathrm{H_2O}) = 2 \times m_a(\mathrm{H}) + m_a(\mathrm{O}) = 2 \times 1{,}008\ \mathrm{u} + 16{,}00\ \mathrm{u} = 18{,}016\ \mathrm{u} = 18{,}02\ \mathrm{u}$

En de molecuulmassa van glycerol:

$m_a(\mathrm{C_3H_8O_3}) = 3 \times m_a(\mathrm{C}) \quad + 8 \times m_a(\mathrm{H}) \quad + 3 \times m_a(\mathrm{O})$

$m_a(\mathrm{C_3H_8O_3}) = 3 \times 12{,}01\ \mathrm{u} \ + 8 \times 1{,}008\ \mathrm{u} \ + 3 \times 16{,}00\ \mathrm{u} = 92{,}09\ \mathrm{u}$

[21] Green Book blz. 47. We gebruiken $m_a(\mathrm{B})$, net als bij de atoommassa. De formule tussen haakjes geeft aan of het om een atoom of een molecuul gaat. Let op het verschil met $m(\mathrm{B})$, de massa van een portie B in gram.

Stoffen die uit ionen zijn opgebouwd (zouten) zijn geen moleculaire stoffen. Je kunt dus, strikt genomen, niet spreken van de *molecuul*massa. Men spreekt dan wel van de *formulemassa,* symbool m_f. Dat is de massa van één eenheid van die stof zoals die door de formule wordt weergegeven. Maar in de praktijk wordt dit onderscheid vaak genegeerd en spreken we ook meestal over de molecuulmassa.
De molecuulmassa (formulemassa) van kaliumcarbonaat (K_2CO_3):

$$m_a(K_2CO_3) = 2 \times m_a(K) + m_a(C) + 3 \times m_a(O)$$
$$= 2 \times 39{,}10 \text{ u} + 12{,}01 \text{ u} + 3 \times 16{,}00 \text{ u} = 138{,}2 \text{ u}$$

Bij de molecuulmassa (formulemassa) van 'Mohr's zout' ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$) moet je rekening houden met de 6 moleculen kristalwater die onderdeel uitmaken van de formule (zie ook blz. 105). Ze tellen dus ook mee in de molecuulmassa!

$$m_a(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O) =$$
$$m_a(Fe) + 2 \times m_a(N) + 8 \times m_a(H) + 2 \times m_a(S) + 8 \times m_a(O) + 6 \times m_a(H_2O) =$$
$$55{,}85 + 2 \times 14{,}01 + 8 \times 1{,}008 + 2 \times 32{,}06 + 8 \times 16{,}00 + 6 \times 18{,}02 = 392{,}2 \text{ u}$$

Het berekenen van een (relatieve) molecuulmassa is dus niet moeilijk; meer een kwestie van netjes uitwerken.

Opgave 17

Het element thallium (Tl, atoomnummer 81) heeft twee van nature voorkomende isotopen, ^{203}Tl (voorkomen 29,50 %) en ^{205}Tl (70,50 %).

Bereken de gemiddelde atoommassa van thallium (in u)

Opgave 18

Het element antimoon heeft een gemiddelde atoommassa van 121,75 u. Het kent twee isotopen: ^{121}Sb (m_a = 120,9038 u) en ^{123}Sb (m_a = 122,9041 u).

Bereken hieruit de hoeveelheidfractie van beide isotopen in %.

Opgave 19

Bereken de molecuulmassa (in u) van:

a. methylamine: CH_3NH_2
b. koper(II)sulfiet: $CuSO_3$
c. mangaan(II)fosfaat: $Mn_3(PO_4)_2$
d. kristalsoda: $Na_2(CO_3).10H_2O$

De chemische hoeveelheid

Een grootheid van kleine deeltjes

Chemische reacties worden meestal weergegeven met behulp van een reactievergelijking. Daarin staat *welke* deeltjessoorten met elkaar reageren, maar ook *hoeveel* moleculen van elke stof daarbij betrokken zijn. Afzonderlijke moleculen kunnen we echter niet hanteren. In de praktijk werken we met veel grotere hoeveelheden, meestal meer dan 100 milligram. En daar zitten ontelbaar veel deeltjes in.

Scheikundigen rekenen daarom met een grootheid waarbij je meteen ziet hoeveel deeltjes er in een portie stof zitten: de *chemische hoeveelheid* [22].

Een chemische hoeveelheid van één mol stof bevat $6{,}02214129 \cdot 10^{23}$ deeltjes[23] van die stof, afgerond $6{,}022 \cdot 10^{23}$. Het symbool is *n* en de eenheid is mol.

Het aantal deeltjes per mol heet het *molaire deeltjesaantal* of de *constante van Avogadro*:

$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$

De relatie tussen de chemische hoeveelheid van een portie stof, het aantal deeltjes, en de constante van Avogadro is:

$$n(\mathrm{B}) = \frac{N(\mathrm{B})}{N_A}$$

n(B): chemische hoeveelheid van B (mol)
N(B): aantal deeltjes in een portie van een stof met formule B

We kunnen van een portie stof de chemische hoeveelheid benoemen, naast de massa, het volume etc.

Voorbeeld 19

- Een chemische hoeveelheid ijzer van 7,0 mol: *n*(Fe) = 7,0 mol. Die hoeveelheid bestaat uit $7{,}0 \times 6{,}022 \cdot 10^{23} = 4{,}2 \cdot 10^{24}$ ijzeratomen.
- Een chemische hoeveelheid water van 7,0 mol: $n(H_2O)$ = 7,0 mol. Die bestaat ook uit $4{,}2 \cdot 10^{24}$ deeltjes, in dit geval watermoleculen.
- Een hoeveelheid van 18,02 gram water (een klein slokje water!) bevat het enorme aantal van $6{,}022 \cdot 10^{23}$ moleculen, want de chemische hoeveelheid is 1,000 mol.

Hieruit blijkt hoe klein moleculen zijn, anders zouden er nooit zoveel moleculen in die kleine beetjes materie zitten.

De constante van Avogadro N_A in beeld gebracht

Eén mol stof bevat $6{,}02214129 \cdot 10^{23}$ deeltjes, een aantal dat zo groot is dat niemand er zich een concrete voorstelling van kan maken. We brengen met een paar voorbeelden de grootte ervan in beeld (ondanks dat de chemische hoeveelheid alleen gedefinieerd is voor kleine deeltjes).

Als we 1 mol knikkers uitstrooien over het oppervlak van de aarde, hoe dik wordt die laag knikkers dan? De knikkers hebben een diameter van 2 cm; bij het stapelen wordt 74,048 % van de ruimte ingenomen door knikkers, de rest is lucht. Verdere gegevens staan in BiNaS.

---

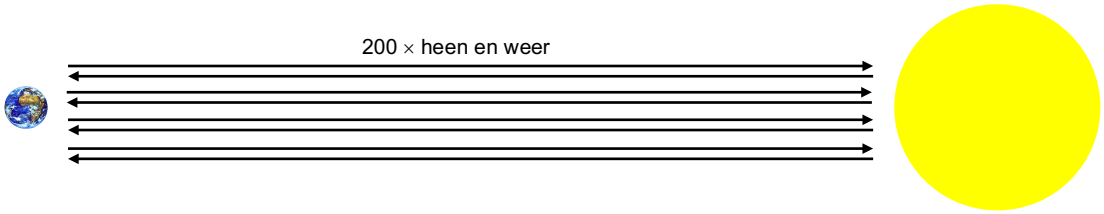
[22] Ook *hoeveelheid stof* genoemd. Wij gebruiken consequent *chemische hoeveelheid*. Noem dit niet 'aantal mol'.

[23] Moleculen, atomen of kleinere deeltjes (elektronen, protonen e.d.). Dit wordt volgens planning in 2018 de nieuwe definitie (http://www.bipm.org/cc/CCQM/Allowed/22/CCQM16-04_Mole_m_en_p_draft.pdf).

We maken ons geen zorgen over de praktische details van deze operatie!
Nauwkeurig rekenen (zie Bijlage 3 - 1 mol knikkers) laat zien dat er dan over het hele aardoppervlak een 6,7 km dikke laag knikkers komt te liggen. Deze laag is dikker dan de meeste zeeën diep zijn, want die zijn zo'n 3 tot 5 km diep. En alleen de hoogste bergtoppen steken er nog bovenuit!

Voorbeeld 21

Moleculen zijn heel erg klein, maar als je de moleculen in één mol water ($m(H_2O)$ = 18,02 g) achter elkaar legt, krijg je een enorm lange (maar extreem dunne) sliert moleculen. Als elk watermolecuul een lengte van ca. 100 picometer inneemt in die sliert, wordt de totale lengte ervan $6{,}022 \cdot 10^{23} \times 100 \cdot 10^{-12}$ m = $6{,}0 \cdot 10^{13}$ m. Die sliert moleculen kan meer dan 200 keer heen en terug de afstand naar de zon (150 miljoen kilometer) overbruggen! Zie tekening; die is niet op schaal, anders zou de aarde op veel grotere afstand en veel kleiner weergegeven moeten worden.



Opgave 20

a. Bereken het aantal moleculen in 12,1 mol water.

b. Bereken de chemische hoeveelheid van $7{,}12 \cdot 10^{24}$ moleculen CO_2.

De molaire massa

We gaan na wat het verband is tussen de massa van een portie stof en de chemische hoeveelheid ervan. Dan wordt ook duidelijk dat de grootte van N_A niet willekeurig is gekozen.

Voorbeeld 22

De massa van 1 methaanmolecuul - $m_a(CH_4)$ - is gelijk aan 16,04 u. De massa *per* mol methaanmoleculen is dan het product van de constante van Avogadro en de molecuulmassa. Deze grootheid heet *molaire massa* (M) en heeft eenheid $g \cdot mol^{-1}$. Voor methaan geldt:

$$M(CH_4) = N_A \times m_a(CH_4) \qquad (1)$$

$$M(CH_4) = 6{,}02214 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} \times 16{,}04\ u$$

En omdat 1 u = $1{,}66054 \cdot 10^{-24}$ g, volgt voor de molaire massa van CH_4:

$$\boldsymbol{M(CH_4)} = 6{,}02214 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} \times 16{,}04 \times 1{,}66054 \cdot 10^{-24}\ g = \mathbf{16{,}04\ g \cdot mol^{-1}}$$

Een berekening - zoals hierboven voor CH_4 - kun je voor elke stof doen. Telkens geldt dat de molaire massa (in $g \cdot mol^{-1}$) dezelfde getalswaarde heeft als de molecuulmassa in u.
Maar in de scheikunde worden geen afzonderlijke moleculen maar grotere porties gebruikt, doorgaans uitgedrukt in de massa. Daarom is de relatie tussen de massa, de chemische hoeveelheid en de molaire massa in de scheikunde zéér belangrijk (afleiding, zie blz. 179):

De *molaire massa*[24] van een stof is het quotiënt van de massa van een portie stof gedeeld door de chemische hoeveelheid ervan. Het symbool is *M*, de eenheid is g·mol^{-1}. De getalswaarde van de molaire massa in g·mol^{-1} is gelijk aan de molecuulmassa in u.

$$\boldsymbol{M(\mathrm{B}) = \frac{m(\mathrm{B})}{n(\mathrm{B})}}$$

M(B): molaire massa van stof met formule B, in g·mol^{-1}
m(B): massa van een portie B, in g
n(B): chemische hoeveelheid van een portie B, in mol

Molaire massa's staan in BiNaS. Net als bij de molecuulmassa's kun je de molaire massa van een verbinding berekenen uit de molaire massa's van de samenstellende atomen.

Voorbeeld 23

Een blokje ijzer heeft een massa *m* = 125 g. De molaire massa is *M*(Fe) = 55,85 g·mol^{-1}. De chemische hoeveelheid ijzer is dan:

$$\boldsymbol{n(\mathrm{Fe})} = \frac{m(\mathrm{Fe})}{M(\mathrm{Fe})} = \frac{125\ \mathrm{g}}{55{,}85\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = \boldsymbol{2{,}24\ \mathrm{mol}}$$

Voorbeeld 24

Bereken de chemische hoeveelheid (*n*) van 320,7 gram $(NH_4)_3PO_4$.

De molaire massa van deze stof is gelijk aan (molaire massa's van elementen in g·mol^{-1}):

$M\{(NH_4)_3PO_4\}$ = 3×14,01 + 12×1,008 + 30,97 + 4×16,00 = 149,1 g·mol^{-1}.

De chemische hoeveelheid is gelijk aan:

$$\boldsymbol{n\{(\mathrm{NH_4})_3\mathrm{PO_4}\}} = \frac{m}{M} = \frac{320{,}7\ \mathrm{g}}{149{,}1\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 2{,}1509\ \mathrm{mol} = \boldsymbol{2{,}151\ \mathrm{mol}}$$

Voorbeeld 25

De massa van 7,50 mol water is gelijk aan:

$m(H_2O) = n(H_2O) \times M(H_2O)$

$\boldsymbol{m(H_2O)}$ **=** 7,50 mol × 18,02 g·mol^{-1} = 135,2 g = **135 g**

Opgave 21

a. Bereken de massa van 12 mol glucose, $C_6H_{12}O_6$, (in g).

b. Bereken de chemische hoeveelheid van 800 g CO_2.

Chemische hoeveelheid en reactievergelijking

De vergelijking van De Donder

Eerder heb je leren rekenen met de massaverhouding waarin stoffen reageren. Daarvoor heb je de massaverhouding nodig waarin stoffen reageren. Maar voor de meeste reacties staat die nergens getabelleerd. Daarom gebruiken chemici bijna altijd de *verhouding tussen aantal deeltjes in de reactievergelijking*. We laten dat zien voor de reactie van methaan met zuurstof:

[24] In veel teksten wordt geen helder onderscheid gemaakt tussen molecuulmassa, molaire massa en 'molmassa'. De laatste bestaat niet; gebruik die term nooit!

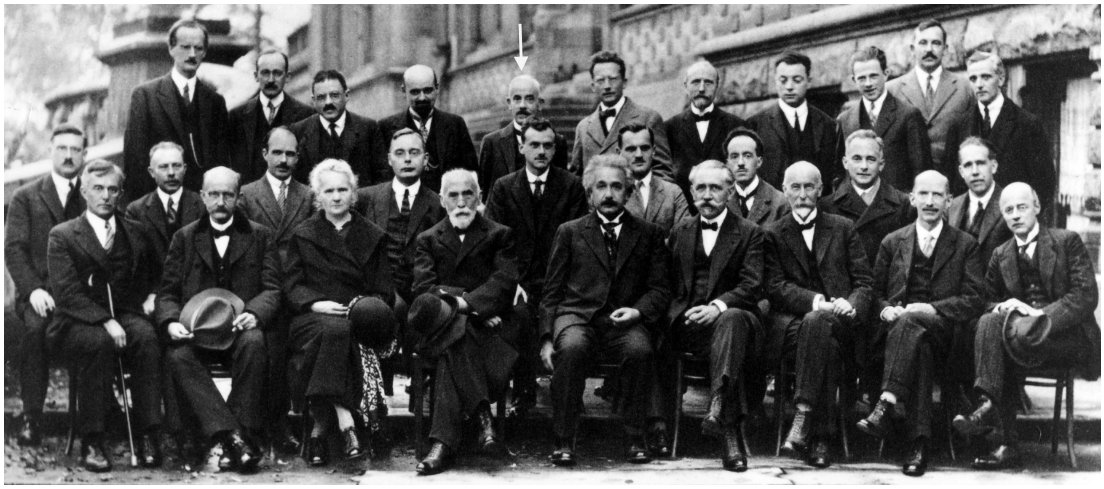
$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

We kunnen deze vergelijking als volgt interpreteren: 1 molecuul CH_4 reageert met 2 moleculen O_2, waarbij 1 molecuul CO_2 en 2 moleculen H_2O worden gevormd.
Omdat we dat kleine aantal moleculen niet kunnen afmeten, gaan we van microniveau (moleculen) naar macroniveau (chemische hoeveelheden): we nemen $6{,}022 \cdot 10^{23}$ moleculen CH_4 (1 mol CH_4). Dan zijn ook evenredig meer moleculen van de andere stoffen nodig. We geven de stappen in die redenering schematisch weer:

CH_4 +	$2O_2$	$\longrightarrow$	CO_2 +	$2H_2O$
1 molecuul	2 moleculen		1 molecuul	2 moleculen
$6 \cdot 10^{23}$ moleculen	$2 \times 6 \cdot 10^{23}$ moleculen		$6 \cdot 10^{23}$ moleculen	$2 \times 6 \cdot 10^{23}$ moleculen
1 mol	2 mol		1 mol	2 mol
x mol	**2x mol**		**x mol**	**2x mol**

Hieruit blijkt dat de chemische hoeveelheden van reagerende stoffen zich *verhouden* als de coëfficiënten in de reactievergelijking. Dat geven we weer in een groothedenvergelijking, de Vergelijking van De Donder (Théophile de Donder, Afbeelding 4-1).

$$\frac{n(CH_4)}{1} = \frac{n(O_2)}{2} = \frac{n(CO_2)}{1} = \frac{n(H_2O)}{2}$$



Afbeelding 4-1 Théophile de Donder (1872 - 1957), Belgisch wis- en natuurkundige, tussen een aantal andere beroemde collega's - Solvay conferentie 1927.
Bron: https://en.wikipedia.org/wiki/Solvay_Conference#/media/File:1911_Solvay_conference.jpg

Achterste rij: Auguste Piccard, Émile Henriot, Paul Ehrenfest, Édouard Herzen, *Théophile de Donder*, Erwin Schrödinger, Jules-Émile Verschaffelt, Wolfgang Pauli, Werner Heisenberg, Ralph H. Fowler, Léon Brillouin
Middelste rij: Peter Debye, Martin Knudsen, William Lawrence Bragg, Hendrik Anthony Kramers, Paul Dirac, Arthur Compton, Louis de Broglie, Max Born, Niels Bohr
Voorste rij: Irving Langmuir, Max Planck, Marie Curie, Hendrik Antoon Lorentz, Albert Einstein, Paul Langevin, Charles-Eugene Guye, Charles Thomson Rees Wilson, Owen Willams Richardson

Algemeen geformuleerd, voor een reactievergelijking:

$$aA + bB \longrightarrow pP + qQ$$

geldt de Vergelijking van De Donder:

$$\frac{\boldsymbol{n}(\mathbf{A})}{\mathbf{a}} = \frac{\boldsymbol{n}(\mathbf{B})}{\mathbf{b}} = \frac{\boldsymbol{n}(\mathbf{P})}{\mathbf{p}} = \frac{\boldsymbol{n}(\mathbf{Q})}{\mathbf{q}}$$

a, b, p, q: coëfficiënten in de reactievergelijking
A, B, P en Q: *formules* van stoffen

De fundamentele afleiding van deze vergelijking staat op bladzijde 179. De termen in deze

vergelijking heten *quotiënt van De Donder*. Die zijn even groot voor de reagerende stoffen (mits die in stoichiometrische hoeveelheden aanwezig zijn).

De berekening aan reacties gaat als volgt:

1. Schrijf de reactievergelijking op.
2. Bereken de chemische hoeveelheid (n) van de stof waarvan gegevens bekend zijn.
3. Bereken - met de vergelijking van De Donder - de chemische hoeveelheid (n) van de gevraagde stof.
4. Reken uit wat gevraagd wordt.

Voorbeeld 26

Bereken de massa zuurstof (in g) die met 25,0 gram methaan kan verbranden tot CO_2 en H_2O.

1 De reactievergelijking is:

$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$

2 $M(CH_4) = 16{,}04\ \text{g·mol}^{-1}$

$$n(CH_4) = \frac{25{,}0\ \text{g}}{16{,}04\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1{,}559\ \text{mol}$$

3

$$\frac{n(CH_4)}{1} = \frac{n(O_2)}{2}$$

dus $n(O_2) = 2 \times n(CH_4) = 2 \times 1{,}559\ \text{mol} = 3{,}117\ \text{mol}$

4 $M(O_2) = 32{,}00\ \text{g·mol}^{-1}$

$\boldsymbol{m(O_2)} = n(O_2) \times M(O_2) = 3{,}117\ \text{mol} \times 32{,}00\ \text{g·mol}^{-1} = 99{,}75 =$ **99,8 g**

Voorbeeld 27

Bereken de massa ijzer(III)oxide (Fe_2O_3) die wordt gevormd bij de verbranding van 10,0 gram ijzer.

1 De reactievergelijking is:

$4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$

2 $M(Fe) = 55{,}85\ \text{g·mol}^{-1}$

$$n(Fe) = \frac{10{,}0\ \text{g}}{55{,}85\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0{,}179\ \text{mol}$$

3 De vergelijking van De Donder voor de betrokken stoffen is:

$$\frac{n(Fe)}{4} = \frac{n(Fe_2O_3)}{2} \quad \text{dus: } n(Fe_2O_3) = \frac{2}{4} \times n(Fe) = \frac{0{,}1790\ \text{mol}}{2} = 0{,}08953\ \text{mol}$$

4 $M(Fe_2O_3) = 2 \times 55{,}85\ \text{g·mol}^{-1} + 3 \times 16{,}00\ \text{g·mol}^{-1} = 159{,}7\ \text{g·mol}^{-1}$

$\boldsymbol{m(Fe_2O_3)} = n \times M = 0{,}0895\ \text{mol} \times 159{,}7\ \text{g·mol}^{-1} = 14{,}29\ \text{g} =$ **14,3 g**

Opgave 22

Wanneer we 2,0 mol koolmonoxide mengen met een overmaat zuurstof, treedt er de volgende reactie op: $2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$

a. Bereken de massa CO_2 die er ontstaat (in gram).

b. Berekende de massa O_2 die er verbruikt wordt (in gram).

Opgave 23

Bij verhitten van koperpoeder in aanwezigheid van zuurstof ontstaat 12,3 gram koper(II)-oxide (CuO).

a. Bereken de massa van het omgezette koper (in g).

b. Bereken de massa van de benodigde zuurstof (in g).

Berekeningen bij overmaat van een stof

De hoeveelheden van stoffen die je ter beschikking hebt (of die in een opgave gegeven zijn) komen niet altijd overeen met de stoichiometrische hoeveelheden: sommige stoffen zijn in overmaat aanwezig. Als je dan de *gegeven* hoeveelheden invult in de vergelijking van De Donder zijn de quotiënten hierin niet aan elkaar gelijk; het kleinste quotiënt hoort bij de stof die in ondermaat aanwezig is. Die stof reageert op en bepaalt de hoeveelheden die er van de andere stoffen reageren.

Voorbeeld 28

We mengen 12,00 g propaan (C_3H_8) met 45,00 g zuurstof en laten het mengsel reageren tot CO_2 en H_2O. Bereken de massa van alle stoffen die na de reactie overblijven (in g).

- De reactievergelijking is:

  $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$

  De Vergelijking van De Donder is:

  $$\frac{n(C_3H_8)}{1} = \frac{n(O_2)}{5} = \frac{n(CO_2)}{3} = \frac{n(H_2O)}{4}$$

- Eerst berekenen we de quotiënten van De Donder met de ***gegeven*** hoeveelheden van C_3H_8 en O_2:

  $$\frac{n(C_3H_8)}{1} = \frac{m}{M} = \frac{12{,}00\ \text{g}}{44{,}09\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}2722\ \text{mol}$$

  $$\frac{n(O_2)}{5} = \frac{1}{5} \times \frac{m}{M} = \frac{1}{5} \times \frac{45{,}00\ \text{g}}{32{,}00\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{5} \times 1{,}4063\ \text{mol} = 0{,}2813\ \text{mol}$$

Dit betekent dat C_3H_8 in ondermaat aanwezig is en dus geheel reageert. Na afloop blijven er drie stoffen over: CO_2, H_2O en een restant O_2. Omdat de hoeveelheid C_3H_8 die reageert bekend is, nemen we die als uitgangspunt in de berekening.

- Hoeveel O_2 reageert met de gegeven hoeveelheid C_3H_8?:

  $$n(O_2)_{\text{reageert}} = 5 \times n(C_3H_8) = 5 \times 0{,}2722\ \text{mol} = 1{,}3609\ \text{mol}$$

  $$m(O_2)_{\text{reageert}} = n \times M = 1{,}3609\ \text{mol} \times 32{,}00\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 43{,}55\ \text{g}$$

- De massa O_2 die overblijft:

  $$\boldsymbol{m(O_2)_{\text{over}}} = 45{,}00\ \text{g} - 43{,}55\ \text{g} = \mathbf{1{,}45\ g}$$

- Uitgaande van $n(C_3H_8)$ berekenen we de chemische hoeveelheid en de massa van CO_2:

  $$n(CO_2) = 3 \times n(C_3H_8) = 3 \times 0{,}2722\ \text{mol} = 0{,}8165\ \text{mol}$$

  $$\boldsymbol{m(CO_2)} = n \times M = 0{,}8165\ \text{mol} \times 44{,}01\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{35{,}94\ g}$$

- Idem voor H_2O:

$$n(\mathrm{H_2O}) = 4 \times n(\mathrm{C_3H_8}) = 4 \times 0{,}2722\ \mathrm{mol} = 1{,}089\ \mathrm{mol}$$

$$\boldsymbol{m(\mathrm{H_2O})} = n \times M = 1{,}089\ \mathrm{mol} \times 18{,}02\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}} = \mathbf{19{,}62\ g}$$

Controle: de massa van de stoffen voor de reactie is gelijk aan 12,00 + 45,00 = 57,00 g. De massa van de stoffen na de reactie is: 1,45 + 35,94 + 19,62 g = 57,01 g. Klopt, want het verschil is niet significant.

Opgave 24

Bij de reactie van $K_2Cr_2O_7$ met KOH ontstaat er K_2CrO_4 en H_2O.

a. Geef de vergelijking van deze reactie en de vergelijking van De Donder.

We mengen 12,0 gram $K_2Cr_2O_7$ met 7,20 gram KOH en verhitten zodat de reactie verloopt.

b. Bereken de massa van het ontstane K_2CrO_4.

Opgave 25

Aluminium kan heftig met broom reageren tot aluminiumbromide.

a. Geef de vergelijking van deze reactie.

Iemand doet 35,0 gram aluminium in een bekerglas en schenkt daar 305,0 gram broom bij. De reactie verloopt snel. Ga er vanuit dat er tijdens deze reactie geen broom verdampt.

b. Bereken de massa van de stoffen die na de reactie over zijn (in g).

Opgave 26

Op de Internetsite van een bepaald automerk staat vermeld dat een nieuw type auto (in januari 2011) een verbruik heeft van 8,0 L per 100 km en dat de CO_2-emissie gelijk is aan 187 gram per km.

Ga er vanuit dat benzine bestaat uit octaan met een dichtheid van 0,7025 $kg \cdot L^{-1}$ en dat de verbranding *volledig* is.

a. Ga met behulp van een berekening na of de gegeven waarden van het verbruik en de CO_2-emissie met elkaar overeenkomen.

b. Als je een afwijking vindt, doe dan een beargumenteerde uitspraak over de mogelijke oorzaken ervan.

Grootheden met de chemische hoeveelheid

Eerder hebben we de massaconcentratie en de massa- en volumefractie besproken. Nu komen een paar nieuwe sterkte-aanduidingen aan bod: de hoeveelheidfractie en de (hoeveelheid)concentratie.

De hoeveelheidfractie

De *hoeveelheidfractie*[25] (x) is de chemische hoeveelheid van een stof gedeeld door het totale chemische hoeveelheid van het mengsel (beide in mol):

$$\boldsymbol{x(\mathrm{B})} = \frac{\boldsymbol{n(\mathrm{B})}}{\boldsymbol{n_{\mathrm{totaal}}}}$$

n(B): chemische hoeveelheid van stof met formule B (mol)
n_{totaal}: chemische hoeveelheid van alle stoffen samen (mol)

[25] Green Book blz. 48.

De hoeveelheidfractie kan worden weergegeven[26]:

- in μmol·mol^{-1}, mmol·mol^{-1}, e.d.
- als getal tussen 0 en 1
- in %

Voorbeeld 29

Als je 12,0 gram koper en 15,0 gram zink samensmelt, krijg je messing. Wat is de hoeveelheidfractie koper in dit mengsel?

- Eerst berekenen we de chemische hoeveelheden:

$$n(\mathrm{Cu}) = \frac{m(\mathrm{Cu})}{M(\mathrm{Cu})} = \frac{12{,}0\ \mathrm{g}}{63{,}55\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 0{,}1888\ \mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{Zn}) = \frac{m(\mathrm{Zn})}{M(\mathrm{Zn})} = \frac{15{,}0\ \mathrm{g}}{65{,}38\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 0{,}2294\ \mathrm{mol}$$

- De hoeveelheidfractie Cu is:

$$x(\mathrm{Cu}) = \frac{n(\mathrm{Cu})}{n(\mathrm{Cu}) + n(\mathrm{Zn})}$$

$$\boldsymbol{x(\mathrm{Cu})} = \frac{0{,}1888\ \mathrm{mol}}{(0{,}1888 + 0{,}2294)\ \mathrm{mol}} = \mathbf{0{,}452} = \mathbf{45{,}2\ \%} = \mathbf{452\ mmol \cdot mol^{-1}}$$

De hoeveelheidconcentratie

Een veel gebruikte sterkte-aanduiding in de chemie is de hoeveelheidconcentratie (doorgaans 'concentratie' genoemd). Het symbool is *c* en de eenheid mol·L^{-1}:

De (hoeveelheid)concentratie[27] van een stof is de chemische hoeveelheid van die stof (in mol) gedeeld door het volume van de oplossing (in L):

$$\boldsymbol{c(\mathrm{B}) = \frac{n(\mathrm{B})}{V_{\mathrm{opl.}}}}$$

c(B): concentratie van stof met formule B (mol·L^{-1})
n(B): chemische hoeveelheid van B (mol)
$V_{\mathrm{opl.}}$: volume van de oplossing (L)

In oudere teksten wordt in plaats van de grootheid 'concentratie' de 'molariteit' gebruikt met de eenheid 'molair' (symbool M). Dit is af te raden[28]. *M* is immers het symbool voor molaire massa. Daarnaast leidt het gebruik van 'molair' in plaats van mol·L^{-1} gemakkelijk tot verwarring. Molair betekent immers 'per mol' en niet 'mol·L^{-1}'.

Eerder hebben we de massaconcentratie (γ) besproken, eenheid gram per liter (g·L^{-1}). Het verband tussen de hoeveelheidconcentratie en de massaconcentratie wordt gegeven door (zie ook blz. 177):

$$\boldsymbol{\gamma(\mathrm{B}) = c(\mathrm{B}) \cdot M(\mathrm{B})}$$

γ(B): massaconcentratie van B (g·L^{-1})
c(B): hoeveelheidconcentratie van B (mol·L^{-1})
M(B): de molaire massa van B (g·mol^{-1})

---

[26] Green Book blz. 97
[27] Green Book blz. 48
[28] Green Book blz. 48

Analytische en actuele concentratie

Wanneer we 58,44 gram NaCl oplossen in water tot een volume van 1,00 L, is de concentratie precies 1,00 mol·L^{-1}. Maar let op: het NaCl splitst tijdens het oplossen geheel in ionen:

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Dat betekent dat de *feitelijke* concentratie van NaCl-'moleculen' gelijk is aan 0,00 mol·L^{-1}. Als we zeggen dat de concentratie NaCl gelijk is aan 1,00 mol·L^{-1}, hebben we het over de stof die je in oplossing brengt, en niet over wat er daarna in oplossing gebeurt. We noteren dat als *c*(NaCl). Men noemt dat de *analytische concentratie*.
Om de concentratie weer te geven van een deeltjessoort die *feitelijk* aanwezig is zet men de formule ervan tussen vierkante haken, bijvoorbeeld [Na^+] of [Cl^-]. Dat heet de *actuele concentratie*. Doorgaans blijkt uit de context zonneklaar over welke van de twee het gaat. Als er niets vermeld wordt, heeft men het meestal over de analytische concentratie *c*.

Voorbeeld 30

Men weegt 122,5 gram $KMnO_4$ af, lost dit op en brengt de oplossing kwantitatief over in een maatkolf van 5,000 liter. Bereken de concentratie in mol·L^{-1}.

- $M(KMnO_4)$ = 158,0 g·mol^{-1}

$$n(\mathrm{KMnO_4}) = \frac{m(\mathrm{KMnO_4})}{M(\mathrm{KMnO_4})} = \frac{122{,}5\ \mathrm{g}}{158{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 0{,}7753\ \mathrm{mol}$$

- De concentratie is dan:

$$\boldsymbol{c(\mathrm{KMnO_4})} = \frac{n(\mathrm{KMnO_4})}{V_{\mathrm{opl.}}} = \frac{0{,}7753\ \mathrm{mol}}{5{,}000\ \mathrm{L}} = \mathbf{0{,}1551\ mol \cdot L^{-1}}$$

Voorbeeld 31

Je hebt de beschikking over een fles (geconcentreerde) zoutzuur met een massafractie *w*(HCl) van 36,5 %. De dichtheid van deze oplossing is 1,18 g·mL^{-1}.
Bereken de concentratie *c*(HCl) in mol·L^{-1}.

- Ga uit van een volume van 1000 mL (dat rekent makkelijk). De massa hiervan is:
  $m_{\text{zoutzuur}} = \varrho \times V$ = 1,18 g·mL^{-1} × 1000 mL = 1180 g
- De massa HCl in deze oplossing is:
  $m(\mathrm{HCl}) = 0{,}365 \times 1180\ \mathrm{g} = 430{,}7\ \mathrm{g}$
- De chemische hoeveelheid HCl is gelijk aan:

$$n(\mathrm{HCl}) = \frac{m}{M} = \frac{430{,}7\ \mathrm{g}}{36{,}46\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 11{,}81\ \mathrm{mol}$$

- En de concentratie van HCl is:

$$\boldsymbol{c(\mathrm{HCl})} = \frac{n(\mathrm{HCl})}{V_{\mathrm{opl.}}} = \frac{11{,}81\ \mathrm{mol}}{1{,}000\ \mathrm{L}} = \mathbf{11{,}8\ mol \cdot L^{-1}}$$

Voorbeeld 32

Mieke lost 13,7 gram magnesiumchloride op in water en vult de oplossing aan tot 500,0 mL.

a. Bereken de analytische concentratie *c*($MgCl_2$).

b. Bereken de actuele concentratie van de deeltjes die zich in oplossing bevinden.

a. $M(MgCl_2) = 95{,}22\ g \cdot mol^{-1}$

$$n(\mathrm{MgCl_2}) = \frac{m(\mathrm{MgCl_2})}{M(\mathrm{MgCl_2})} = \frac{13{,}7\ \mathrm{g}}{95{,}22\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 0{,}1439\ \mathrm{mol}$$

$$\boldsymbol{c(\mathrm{MgCl_2})} = \frac{n(\mathrm{MgCl_2})}{V_{\mathrm{opl.}}} = \frac{0{,}1439\ \mathrm{mol}}{0{,}5000\ \mathrm{L}} = \mathbf{0{,}288\ mol \cdot L^{-1}}$$

b. Bij oplossen van $MgCl_2$ splitst het in ionen: $MgCl_2 \longrightarrow Mg^{2+} + \mathbf{2}Cl^-$

De actuele concentraties van Mg^{2+} en Cl^- zijn:

$[Mg^{2+}]$ = $c(MgCl_2)$ = 0,288 mol·L^{-1}

$[Cl^-]$ = $2 \times c(MgCl_2) = 2 \times 0{,}288\ mol \cdot L^{-1}$ = **0,576 mol·L^{-1}**

Opgave 27

Guido mengt 80,7 gram keukenzout met 40,5 gram kaliumchloride tot een homogeen mengsel.

a. Bereken de hoeveelheidfractie keukenzout in dit mengsel in %.

Deze hoeveelheid zout wordt opgelost tot een volume van 5,0 liter oplossing.

b. Bereken de concentratie van de chloride-ionen in dit mengsel in mol·L^{-1}.

Opgave 28

Ingeborg maakt een oplossing van 0,158 g $KMnO_4$ in water en vult aan tot een volume van 500 mL.

a. Bereken de massaconcentratie γ in g·L^{-1}.

b. Bereken de concentratie c in mol·L^{-1}.

Opgave 29

Er wordt 5,00 gram natriumfosfaat opgelost tot een volume van 2,50 liter. (Negeer hier de optredende protolysereacties.)

a. Noteer de reactievergelijking van het oplossen.

b. Bereken de (analytische) concentratie van natriumfosfaat in mol·L^{-1}.

c. Bereken de (actuele) concentratie van de natriumionen, $[Na^+]$ in mol·L^{-1}.

Opgave 30

Van de volgende stoffen lost men 20 g op tot een volume van 300 mL. Bereken bij a. en b. de (analytische) concentraties in mol·L^{-1}.

a. H_3PO_4

b. $Fe_2(SO_4)_3$

c. Bereken bij de oplossing van b. de concentratie sulfaat, $[SO_4^{2-}]$, in mol·L^{-1}.

Opgave 31

Chris lost 15,0 gram alcohol (C_2H_5OH) op in water tot een volume van 2,00 liter. Bereken de volgende grootheden:

a. de massaconcentratie alcohol in g·L^{-1}.

b. de concentratie alcohol in mol·L^{-1}.

c. de massafractie alcohol in %.

d. de volumefractie alcohol in $mL \cdot L^{-1}$.

e. de hoeveelheidfractie alcohol in $mmol \cdot mol^{-1}$.

f. de dichtheid van de oplossing in $g \cdot mL^{-1}$.

De concentratie van een verdunde oplossing

Eerder (zie blz. 11) is afgeleid hoe de massaconcentratie van een verdunde oplossing kan worden berekend. Geheel analoog aan die afleiding kan ook de (hoeveelheid)concentratie van een verdunde oplossing berekend worden uit die van een geconcentreerde oplossing:

$$c(\mathrm{B})_{\mathrm{na}} = \frac{V_{\mathrm{p}}}{V_{\mathrm{mk}}} \times c(\mathrm{B})_{\mathrm{voor}}$$

$c(B)_{na}$: concentratie van B ***na*** verdunnen ($mol \cdot L^{-1}$)
V_p: volume pipet (mL)
V_{mk}: volume maatkolf met verdunde oplossing (mL)
$c(B)_{voor}$: concentratie van B ***voor*** verdunnen ($mol \cdot L^{-1}$)

Opgave 32

Peter weegt 2,5578 gram natriumsulfaat af en lost die op in een maatkolf van 250,0 mL. Die vult hij aan tot de maatstreep en homogeniseert.
Uit deze maatkolf pipetteert hij 15,00 mL in een maatkolf van 500,0 mL, vult aan en homogeniseert.

a. Bereken de concentratie natriumsulfaat in de verdunde oplossing in $mol \cdot L^{-1}$.

b. Bereken de actuele concentratie natriumionen in de verdunde oplossing in $mol \cdot L^{-1}$.

De massafractie van een element in een verbinding

Soms is het nodig om te berekenen welke massafractie een element in een verbinding heeft. Bijvoorbeeld bij de winning van metalen uit hun ertsen ga je het liefst uit van een erts dat veel van het element bevat. Kun je voor aluminium dan het beste uitgaan van $Al_2O_3.3H_2O$ of van $Al_2(SO_4)_3$? We demonsteren de berekening aan de hand van voorbeelden. Dit zijn theoretische berekeningen. De chemische analyse aan vaste stoffen bespreken we in Hoofdstuk 9.

Voorbeeld 33

Welke massa magnesium kun je in principe winnen (bijvoorbeeld door elektrolyse) uit 100 gram magnesiumfosfaat?

- De formule van magnesiumfosfaat is $Mg_3(PO_4)_2$. De molaire massa is:
  $M(Mg_3(PO_4)_2) = 3 \times 24{,}31\ g \cdot mol^{-1} + 2 \times 30{,}97\ g \cdot mol^{-1} + 8 \times 16{,}00\ g \cdot mol^{-1}$
  $M(Mg_3(PO_4)_2) = 262{,}9\ g \cdot mol^{-1}$
- De chemische hoeveelheid is:
  $$n(\mathrm{Mg_3(PO_4)_2}) = \frac{m}{M} = \frac{100\ \mathrm{g}}{262{,}9\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 0{,}3804\ \mathrm{mol}$$
- Dan volgt voor de chemische hoeveelheid van Mg:
  $n(Mg) = \mathbf{3} \times n(Mg_3(PO_4)_2) = 3 \times 0{,}3804\ mol = 1{,}1411\ mol$
- De gevraagde massa Mg is dan:
  $\boldsymbol{m}\mathbf{(Mg) =} n \times M = 1{,}1444\ mol \times 24{,}31\ g \cdot mol^{-1} = 27{,}74\ g = \mathbf{27{,}7\ g}$

Voorbeeld 34

Bereken de massafractie zuurstof in $MgSO_4.5H_2O$.

De '.$5H_2O$' in deze formule betekent dat 1 mol van deze stof - naast 1 mol Mg^{2+} en 1 mol SO_4^{2-} - ook 5 mol water bevat, (*kristalwater*, zie ook blz. 105). Die tellen mee in de molaire massa en ook in de hoeveelheid zuurstof. Eén mol $MgSO_4.5H_2O$ bevat 9 mol O-atomen (4 van de $MgSO_4$ en 5 afkomstig uit de 5 H_2O-moleculen).

- De molaire massa van $MgSO_4.5H_2O$:

  $M(MgSO_4.5H_2O) = M(MgSO_4) + 5 \times M(H_2O)$

  $M(MgSO_4.5H_2O) = 120{,}4\ g{\cdot}mol^{-1} + 5 \times 18{,}02\ g{\cdot}mol^{-1} = 210{,}5\ g{\cdot}mol^{-1}$

- De berekening van de massafractie zuurstof kan op gelijke wijze als in Voorbeeld 33 worden gedaan. Maar ze kan ook korter als je uitgaat van 1 mol van de stof. Die bevat 9 mol O-atomen. Je kunt dan de molaire massa's gebruiken zonder eerst de massa's uit te rekenen (de getalswaarde is hetzelfde). De massafractie zuurstof wordt dan:

$$\boldsymbol{w}(\mathbf{O}) = \frac{9 \cdot M(\mathrm{O})}{M(\mathrm{MgSO_4.5H_2O})} = \frac{9 \cdot 16{,}00\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}{210{,}5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = \mathbf{0{,}6841}\ (= \mathbf{68{,}41}\ \%)$$

Opgave 33

Bereken de massafractie lood in $Pb(NO_3)_2$.

Opgave 34

Ga door een berekening na welke van de twee zouten, $Al_2O_3.3H_2O$ of $Al_2(SO_4)_3$, de grootste massafractie aluminium bevat.

Opgave 35

Je wilt 100,0 gram magnesium winnen door elektrolyse van een oplossing van magnesium-sulfaat. De reactie verloopt met een rendement[29] van 95 %.
Bereken de massa magnesiumsulfaat die je nodig hebt voor dit experiment.

Molaire massa en molecuulformule experimenteel bepaald

De bepaling van de molaire massa en de molecuulformule werd ooit - eind negentiende, begin twintigste eeuw - op eenvoudige wijze en zonder ingewikkelde instrumenten gedaan. Tegenwoordig worden voor diezelfde taken geavanceerde instrumentele methodes gebruikt, zoals massaspectrometrie en IR-spectrometrie (zie Hoofdstuk 10).
De hieronder besproken methodes hebben dus geen praktisch belang meer. Desondanks, én om historische redenen, bespreken we een methode om de molaire massa en de molecuulformule te bepalen, gebruikmakend van eenvoudige apparatuur. Eerst komt de bepaling van de molaire massa met behulp van vriespuntsdaling aan bod. Daarna wordt de bepaling van de molecuulformule door middel van elementairanalyse besproken.

[29] Zie ook blz. 164.

De bepaling van de molaire massa met vriespuntsdaling

Bij het vriespunt hebben de moleculen van een oplosmiddel niet genoeg kinetische energie meer om de onderlinge aantrekkende krachten te weerstaan. Daarom sluiten ze zich aaneen in grotere vaste verbanden als vaste stof. *Vriespuntsdaling* is het verschijnsel dat het vriespunt (of smeltpunt, T_{smp} in K of θ_{smp} in °C)[30] van een vloeistof lager is als er een stof in is opgelost. De aanwezigheid van andere moleculen vertraagt de organisatie van de oplosmiddelmoleculen tot een vaste fase. Nu zullen de moleculen van het oplosmiddel een nog lagere kinetische energie moeten hebben om een vaste fase te vormen en het vriespunt komt bij een lagere temperatuur te liggen. Dit is een voorbeeld van een *colligatieve eigenschap*: die hangt niet af van de *soort* deeltjes, maar alleen van het *aantal* deeltjes in oplossing. Het verschijnsel is bekend van het strooizout dat in koude winters wordt uitgereden: door het zout bevriest het water op de weg bij een lagere temperatuur en blijft de weg dus (langer) ijsvrij, wat goed is voor de verkeersveiligheid.

De vriespuntsdaling is afhankelijk van het *oplosmiddel* en van de *hoeveelheid* deeltjes die er in is opgelost. Bij deze experimenten is de temperatuur niet constant. Daardoor verandert de dichtheid van het oplosmiddel en is de concentratie (in mol·L^{-1}) ook niet constant. Om die reden gebruiken we liever de *molaliteit b* (in mol opgeloste stof *per kg oplosmiddel*). Die is wel constant bij verschillende temperaturen.
De molaliteit van een stof met formule B in een oplosmiddel is:

$$\boldsymbol{b}(\mathbf{B}) = \frac{\boldsymbol{n}(\mathbf{B})}{\boldsymbol{m}_{\mathbf{oplosm.}}}$$

b(B): molaliteit van opgeloste stof met formule B in mol·kg^{-1}

Het verband tussen de vriespuntsdaling $\Delta\theta_{smp}$ en de molaliteit *b* is[31]:

$$\Delta\theta_{\mathbf{smp}} = \boldsymbol{K}_{\mathbf{vd}} \cdot \boldsymbol{b}(\mathbf{B})$$

$\Delta\theta_{smp}$: vriespuntsdaling (°C)
K_{vd}: molaire vriespuntsdalingsconstante (°C·kg·mol^{-1})
b(B): molaliteit van opgeloste stof met formule B (mol·kg^{-1})

De waarde van K_{vd} is een eigenschap van het oplosmiddel. Zie Tabel 4-1.

Tabel 4-1 Molaire vriespuntsdalingsconstanten voor enige oplosmiddelen

Oplosmiddel	Smeltpunt/(°C)	K_{vd}/(°C·kg·mol^{-1})
water (H_2O)	0,00	1,86
benzeen (C_6H_6)	5,49	5,12
ethanol (C_2H_5OH)	– 114,4	1,99
azijnzuur (CH_3COOH)	16,45	3,90
cyclohexaan (C_2H_{12})	6,55	20,0

De nauwkeurigheid van de bepalingen die op deze manier worden gedaan, hangt sterk af van de nauwkeurigheid van de thermometer. Doorgaans is die beperkt tot 0,01 °C.

---

30 Celsius temperatuur (θ - *'thèta'* - in °C); absolute temperatuur (*T* in K). Er geldt: θ/°C = *T*/K – 273,15 (Green Book, blz. 56)

31 Eigenlijk is de formule iets ingewikkelder, maar we beperken ons hier tot de eenvoudige versie. Die geldt alleen voor *moleculaire* stoffen.

Voorbeeld 35

Ethyleenglycol (CH_2OHCH_2OH, 1,2-ethaandiol) is een veelgebruikt antivriesmiddel in het koelwater van automotoren. Er wordt 651 g ethyleenglycol opgelost in 2505 g water. Bereken het vriespunt van dit mengsel.

We berekenen eerst de molaire massa en de chemische hoeveelheid. Daarna de molaliteit en de vriespuntsdaling.

- $M(C_2H_6O_2) = 62{,}07\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

  $$n(C_2H_6O_2) = \frac{651\ \text{g}}{62{,}07\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 10{,}49\ \text{mol}$$

- $b(C_2H_6O_2) = \frac{10{,}49\ \text{mol}}{2{,}505\ \text{kg}} = 4{,}187\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

- $\Delta\theta_{\text{smp}} = K_{\text{vd}} \cdot b$ Invullen geeft:

  $\Delta\theta_{\text{smp}} = 1{,}86\ °\text{C}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times 4{,}187\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 7{,}79\ °\text{C}$

  Het smeltpunt van deze oplossing ligt bij **– 7,79 °C**.

Voorbeeld 36

0,85 gram van de organische stof mesitol ('ME') wordt opgelost in 100,0 g benzeen. Het vriespunt van deze oplossing is gelijk aan 5,16 °C.

a. Leid een formule af voor de berekening van de molaire massa van een stof met behulp van vriespuntsdaling. Daar mogen verder alleen meetwaarden en constanten in voorkomen.

b. Bereken de molaire massa van mesitol.

a. We starten met:

$\Delta\theta_{\text{smp}} = K_{\text{vd}} \cdot b(\text{B})$. Verder geldt dat $b(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{m_{\text{oplosm.}}}$ en $n(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})}$

Samen geeft dit:

$$\Delta\theta_{\text{smp}} = K_{\text{vd}} \cdot \frac{n(\text{B})}{m_{\text{oplosm.}}} = K_{\text{vd}} \cdot \frac{\frac{m(\text{B})}{M(\text{B})}}{m_{\text{oplosm.}}} = \frac{K_{\text{vd}} \cdot m(\text{B})}{M(\text{B}) \cdot m_{\text{oplosm.}}}$$

Dan volgt de gevraagde vergelijking (let op de eenheden!):

$$M(\text{B}) = \frac{K_{\text{vd}}\ °\text{C}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot m(\text{B})\ \text{g}}{\Delta\theta_{\text{smp}}\ °\text{C} \cdot m_{\text{oplosm.}}\ \text{g}} = \frac{K_{\text{vd}} \cdot m(\text{B})}{\Delta\theta_{\text{smp}} \cdot m_{\text{oplosm.}}}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\boldsymbol{M(\text{B}) = \frac{K_{\text{vd}} \cdot m(\text{B})}{\Delta\theta_{\text{smp}} \cdot m_{\text{oplosm.}}} \cdot 10^3\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

De grootheden hierin hebben de in blauw vermelde eenheden.

b. Invullen van gegevens in deze vergelijking levert op:

$$\boldsymbol{M_{\text{ME}}} = \frac{5{,}12 \times 0{,}85}{(5{,}49 - 5{,}16) \times 100{,}0} \cdot 10^3\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = \boldsymbol{1{,}3 \cdot 10^2\ \text{g}\cdot\ \text{mol}^{-1}}$$

Opgave 36

We lossen 16,7 gram ethanol op in 150,0 g water.

Bereken het vriespunt van deze oplossing.

Opgave 37

Van een bepaald koolhydraat wordt 40,0 gram opgelost in 250 gram water. Het vriespunt van de oplossing is gelijk aan – 0,869 °C.

Bereken uit deze gegevens de molaire massa van het koolhydraat.

De experimentele bepaling van de molecuulformule

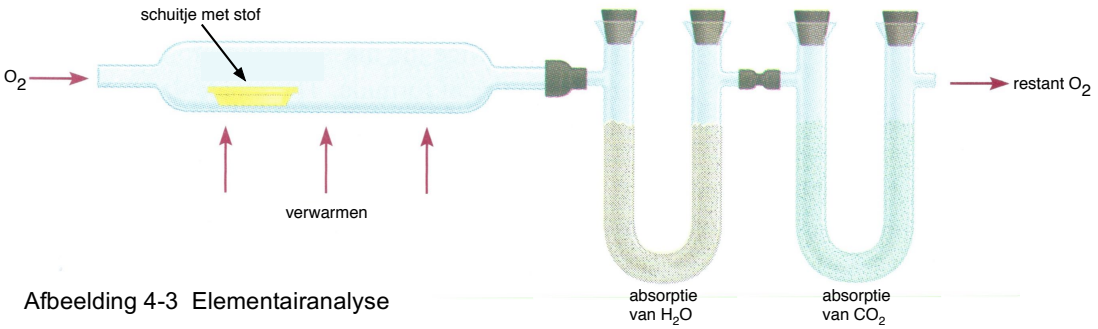
De 'elementairanalyse' werd ooit veel gebruikt voor het bepalen van de molecuulformule. Ze is voor het eerst bedacht door Justus von Liebig (Afbeelding 4-2). De methode is eenvoudig en goedkoop, en een goede rekenoefening! We bespreken die voor verbindingen met (alleen) koolstof-, waterstof-, zuurstof- en stikstofatomen.

Wat je nodig hebt is een monster van de zuivere stof en de molaire massa ervan. Er wordt gebruik gemaakt van de apparatuur in Afbeelding 4-3 (sterk vereenvoudigd; alleen de opvang van H_2O en CO_2 is weergegeven; de opvang van N_2 *niet*).

Afbeelding 4-2 Justus von Liebig (1803-1873), bedenker van o.a. vleesextracten en kunstmest met nitraat. Bron: http://www.edubilla.com/inventor/justus-von-liebig/

De werkwijze is als volgt:

- Weeg een hoeveelheid van de verbinding nauwkeurig af en breng die in het gele schuitje.
- Leid zuurstof door de buis en verhit deze krachtig zodat de stof volledig verbrandt. Hierbij worden *koolstof* en *waterstof* omgezet in resp. CO_2 en H_2O.
- CO_2 en H_2O worden apart opgevangen in buisjes met absorbens, bijvoorbeeld $CaCl_2$ om water op te vangen en CaO om CO_2 op te vangen. De buisjes - die van tevoren zijn gewogen - worden na afloop opnieuw gewogen. Hieruit wordt de *massa* CO_2 en H_2O bepaald.
- *Stikstof* wordt - in een afzonderlijk experiment en in aangepaste apparatuur - omgezet in NO en NO_2. Dat wordt vervolgens omgezet in N_2-gas. (Dat is in de afbeelding niet weergegeven). Het *volume* N_2 wordt gemeten (evenals druk en temperatuur). De eveneens vrijkomende CO_2 en H_2O worden nu niet opgevangen.



Afbeelding 4-3 Elementairanalyse

Bij de berekening van de molecuulformule van de stof stellen we die voor als $C_aH_bN_cO_d$, waarbij a, b, c en d berekend moeten worden.

- Bereken $n(C_aH_bN_cO_d)$ uit de gegeven massa en molaire massa.
- Uit $m(CO_2)$ bereken je $n(C)$ en $m(C)$.
- Uit $m(H_2O)$ bereken je $n(H)$ en $m(H)$.

- Uit het volume stikstofgas bereken je n(N) en m(N). Hiervoor is het *molaire volume* nodig (zie blz. 48).
- De massa zuurstof in de afgewogen verbinding is de resterende massa:
  $m(\mathrm{O}) = m(\mathrm{C_aH_bN_cO_d}) - m(\mathrm{C}) - m(\mathrm{H}) - m(\mathrm{N})$
- Nu kunnen we a, b, c en d berekenen:
  $$\mathrm{a} = \frac{n(\mathrm{C})}{n(\mathrm{C_aH_bN_cO_d})};\quad \mathrm{b} = \frac{n(\mathrm{H})}{n(\mathrm{C_aH_bN_cO_d})};\quad \mathrm{c} = \frac{n(\mathrm{N})}{n(\mathrm{C_aH_bN_cO_d})};\quad \mathrm{d} = \frac{n(\mathrm{O})}{n(\mathrm{C_aH_bN_cO_d})}$$

De berekening van de molecuulformule wordt gedemonstreerd met een paar voorbeelden. Eerst voor een stof met alleen C en H, daarna voor een stof met C, H, N en O.

Voorbeeld 37

De molaire massa van een organische stof, met alleen C- en H-atomen, is 28,05 g·mol^{-1}. We wegen er 1,2160 gram van af en brengen die in het schuitje van Afbeelding 4-3. Onder zuurstof doorvoeren en verhitten wordt de stof volledig verbrand. De buisjes met absorbens worden losgekoppeld en opnieuw gewogen. Er is 3,8158 gram CO_2 en 1,5624 gram H_2O ontstaan.

- We schrijven de molecuulformule als C_aH_b.
  $$n(\mathrm{C_aH_b}) = \frac{m}{M} = \frac{1{,}2160\ \mathrm{g}}{28{,}05\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}} = 0{,}04335\ \mathrm{mol}$$
- $n(\mathrm{CO_2}) = \frac{m(\mathrm{CO_2})}{M(\mathrm{CO_2})} = \frac{3{,}8158\ \mathrm{g}}{44{,}01\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}} = 0{,}08670\ \mathrm{mol}$
  $n(\mathrm{C}) = n(\mathrm{CO_2}) = 0{,}08670$ mol
- $n(\mathrm{H_2O}) = \frac{m}{M} = \frac{1{,}5624\ \mathrm{g}}{18{,}02\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}} = 0{,}08670\ \mathrm{mol}$
  $n(\mathrm{H}) = 2 \cdot n(\mathrm{H_2O}) = 2 \cdot 0{,}08670$ mol = 0,1734 mol
- We berekenen a en b:
  $$\mathrm{a} = \frac{n(\mathrm{C})}{n(\mathrm{C_aH_b})} = \frac{0{,}08670\ \mathrm{mol}}{0{,}04335\ \mathrm{mol}} = 2$$
  $$\mathrm{b} = \frac{n(\mathrm{H})}{n(\mathrm{C_aH_b})} = \frac{0{,}1734\ \mathrm{mol}}{0{,}04335\ \mathrm{mol}} = 4$$

  De molecuulformule is **C_2H_4** (etheen).

Voorbeeld 38

De molaire massa van een organische stof met C, H, N en O is gelijk aan 89,10 g·mol^{-1}. Een massa van 3,5000 g ervan wordt volledig verbrand en omgezet in 5,1864 g CO_2 en 2,4775 g H_2O. Er wordt, apart, een volume van 486,9 mL N_2 opgevangen (θ = 25 °C en p = 10^5 Pa). Bereken de molecuulformule van deze stof.

- We schrijven de molecuulformule als $C_aH_bN_cO_d$.
  $n(\mathrm{C_aH_bN_cO_d}) = \frac{m}{M} = \frac{3{,}5000\ \mathrm{g}}{89{,}10\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}} = 0{,}03928\ \mathrm{mol}$
- $n(\mathrm{CO_2}) = \frac{m(\mathrm{CO_2})}{M(\mathrm{CO_2})} = \frac{5{,}1864\ \mathrm{g}}{44{,}01\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}} = 0{,}1178\ \mathrm{mol}$
  $n(\mathrm{C}) = n(\mathrm{CO_2}) = 0{,}1178$ mol
  $m(\mathrm{C}) = n\cdot M = 0{,}1178\ \mathrm{mol} \times 12{,}01\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}} = 1{,}4153$ g

- $n(\mathrm{H_2O}) = \frac{m}{M} = \frac{2{,}4775\ \mathrm{g}}{18{,}02\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}} = 0{,}1375\ \mathrm{mol}$

  n(H) = 2·n(H_2O) = 2 · 0,1375 mol = 0,2750 mol

  m(H) = 0,2750 mol × 1,008 g·mol^{-1} = 0,2772 g

- V(N_2) = 486,9 mL = 0,4869 L

  Het molaire volume van een gas, V_m, is 24,79 ·mol^{-1} (bij gegeven θ en p):

  $n(\mathrm{N_2}) = \frac{V(\mathrm{N_2})}{V_\mathrm{m}} = \frac{0{,}4869\ \mathrm{L}}{24{,}79\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}}} = 0{,}01964\ \mathrm{mol}$

  n(N) = 2 · 0,01964 mol = 0,03928 mol

  m(N) = n · M = 0,03928 mol × 14,01 g·mol^{-1} = 0,5503 g

- m(O) = m($C_aH_bN_cO_d$) – m(C) – m(H) – m(N)

  m(O) = 3,5000 g – 1,4153 g – 0,2772 g – 0,5503 g = 1,2572 g

  $n(\mathrm{O}) = \frac{m}{M} = \frac{1{,}2572\ \mathrm{g}}{16{,}00\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}} = 0{,}07858\ \mathrm{mol}$

- We berekenen nu a, b, c en d:

  $$\mathrm{a} = \frac{n(\mathrm{C})}{n(\mathrm{C_aH_bN_cO_d})} = \frac{0{,}1178\ \mathrm{mol}}{0{,}03928\ \mathrm{mol}} = 3$$

  $$\mathrm{b} = \frac{n(\mathrm{H})}{n(\mathrm{C_aH_bN_cO_d})} = \frac{0{,}2750\ \mathrm{mol}}{0{,}03928\ \mathrm{mol}} = 7$$

  $$\mathrm{c} = \frac{n(\mathrm{N})}{n(\mathrm{C_aH_bN_cO_d})} = \frac{0{,}03928\ \mathrm{mol}}{0{,}03928\ \mathrm{mol}} = 1$$

  $$\mathrm{d} = \frac{n(\mathrm{O})}{n(\mathrm{C_aH_bN_cO_d})} = \frac{0{,}07858\ \mathrm{mol}}{0{,}03928\ \mathrm{mol}} = 2$$

  De molecuulformule is: **$C_3H_7NO_2$**.

Opgave 38

Van een verbinding (M = 70,13 g·mol^{-1}) die koolstof, waterstof en (misschien) zuurstof bevat wordt 5,2237 gram volledig verbrand tot 16,3906 g CO_2 en 6,7112 g H_2O.

a. Bepaal door middel van een berekening de molecuulformule van deze verbinding.

We voegen aan een paar mL van deze stof een paar druppels joodwater (I_2 opgelost in water) toe en schudden goed. We laten het mengsel ontmengen en er vormen zich twee lagen. De organische laag is paars; deze kleur blijft.

b. Leid uit dit gegeven af welke stof de verbinding moet zijn.

Opgave 39

Een verbinding bevat koolstof, waterstof, stikstof en zuurstof. 3,025 gram van deze verbinding wordt opgelost in 150 gram water. Met een gevoelige thermometer wordt een vriespunt van – 0,315 °C gemeten.

a. Bereken de molaire massa van deze verbinding.

Daarna wordt een elementairanalyse gedaan. Er wordt 4,3218 g van de verbinding in de apparatuur van Afbeelding 4-3 volledig omgezet in 6,3869 g CO_2 en 2,9420 g H_2O. In een afzonderlijk experiment wordt met behulp van dezelfde massa van de stof 449,7 mL N_2 opgevangen (bij p = 10^5 Pa en θ = 25 °C).

b. Bereken de molecuulformule van deze verbinding.

5 Gassen

Het molair volume van een gas

Bij het afmeten van vaste stoffen zal men meestal de massa meten. Bij vloeistoffen kan naast de massa ook het volume worden bepaald. Bij gassen echter is het afmeten van de massa zeer ongebruikelijk. Dit komt omdat gassen niet gemakkelijk gewogen kunnen worden. Je moet een afgesloten houder gebruiken, die een grote massa heeft. Daardoor is de relatieve fout in de berekende massa van het gas groot. Daarbij komt dat de opwaartse kracht van de buitenlucht zorgt voor een afwijking in de gemeten massa. Daarom meet men gassen liever af als een volume.
Maar het volume van een gas is afhankelijk van de temperatuur en de druk, zodat men steeds de meetomstandigheden (p, T) moet vermelden. Om gassen onderling te kunnen vergelijken worden ze meestal vergeleken bij *standaardomstandigheden*:

θ = 0 °C (T = 273,15 K) [32] en $p = p° = 10^5$ Pa (= 1 bar; 1 Pa = 1 N·m^{-2}) [33].

De relatie tussen de chemische hoeveelheid en het volume van een (ideaal) gas is ontdekt door de Italiaanse graaf Avogadro (*Wet van Avogadro*):

Het volume van 1 mol van een ideaal gas heeft bij 273,15 K (0 °C) en 10^5 Pa (p°) een volume van 22,71 L.[34] **Het *molair volume* (V_m) is 22,71 L·mol^{-1}.**

Bij 298,15 K (25 °C) en p° geldt: V_m = 24,79 L·mol^{-1}**.**

Het volume per mol waterstofgas is dus gelijk aan 22,71 L·mol^{-1} (bij standaardomstandigheden); idem voor chloor of welk ander gas ook:

$V_m(H_2)$ = 22,71 L·mol^{-1}
$V_m(Cl_2)$ = 22,71 L·mol^{-1} (etc.)

Afbeelding 5-1 Het volume van 1 mol gas bij 25 °C is 3,5 keer groter dan dat van een basketbal (7,1 L)

Het verband tussen de chemische hoeveelheid en het volume van een *gas* met formule B wordt dan gegeven door:

$$V(B) = n(B) \cdot V_m$$

V(B): volume van het gas met formule B (L)
n(B): chemische hoeveelheid van B (mol)
V_m: molair volume gas bij gegeven p en T (L·mol^{-1})

De berekeningen van het vorige hoofdstuk kunnen we nu uitbreiden, omdat we het volume van een hoeveelheid gas kunnen berekenen.

---

32 Zie ook voetnoot 30.

33 (**Super**script) ° betekent 'standaardomstandigheden' (Green Book blz. 57/58); géén subscript! Aanbeveling van de IUPAC sinds 1982: p° = 1,000·10^5 Pa (Green Book blz. 62).

34 Door de andere standaarddruk is het molaire volume anders dan vermeld in BiNaS tabel 7A.

Voorbeeld 39

Bij de verhitting van $KClO_3$ ontstaat er KCl en O_2. Bereken het volume O_2 dat bij standaardomstandigheden ontstaat als er 61,25 gram $KClO_3$ wordt verhit.

- De reactievergelijking is:

  $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$

- $m(KClO_3)$ = 61,25 g en $M(KClO_3)$ = 122,6 g·mol^{-1}

  $$n(\mathrm{KClO_3}) = \frac{61{,}25\ \mathrm{g}}{122{,}6\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 0{,}4998\ \mathrm{mol}$$

- We berekenen dan $n(O_2)$:

  $$\frac{n(\mathrm{KClO_3})}{2} = \frac{n(\mathrm{O_2})}{3} \quad \text{dus: } n(\mathrm{O_2}) = \frac{3}{2} \times n(\mathrm{KClO_3}) = \frac{3}{2} \times 0{,}4998\ \mathrm{mol} = 0{,}7497\ \mathrm{mol}$$

- Het volume O_2 is:

  $\boldsymbol{V(O_2)} = n(O_2) \times V_m$ = 0,7497 mol × 22,71 L·mol^{-1} = **17,03 L**

Voorbeeld 40

Bij elektrolyse van water ontstaat H_2 en O_2. Bereken het volume H_2 en O_2 bij standaardomstandigheden als er 1000 gram water wordt geëlektrolyseerd.

- De reactievergelijking luidt:

  $2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$

- $m(H_2O)$ = 1000 g en $M(H_2O)$ = 18,02 g·mol^{-1}

  $$n(\mathrm{H_2O}) = \frac{1000\ \mathrm{g}}{18{,}02\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 55{,}49\ \mathrm{mol}$$

- Met de vergelijking van De Donder berekenen we $n(O_2)$:

  $$\frac{n(\mathrm{H_2O})}{2} = \frac{n(\mathrm{H_2})}{2} = \frac{n(\mathrm{O_2})}{1}$$

  $$n(\mathrm{H_2}) = n(\mathrm{H_2O}) = 55{,}49\ \mathrm{mol}$$

  $$n(\mathrm{O_2}) = \frac{n(\mathrm{H_2O})}{2} = \frac{55{,}49\ \mathrm{mol}}{2} = 27{,}75\ \mathrm{mol}$$

Afbeelding 5-2 Amedeo Avogadro.
Bron: https://nl.wikipedia.org/wiki/Amedeo_Avogadro

- De gevraagde volumes zijn:

  $\boldsymbol{V(H_2)} = n(H_2) \times V_m$ = 55,49 mol × 22,71 L·mol^{-1} = **1,26·10^3 L**

  $\boldsymbol{V(O_2)} = n(O_2) \times V_m$ = 27,75 mol × 22,71 L·mol^{-1} = **6,30·10^2 L**

(Bij de 4 opgaven hieronder geldt voor alle gassen: θ = 0 °C en p = 10^5 Pa.)

Opgave 40

Door verhitting ondergaat $KClO_3$ de volgende reactie:

$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$

Bereken de massa $KClO_3$ (in g) nodig om 300 L O_2 te produceren.

Opgave 41

$KMnO_4$ reageert met HCl volgens de volgende reactie:

$$HCl + KMnO_4 \longrightarrow KCl + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

a. Maak de vergelijking eerst kloppend! (Doe Cl_2 als laatste)

b. Welk volume Cl_2-gas (in L) kan men maken met behulp van 15,8 gram $KMnO_4$?

Opgave 42

Men overgiet 12,0 gram NaCl met voldoende geconcentreerd zwavelzuur (H_2SO_4). Er ontstaat HCl-gas en Na_2SO_4.

a. Geef de reactievergelijking.

b. Welk volume HCl-gas (in L) komt hierbij vrij?

c. Welke massa Na_2SO_4 blijft er over (in g)?

Opgave 43

De reductie van koperoxide met waterstof verloopt als volgt:

$$CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + Cu(s)$$

Bereken het volume waterstof (in L) dat men nodig heeft voor de reductie van 10 g CuO onder standaardomstandigheden.

De wet van Boyle-Gay Lussac

Bij de meeste chemische reacties, vooral verbrandingsreacties en explosies, komt warmte vrij en zal de temperatuur dus geen 273 K zijn. Ook kan de druk verschillen van 1 bar (= 10^5 Pa). Zo geldt:

Het molair volume van een gas bij θ = 25 °C en $p°$ = 10^5 Pa is gelijk aan 24,79 $L \cdot mol^{-1}$.

Om de gasvolumes te berekenen bij willekeurige waarden van temperatuur en druk maakt men gebruik van de *wet van Boyle-Gay Lussac* (voor ideale gassen):

$$\boldsymbol{p \cdot V = n \cdot R \cdot T}$$

p: druk (Pa)
V: volume (m^3)
n: chemische hoeveelheid van het gas (mol)
R: gasconstante (8,3145 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
T: absolute temperatuur (K)

Voor één bepaalde chemische hoeveelheid gas (*n* = bekend) geldt:

$$\frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R = \text{constant}$$

Om twee situaties met elkaar te vergelijken, de één bij standaardomstandigheden en de andere bij andere omstandigheden schrijft men deze vergelijking in de vorm:

$$\boldsymbol{\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}}$$

p_1, V_1, T_1: druk, volume en temperatuur van een gas bij de *ene* situatie, bv. standaardomstandigheden
p_2, V_2, T_2: druk, volume en temperatuur bij de *andere* situatie

Voorbeeld 41

We hebben 1000 liter stikstof bij standaardomstandigheden. De temperatuur wordt verhoogd tot 30,0 °C en de druk tot 150 kPa. Wat wordt het nieuwe volume?

Stellen dat de standaardomstandigheden situatie 1 en de nieuwe omstandigheden situatie 2 zijn. Invullen van de gegevens levert het volgende op (alles in de bovenvermelde eenheden en volume in L):

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad \text{Invullen geeft: } \frac{100 \cdot 1000}{273{,}15} = \frac{150 \cdot V_2}{303}$$

$$\boldsymbol{V_2} = \frac{100 \cdot 1000 \cdot 303}{273{,}15 \cdot 150} = \mathbf{740\ L}$$

Voorbeeld 42

Stikstof-tri-jodide (NI_3) is een vaste stof die bij lichte aanraking explodeert[35]. Hierbij ontstaat N_2-gas en I_2-gas. Bij de reactie komt veel warmte vrij. Bij de berekening wordt aangenomen dat de temperatuur van de ontstane gassen 2727 °C bedraagt.
Bereken het volume gas bij de explosie van 3,95 gram NI_3.

Afbeelding 5-3 Gay Lussac.
Bron: http://www.thefamouspeople.com/profiles/joseph-louis-gay-lussac-6337.php

- De reactievergelijking is:
  $2NI_3(s) \longrightarrow N_2(g) + 3I_2(g)$
- De massa en dan de hoeveelheid NI_3 is:
  $m(NI_3) = 3{,}95$ gram en $M(NI_3) = 394{,}7\ g \cdot mol^{-1}$
  $$n(NI_3) = \frac{3{,}95\ g}{394{,}7\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}0100\ mol$$
- De vergelijking van De Donder is:
  $$\frac{n(NI_3)}{2} = \frac{n(N_2)}{1} = \frac{n(I_3)}{3} \quad \text{dan volgt:}$$
  $n(N_2) = 0{,}5 \times n(NI_3) = 0{,}5 \times 0{,}0100\ mol = 0{,}0050\ mol$
  $n(I_2) = 1{,}5 \times n(NI_3) = 1{,}5 \times 0{,}0100\ mol = 0{,}0150\ mol$
- Het totale chemische hoeveelheid gas is gelijk aan de som van beide:
  $n_{gas} = n(N_2) + n(I_2) = 0{,}0050\ mol + 0{,}0150\ mol = 0{,}0200\ mol$
- Bij standaardomstandigheden is het molair volume V_m gelijk aan $22{,}71\ L \cdot mol^{-1}$.
  $V_{gas} = n_{gas} \times V_m = 0{,}0200\ mol \times 22{,}71\ L \cdot mol^{-1} = 0{,}4542\ L$
- Dit moeten we omrekenen op de nieuwe omstandigheden (notatie zonder eenheden):
  $$\frac{100 \cdot 0{,}4542}{273} = \frac{100 \cdot V_2}{3000} \quad \text{Dus } \boldsymbol{V_2} = \frac{0{,}4542 \cdot 3000}{273} = \mathbf{4{,}99\ L}$$

Men kan deze berekening ook uitvoeren met de vergelijking $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$. Met de druk in Pascal, de temperatuur in Kelvin en de gasconstante in $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, heeft het volume de eenheid m^3, wat met analyse van de eenheden is na te gaan. We krijgen dan:

$$\boldsymbol{V} = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0{,}0200\ mol \times 8{,}3145\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 3000\ K}{1 \cdot 10^5\ Pa} = 4{,}989 \cdot 10^{-3}\ m^3 = \mathbf{4{,}99\ L}$$

[35] https://www.youtube.com/watch?v=cWMlUDT2sK8

Opgave 44

Bereken van een gas het molair volume V_m bij 546 K en 808 kPa.

Opgave 45

Een liter water (1000 g) wordt aan de kook gebracht tot alles is verdampt. De temperatuur is precies 100 °C en de druk is 100 kPa.

Bereken het volume van deze damp in m^3.

Opgave 46

Ammoniumnitraat is een explosief zout. We laten 50,0 gram ervan exploderen. De ontledingsreactie verloopt als volgt:

$$2NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2N_2(g) + 4H_2O(g) + O_2(g)$$

Bereken het volume gas als de temperatuur bij de explosie 2000 °C is.

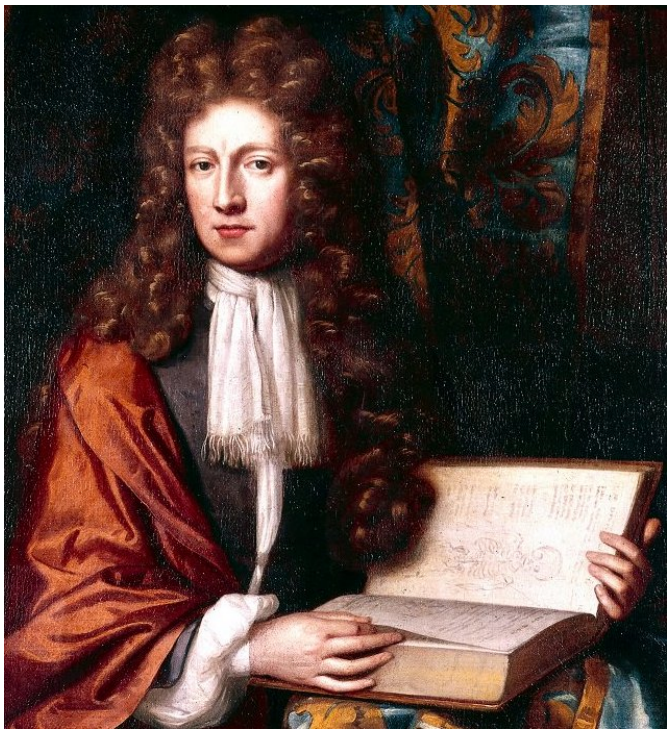
Opgave 47

TNT (tri-nitro-tolueen) explodeert volgens de reactievergelijking:

$$7C_7H_5N_3O_6 \longrightarrow 7CO(g) + 5H_2O(g) + 3N_2(g) + 7C(s)$$

De koolstof komt als de vaste stof roet vrij. De andere stoffen zijn gassen.
Men laat 1,000 kg TNT exploderen in een ruimte van 1,00 L. De temperatuur loopt op tot 2500 °C.

Bereken de druk die wordt opgebouwd tijdens deze explosie (in bar).



Robert Boyle (1627 - 1691) Iers filosoof en scheikundige/alchemist. Met zijn werk, *The Sceptical Chymist* uit 1661, vestigde hij de scheikunde als aparte tak van de natuurwetenschappen, los van de alchemie en de biologie.

Boyle ontdekte de naar hem vernoemde wetmatigheid: Het product van druk en volume van een bepaalde massa van een bepaald gas is constant als de temperatuur constant is.

Boyle, het 14de kind van een rijke Ierse familie, vond dat elke natuurwetenschappelijke theorie gebaseerd moet zijn op experimenten. Hij bestreed daarom de vier-elementenleer van Empedocles en Aristoteles (die beweerden dat alle materie zou zijn opgebouwd uit de elementen aarde, water, lucht en vuur) en voerde zelf een nieuwe elementenleer in. Hij herdefinieerde de term scheikundig element als een partikel (deeltje) dat niet verder gedeeld kan worden.

Volgens Boyle kwamen de verschillende stoffen voort uit het aantal, de beweging en de positie van de 'primaire deeltjes' (wij zouden atomen zeggen). Tussen 1656 en 1668 verbleef Boyle aan de Universiteit van Oxford, waar hij met de assistentie van Robert Hooke een luchtpomp bouwde. Hiermee voerde hij experimenten uit in verband met de fysische eigenschappen van lucht. Hij toonde ook het belang aan van lucht in de verbranding, de ademhaling en in de voortplanting van geluid.

Bron afbeelding: http://www.thefamouspeople.com/profiles/robert-boyle-5101.php

6 De reactiesnelheid

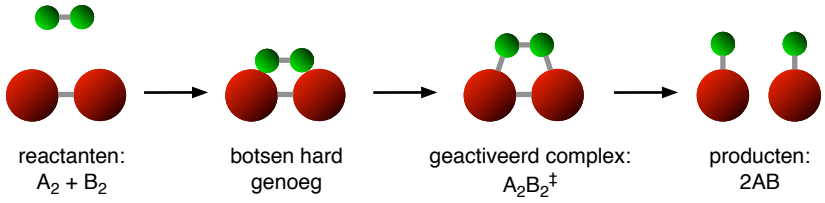
Inleiding

Chemische reacties verlopen met heel verschillende snelheden. Sommige gaan razendsnel, zoals de explosie van knalgas. Andere gaan uiterst langzaam, bijvoorbeeld de omzetting van methaan in de atmosfeer of het roesten van ijzer aan de buitenlucht. De snelheid van een reactie is erg belangrijk. In de chemische industrie bijvoorbeeld is de kennis en de beheersing van de reactiesnelheid van groot belang. Immers met een zeer trage reactie kun je op korte termijn nauwelijks producten maken.
Eerst komt de botsingstheorie aan bod. We bespreken de invloed van verdelingsgraad, concentratie, temperatuur en katalysator. Vervolgens bespreken we de reactiesnelheid kwantitatief met de reactiesnelheidsvergelijking, waarna we afsluiten met het reactiemechanisme.

Botsende deeltjes kunnen reageren

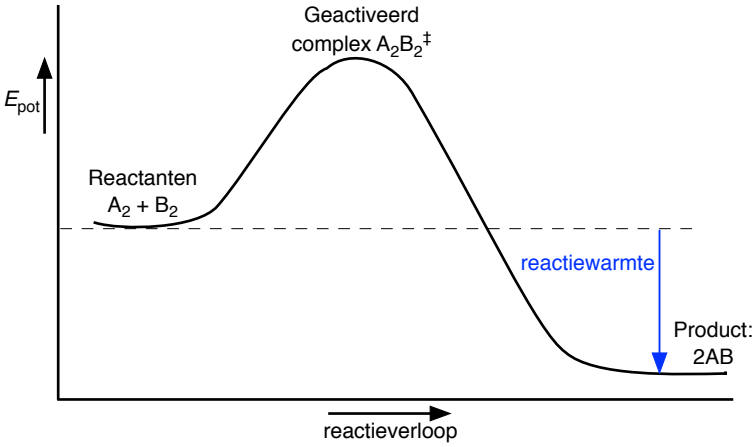
De botsingstheorie

Moleculen zijn voortdurend in beweging en botsen heel vaak met elkaar. Dat geldt vooral voor gassen en vloeistoffen: een molecuul N_2 heeft - bij standaardomstandigheden - een snelheid van ca. 475 meter per seconde en botst 5 miljard keer per seconde met een ander molecuul. De meeste van die botsingen zijn *elastisch*: de moleculen gaan na de botsing onveranderd door. Hierbij wordt kinetische energie overgedragen tussen deeltjes, maar er gaat geen energie verloren. Als de botsing hard genoeg is (de moleculen hebben voldoende kinetische energie) en als de moleculen elkaar op de juiste plek raken, leidt de botsing tot een chemische reactie. Men spreekt van een *effectieve botsing*. In Afbeelding 6-1 staat dat weergegeven voor de reactie:



Afbeelding 6-1 Verbreken en vormen van bindingen bij reactie.

$$A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB.$$



Afbeelding 6-2 Reactie-energie diagram voor een exotherme reactie

Bij een effectieve botsing ontstaat er uit de botsende moleculen een *geactiveerd complex*: een combinatie van deeltjes waarin de bindingen (—) van de oorspronkelijke moleculen nog niet geheel zijn verdwenen en die van het nieuwe molecuul nog niet volledig zijn ontstaan. Dit geactiveerd complex (met ‡ bij de formule) heeft een hogere (potentiële) energie dan de botsende moleculen samen, omdat een deel van de kinetische energie is omgezet in potentiële[36]. Daarna valt het geacti-

[36] Deze potentiele energie bestaat vooral uit de energie van de chemische bindingen in het molecuul.

veerd complex uiteen in de reactieproducten. De kinetische energie daarvan kan groter of kleiner zijn dan van de reagentia, wat overeenkomt met respectievelijk een exotherme en een endotherme reactie. Het verloop van de potentiele energie tijdens een reactie wordt weergegeven in een reactie-energie diagram (Afbeelding 6-2).

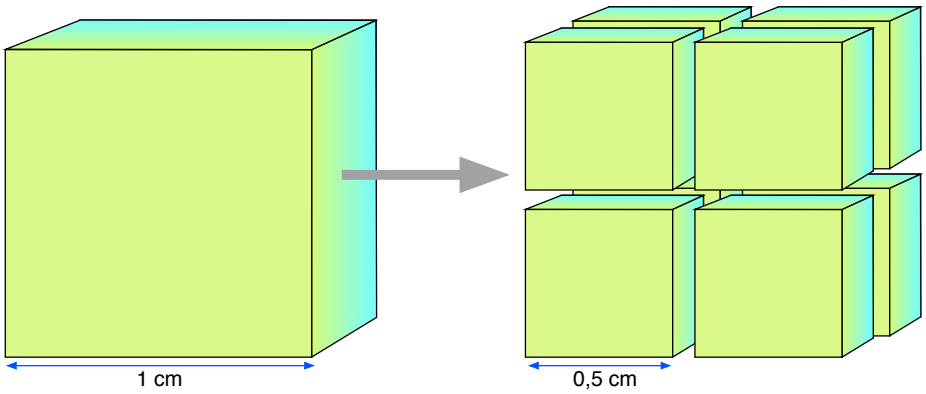
De invloed van de verdelingsgraad

Marmer bestaat vooral uit calciumcarbonaat. Als je brokjes marmer in zoutzuur brengt, reageert het tot onder andere kooldioxide:

$$CaCO_3(s) + 2H_3O^+ \longrightarrow Ca^{2+} + 3H_2O + CO_2$$

Experimenteel blijkt dat de reactie sneller verloopt als het marmer fijner is verdeeld. Hoe verklaar je dat?

De reactie verloopt alleen aan het *oppervlak* van de brokjes $CaCO_3$. Hoe groter dat oppervlak is, des te meer reacties er tegelijkertijd kunnen verlopen en des te sneller de reactie verloopt. Stel dat het marmer bestaat uit kubussen met een ribbe van 1 cm. Die worden verdeeld in kubussen met een ribbe van 0,5 cm. Hoe groot wordt het totale oppervlak dan?



Oppervlak grote kubus = 6 × (1 cm)^2 = 6 cm^2

Oppervlak 1 kleine kubus = 6 × (0,5 cm)^2 = 1,5 cm^2
Oppervlak 8 kubussen samen: 8 × 1,5 cm^2 = 12 cm^2

Afbeelding 6-3 Grote kubus verdeeld in kleinere kubussen

In Afbeelding 6-3 is te zien dat er uit 1 grote kubus 8 kleinere ontstaan met een totaal oppervlak dat twee keer zo groot is als dat van de grote kubus. Aan dit twee keer zo grote oppervlak kunnen - in dezelfde tijd - twee keer zoveel deeltjes reageren. Daarom gaat de reactie ook twee keer zo snel. Deze redenering gaat ook op voor deeltjes met een andere vorm[37].

Opgave 48

Je verkleint de (kubusvormige) brokken marmer waarbij de ribbe van alle brokken 5 keer zo klein wordt.

a. *Bereken* hoeveel keer het totale oppervlak dan groter wordt.

b. *Beredeneer* hoeveel keer een reactie sneller gaat als de brokken 10 keer zo klein worden.

Grove brokken marmer van ca. 2 cm worden opgelost is een grote overmaat zoutzuur. Het duurt 25 minuten voor alle marmer is opgelost. Men wil dit proces versnellen door kleinere brokken te gebruiken. Daartoe worden ze in een maalmachine kleiner gemaakt. De hele

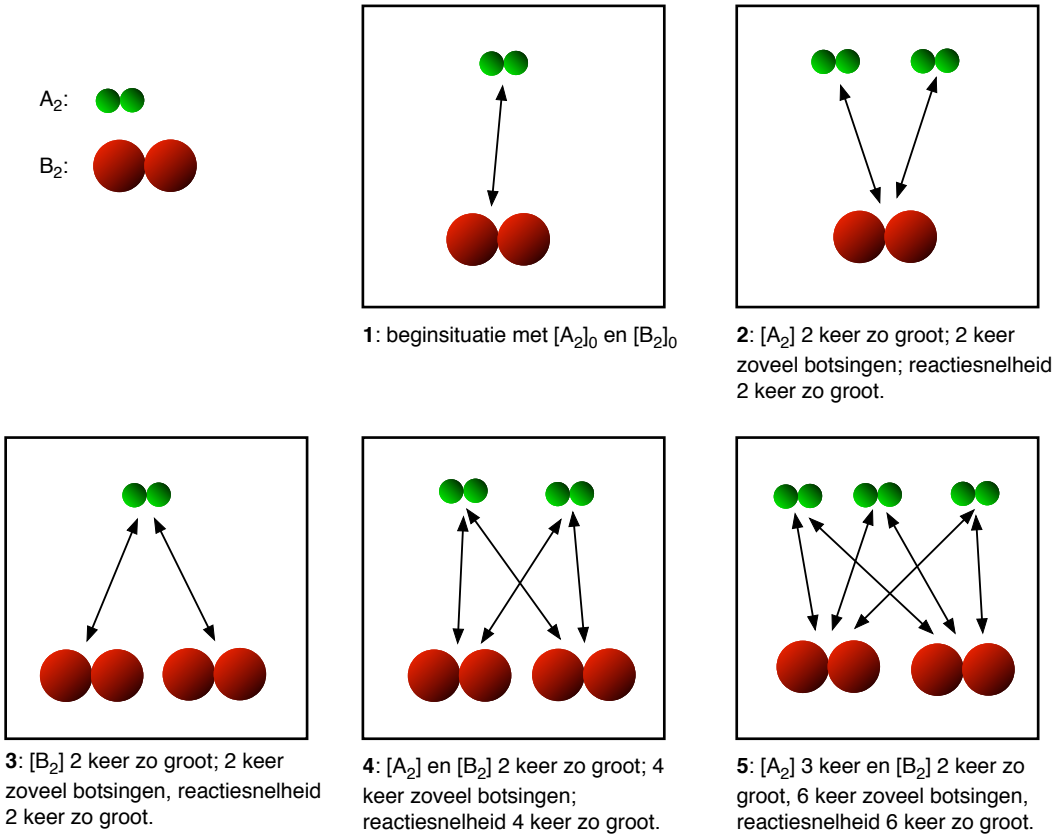
[37] Bol, piramide, onregelmatig gevormd, het maakt niet uit.

reactie wil men in maximaal 2 minuten laten verlopen.

c. Ga met een berekening na hoe groot de brokken dan maximaal moeten zijn.

De invloed van de concentratie

Uit talloze experimenten blijkt dat de reactiesnelheid stijgt als de concentratie van een reagens groter wordt. We leggen het verband tussen het aantal botsende deeltjes en de reactiesnelheid voor de reactie: $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$.
In Afbeelding 6-4 is deze reactie weergegeven bij verschillende concentraties.



Afbeelding 6-4 Reactiesnelheid en concentratie. Bindingen zijn niet apart met streepjes weergegeven.

Bij gelijkblijvende temperatuur geldt dus: hoe hoger de concentratie, des te meer botsingen er plaatsvinden en des te groter de reactiesnelheid is. Op de relatie tussen concentratie en reactiesnelheid, die vaak ingewikkelder is dan hier voorgesteld, gaan we verderop dieper in.

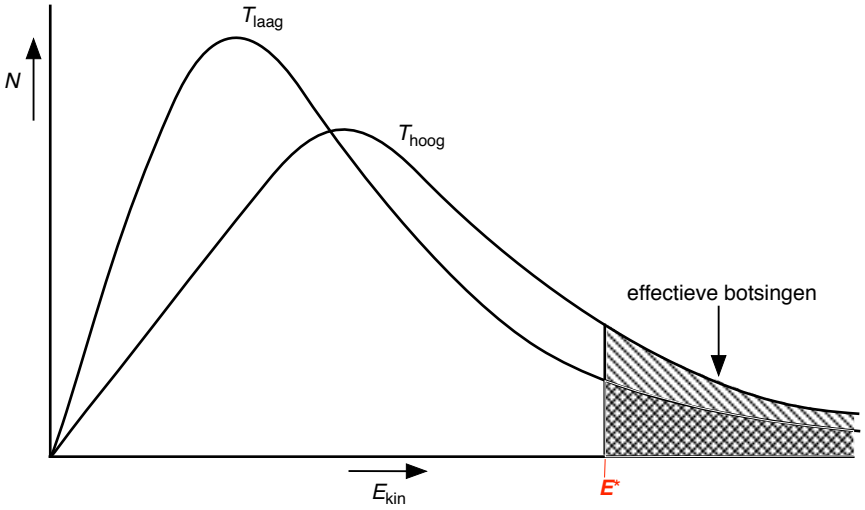
De invloed van de temperatuur

Bij hogere temperatuur gebeurt het volgende:

- Deeltjes hebben een hogere snelheid en botsen dus vaker met elkaar.
- Bij hogere snelheid is de kinetische energie van moleculen groter en is een groter deel van de botsingen effectief.

Hierdoor is de invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid groot. Een vuistregel is dat (bij normale temperaturen) de meeste reacties ca. 2 keer zo snel verlopen als de temperatuur 10 °C hoger is. Omdat moleculen zo vaak botsen, wisselen ze voortdurende kinetische energie uit. Een molecuul dat het ene moment nog zeer snel beweegt zal het andere mo-

ment veel trager bewegen. Dat maakt het feitelijk onmogelijk om van een individueel molecuul iets te zeggen. Maar we kunnen wel iets zinnigs zeggen over het *gemiddelde gedrag* van moleculen. Als je voor een gas het aantal moleculen (N) met een bepaalde kinetische energie uitzet tegen de kinetische energie (E_{kin}) krijg je het *Maxwell verdelingsdiagram* (zie Afbeelding 6-5).



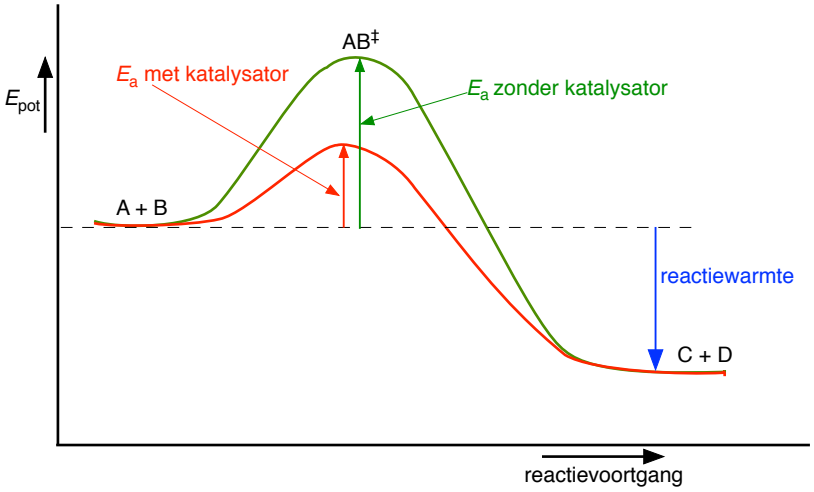
Afbeelding 6-5 Maxwell verdelingsdiagram

Hieruit blijkt:

- Er zijn weinig moleculen met een zeer lage kinetische energie.
- De meeste moleculen hebben een energie die niet erg ver van de top ligt.
- Naarmate de kinetische energie groter wordt, zijn er steeds minder moleculen met die energie.

Bij hogere temperatuur ligt de top van het diagram meer naar rechts en de curve loopt verder naar rechts uit. Moleculen met een kinetische energie groter dan E^* zullen effectief botsen. Het oppervlak onder de curve bij $E_{kin} > E^*$ is evenredig met het aantal moleculen dat effectief botst en reageert (arceringen in afbeelding). Bij hogere temperatuur is dat oppervlak groter. De reactiesnelheid is dan ook groter.

Activeringsenergie en katalysator



Afbeelding 6-6 Reactie-energiediagram met en zonder katalysator

Als de kinetische energie van botsende deeltjes groot genoeg is kunnen ze reageren. Daarbij wordt kinetische energie omgezet in potentiële energie van het geactiveerd complex. Afbeelding 6-6 is het reactie-energie diagram voor de exotherme reactie:

$$A + B \longrightarrow C + D$$

Het verschil in potentiële energie tussen de moleculen van de reagentia en het geactiveerd complex heet *activeringsenergie* (E_a). Het is ook de minimale kinetische energie die reactanten moeten hebben om producten te kunnen vormen. De activeringsenergie is

altijd positief: ze wordt opgenomen bij de vorming van het geactiveerd complex. Het energieverschil tussen reactanten en producten heet reactiewarmte (of reactie-enthalpie, zie Hoofdstuk 11). In Afbeelding 6-6 is de reactiewarmte negatief (ze wordt afgestaan).
Bij het gebruik van een katalysator zijn begin- en eindsituatie hetzelfde als bij de reactie zonder katalysator. Maar de reactie verloopt in andere tussenstappen, die aan het oppervlak van de katalysator plaatsvinden. Die tussenstappen hebben een lagere activeringsenergie dan de reactie zonder katalysator. Daarom is de fractie reagerende moleculen - en dus de reactiesnelheid - groter.

Opgave 49

a. Schets het reactie-energiediagram van een endotherme reactie A + B $\longrightarrow$ C. Teken hierin de activeringsenergie en de reactiewarmte (enthalpie).
b. Teken dit diagram voor dezelfde reactie als er een katalysator wordt gebruikt.

Opgave 50

a. Teken een Maxwell verdelingsdiagram voor een gas. Geef de minimaal benodigde kinetische energie aan voor een effectieve botsing.
b. Teken in dit diagram de minimaal benodigde kinetische energie bij gebruik van een katalysator (bij gelijke temperatuur).
c. Leg aan de hand van dit diagram uit waarom de reactiesnelheid mét katalysator groter is dan zonder.

De botsingstheorie is heel geschikt om een aantal verschijnselen met betrekking tot reacties te verklaren. Maar het kan *niet alle* verschijnselen adequaat verklaren, omdat sommige reacties niet verlopen doordat twee deeltjes voldoende hard op elkaar botsen. Voorbeelden zijn de elektrolyse van water tot waterstof en zuurstof en ontleding van zilverchloride onder invloed van licht. De botsingstheorie geeft wel een goed handvat om de reactiesnelheid te bespreken.

De reactiesnelheidsvergelijking

Wat is reactiesnelheid?

We hebben de snelheid van een reactie tot nu toe kwalitatief besproken. Chemici gebruiken vaak een kwantitatieve benadering met de grootheid *reactiesnelheid*:

> De reactiesnelheid is de snelheid waarmee de concentratie van een stof in een reactiemengsel verandert. Het symbool[38] is v, de eenheid $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

Als H_2 en Cl_2 reageren tot HCl en de concentratie H_2 verandert in 10 seconden van 1,7 $mol \cdot L^{-1}$ naar 0,9 $mol \cdot L^{-1}$, dan is de gemiddelde reactiesnelheid over die 10 seconden:

$$v_{gem.} = 0{,}08\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

Reactiemengsels bevatten echter meerdere stoffen, elk met hun eigen coëfficiënt in de reactievergelijking. Welke moet je dan nemen? Een reactie kan natuurlijk maar één snelheid hebben, ongeacht de stof waar je naar kijkt, of die nu vóór of ná de pijl staat en ongeacht de

[38] Green Book blz. 63

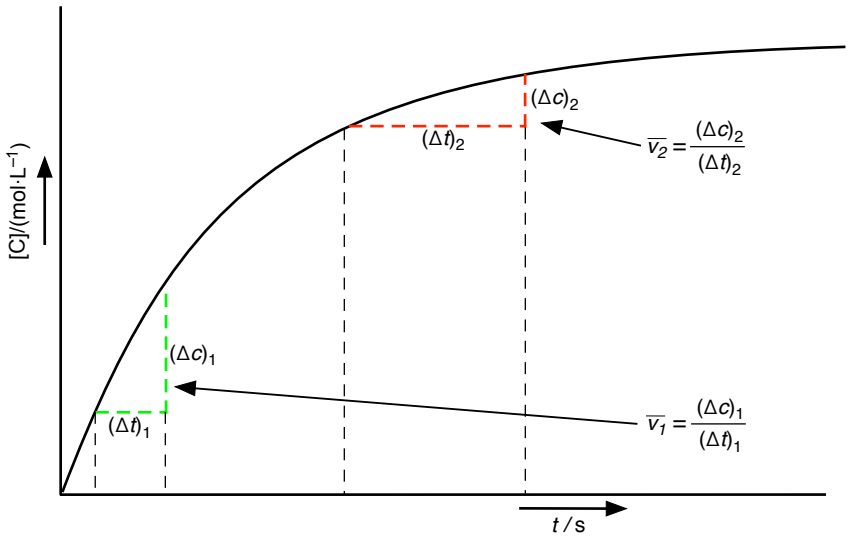
coëfficiënt die ervoor staat. Dat doen we als volgt, bijvoorbeeld voor de reactie:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Hiervoor geldt:

$$v = -\frac{1}{1} \cdot \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

De termen $\frac{\Delta[\ldots]}{\Delta t}$ geven de verandering van de concentratie weer in een tijd Δt. Die is positief voor stoffen rechts van de pijl, en negatief voor stoffen links van de pijl. Het minteken bij de termen voor N_2 en H_2 zorgt ervoor dat de waarde van de reactiesnelheid voor alle stoffen in de reactievergelijking positief is. De breuken (bijvoorbeeld $\frac{1}{3}$) zorgen ervoor dat alle termen in deze vergelijking dezelfde grootte hebben.



Afbeelding 6-7 Grafische bepaling van de reactiesnelheid

De (gemiddelde) reactiesnelheid ($\bar{v}$) over een bepaald tijdstraject ($\Delta t = t_2 - t_1$) kan worden bepaald door de concentratie van een stof op twee tijdstippen te meten. Daarna kan $\bar{v}$ berekend worden als:

$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

Als je de concentratie van een stof uitzet tegen de tijd, kun je hieruit grafisch de reactiesnelheid bepalen. Bijvoorbeeld voor een eenvoudige reactie

$2A + B \longrightarrow C$ (Afbeelding 6-7).

De reactiesnelheid op één bepaald moment is de helling van deze curve op dat tijdstip. Goed te zien is dat de reactiesnelheid in het begin groot is en daarna afneemt tot nul, dus $\overline{v_1} > \overline{v_2}$. Dat is ook logisch, want er is steeds minder A en B aanwezig.

Opgave 51

In een vat van 5,0 L zit 2 mol A en 1 mol B. De reactie wordt gestart.

a. Teken het verloop van de concentraties [A], [B] en [C] tegen de tijd in één grafiek.

b. Noteer de vergelijking voor de reactiesnelheid voor de drie stoffen in deze reactie.

Op een bepaald moment *t* is de reactiesnelheid voor stof C gelijk aan $3 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}·s^{-1}.

c. Bereken de verandering van [A] per tijdseenheid, $\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$, op dat moment.

Opgave 52

De reactie tussen stikstofmonooxide en zuurstof verloopt als volgt:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Er wordt 10,0 mol NO en 5,0 mol O_2 bijeengebracht in een vat van 100,0 L. Na 15 s is 30 % van het NO omgezet.

a. Noteer de vergelijking van de reactiesnelheid voor NO en O_2.

b. Bereken de gemiddelde reactiesnelheid over deze 15 s (in $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$).

De vergelijking voor de reactiesnelheid

Meestal wordt de reactiesnelheid geformuleerd als functie van de (actuele) concentratie van de reactanten. We laten zien hoe dat gedaan wordt.
De reactiesnelheid neemt toe bij grotere concentratie van de reagerende stoffen. Meestal bestaat er een eenvoudig verband tussen concentratie en reactiesnelheid. Voor de reactie:

$$Mg(s) + 2H_3O^+ \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g) + 2H_2O(l)$$

geldt: $v \sim [H_3O^+]^2$. De reactiesnelheid is evenredig met het kwadraat van $[H_3O^+]$: wordt $[H_3O^+]$ twee keer zo groot, dan wordt de reactiesnelheid 4 keer zo groot.

En voor de reactie van thiosulfaat met zoutzuur:

$$S_2O_3^{2-}(aq) + 2H_3O^+ \longrightarrow S(s) + SO_2(aq) + 3H_2O(l)$$

geldt: $v \sim [S_2O_3^{2-}]$. De reactiesnelheid is evenredig met de concentratie thiosulfaat-ionen.

Het lijkt nu dat de reactiesnelheid evenredig is met de concentratie tot een macht die gelijk is aan de coëfficiënt in de reactievergelijking. *Uit experimenteel onderzoek* blijkt echter dat dit niet altijd waar is. Bijvoorbeeld voor de reactie:

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

geldt: $v \sim [N_2O_5]$ en niet: $v \sim [N_2O_5]^2$

En voor de reactie:

$$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

geldt: $v \sim [NO]^2 \cdot [H_2]$ en niet: $v \sim [NO]^2 \cdot [H_2]^2$

Hieruit blijkt dat de vergelijking voor de reactiesnelheid niet kan worden afgeleid uit de reactievergelijking, maar *alleen experimenteel bepaald* kan worden.

Voor een reactie:

$aA + bB \longrightarrow cC + dD$ geldt de vergelijking voor de reactiesnelheid:

$$\boldsymbol{v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n}$$

v: reactiesnelheid in $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
m: de reactieorde voor A
n: de reactieorde voor B.
k: de *snelheidsconstante* (afhankelijk van *T*)

De grootte van *m* en *n* (*reactieorde* voor A en voor B) kan *alleen experimenteel* worden bepaald. De som (*m* + *n*) heet de *totale reactieorde*. De eenheid van *k* (de *snelheidsconstante*) hangt af van de totale reactieorde. De waarde van *k* is temperatuurafhankelijk.

De vergelijking voor de reactiesnelheid wordt bepaald door de reactie te laten verlopen bij verschillende beginconcentraties van de reactanten en de verandering van de concentraties te meten. De feitelijke techniek van deze metingen is vaak ingewikkeld. Die bespreken we niet.

Voorbeeld 43

Er wordt een aantal experimenten gedaan bij verschillende beginconcentraties NO en O_2 bij de reactie: $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$

Telkens wordt de reactiesnelheid gemeten (bij dezelfde *T*):

Experiment	[NO]/(mol·L^{-1})	[O_2]/(mol·L^{-1})	*v*/(mol·L^{-1}·s^{-1})
1	1,0·10^{-4}	1,0·10^{-4}	2,8·10^{-6}
2	1,0·10^{-4}	3,0·10^{-4}	8,4·10^{-6}
3	2,0·10^{-4}	3,0·10^{-4}	3,4·10^{-5}

- Uit experimenten 1 en 2 blijkt dat de reactiesnelheid drie keer zo groot wordt als [O_2] drie keer zo groot wordt (bij constante [NO]). Daaruit volgt: $v \sim [O_2]^1$.
- Uit experimenten 2 en 3 blijkt dat de reactiesnelheid 4 keer zo groot wordt als de [NO] twee keer zo groot wordt (bij constante [O_2]). Hieruit blijkt: $v \sim [NO]^2$.
- De experimenteel gevonden snelheidsvergelijking voor deze reactie is dus:

  $\boldsymbol{v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]}$

  Deze komt (toevallig) overeen met de reactievergelijking.
- De eenheid van *k* is hier gelijk aan (de totale reactie-orde = 3):

  $$\frac{\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}}{(\mathrm{mol \cdot L^{-1}})^3} = \mathbf{L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}}$$

Experimentele bepaling van *k* en E_a

De bepaling van de snelheidsconstante

Uit experimentele gegevens van een reactie kan de grootte van *k* bij een bepaalde temperatuur worden bepaald. Uit Voorbeeld 43 volgt:

$$k = \frac{v}{[\mathrm{NO}]^2 \cdot [\mathrm{O_2}]} \quad \mathrm{L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}}$$

Uitgaande van de gegevens van de 5 experimenten berekenen we in de laatste kolom *k*:

Experiment	[NO]/(mol·L^{-1})	[O_2]/(mol·L^{-1})	*v*/(mol·L^{-1}·s^{-1})	*k*/(L^2·mol^{-2}·s^{-1})
1	1,0·10^{-4}	1,0·10^{-4}	2,8·10^{-6}	2,8·10^{6}
2	1,0·10^{-4}	3,0·10^{-4}	8,4·10^{-6}	2,8·10^{6}
3	2,0·10^{-4}	3,0·10^{-4}	3,4·10^{-5}	2,8·10^{6}

De snelheidsconstante is dus gelijk aan 2,8·10^6 L^2·mol^{-2}·s^{-1}.

Opgave 53

Bij de reactie van pyridine en joodmethaan in oplosmiddel benzeen ontstaat een zout:

$$C_5H_5N + CH_3I \longrightarrow C_5H_5NCH_3^+I^-$$

De reactie wordt een paar keer uitgevoerd bij 25 °C met verschillende beginconcentraties van de reactanten. De reactiesnelheid wordt gemeten.

experiment	$[C_5H_5N]/(mol \cdot L^{-1})$	$CH_3I/(mol \cdot L^{-1})$	$v/(mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$
1	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$7{,}5 \cdot 10^{-7}$
2	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$
3	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$

a. Leid uit deze gegevens de vergelijking van de reactiesnelheid af.

b. Bereken de snelheidsconstante *k* bij 25 °C (met eenheid).

De bepaling van de activeringsenergie

De snelheidsconstante *k* wordt groter als de temperatuur hoger wordt en daalt als de activeringsenergie stijgt. De Zweed Svante Arrhenius formuleerde de vergelijking:

$$\boldsymbol{k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}}$$

k: snelheidsconstante
A: pre-exponentiële factor, zelfde eenheid als k
E_a: activeringsenergie ($J \cdot mol^{-1}$)
R: gasconstante ($8{,}3145\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
T: (absolute) temperatuur (K)

A is de *pre-exponentiële factor* voor de reactie en is een maat voor de botsingsfrequentie van moleculen; ze is evenredig met de wortel van de absolute temperatuur *T*. Maar de e-factor is veel sterker van de temperatuur afhankelijk, en des te meer naarmate E_a groter is. Veel snelheidsconstanten voldoen aan de vergelijking van Arrhenius, maar niet alle. We bepalen de waarde van E_a (en *A*) uit experimentele gegevens van de reactiesnelheid.

Voorbeeld 44

De ontleding van ethanal is een tweede-orde reactie en verloopt als volgt:

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

Deze reactie wordt bij verschillende temperaturen uitgevoerd. Telkens wordt de snelheidsconstante bepaald (met de methode van de beginsnelheden):

T/K	$k/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	*T*/K	$k/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$
700	0,011	910	20,0
760	0,105	1000	145
810	0,789		

Zoals we hierboven zagen is *k* niet recht evenredig met E_a of *T*. Daarom herschrijven we de vergelijking voor *k* door de natuurlijke logaritme te nemen[39]:

$$\ln k = \ln A + \ln e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Dan volgt:}$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Deze vergelijking is van het type *y* = a*x* + b, waarbij $x = \frac{1}{T}$ en *y* = ln *k*. De helling van de lijn is gelijk aan $-\frac{E_a}{R}$ en het snijpunt met de *y*-as is gelijk aan ln *A* (Afbeelding 6-8).

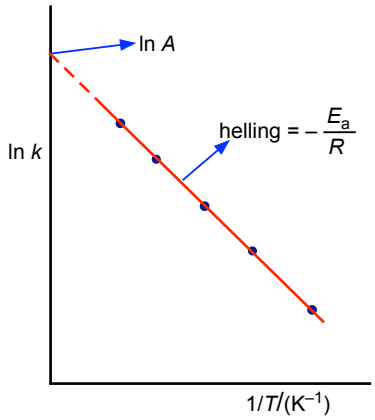
De aanpak is als volgt:

[39] Immers: "De log die dom is, maakt recht wat krom is."

- Bereken voor elke temperatuur de waarde van $\frac{1}{T}$ en ln *k*. Zet in tabel.

T/K	*k*/(L·mol^{-1}·s^{-1})	(1/*T*)/(K^{-1})	ln *k*
700	0,011	1,43·10^{-3}	– 4,5
760	0,105	1,32·10^{-3}	– 2,25
810	0,789	1,23·10^{-3}	– 0,24
910	20,0	1,10·10^{-3}	3,00
1000	145	1,00·10^{-3}	4,98

- Zet ln *k* uit tegen $\frac{1}{T}$ en trek een rechte lijn door de punten.
- Bepaal de helling van de lijn; die is gelijk aan $-\frac{E_a}{R}$. Bereken hieruit E_a.
- Het snijpunt van de rechte met de *y*-as is gelijk aan ln *A*. Bereken *A*. (Die heeft hier eenheid L·mol^{-1}·s^{-1})

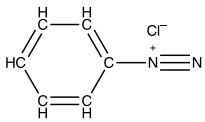


Afbeelding 6-8 ln *k* tegen 1/*T*

De berekening gaat veel sneller met lineaire regressie[40] op je calculator. Dan vindt je:

- $-E_a/R = -22443$ K
  dus: $\boldsymbol{E_a}$ **=** 22443 K × 8,3145 J·mol^{-1}·K^{-1} = **1,9·10^5 J·mol^{-1}**.
- ln *A* = 27,5 en: ***A*** **=** e^{27,5} = **8,7·10^{11} L·mol^{-1}·s^{-1}**

Opgave 54



Benzeendiazoniumchloride kan ontleden in chloorbenzeen en stikstof.

$$C_6H_5N_2^+Cl^- \longrightarrow C_6H_5Cl + N_2$$

De reactie wordt bij verschillende temperaturen uitgevoerd en telkens wordt de snelheidsconstante bepaald als functie van de temperatuur (zie tabel).

θ/°C	*k*/(s^{-1})
5	1,5·10^{-6}
25	4,1·10^{-5}
35	2,0·10^{-4}
50	1,4·10^{-3}

a. Leid de vergelijking voor de snelheid van deze reactie af.

b. Bereken uit deze gegevens de waarde van de activeringsenergie E_A en de pre-exponentiële factor *A*.

Het reactiemechanisme

De experimentele vergelijking voor de reactiesnelheid lijkt soms niet in overeenstemming te zijn met de reactievergelijking. Volgens de botsingstheorie immers moeten bij een reactie de deeltjes van de reactanten met elkaar botsen en hoe meer moleculen er in de reactievergelijking staan, des te meer er tegelijk en precies in de goede oriëntatie moeten botsen. Maar de kans *daarop* is enorm klein en de bijbehorende reactiesnelheid zou vrijwel gelijk aan nul moeten zijn.

Het probleem met deze redenering is de aanname dat de reactievergelijking precies - op moleculaire schaal - beschrijft wat deeltjes doen bij een reactie. Dat is echter niet zo: een reactievergelijking beschrijft alleen de situatie aan het *begin* en aan het *einde* van de reactie,

[40] Zie de Bijlage op blz. 165. Zoek uit hoe lineaire regressie werkt op je eigen calculator.

en zegt niets over wat daartussen gebeurt. In werkelijkheid verloopt een reactie in een aantal stappen (*elementaire reacties*) die ná elkaar verlopen en die een heel verschillende snelheid kunnen hebben. Deze opeenvolging van elementaire reacties vormt het *reactiemechanisme*.

Voorbeeld 45

De vergelijking voor de reactie tussen NO_2 en CO is;

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

Je zou verwachten dat bij deze eenvoudige reactie een NO_2-molecuul botst met een CO-molecuul, waarbij een O-atoom wordt overgedragen. De snelheid hangt dan af van de concentraties van NO_2 én van CO. De reactiesnelheid zou dan zijn: $v = k\cdot[NO_2]\cdot[CO]$
Maar uit experimenten wordt een andere reactiesnelheidsvergelijking afgeleid: $v = k\cdot[NO_2]^2$
De reactiesnelheid is dus evenredig met $[NO_2]^2$ en onafhankelijk van [CO]! Dit betekent dat het hiervoor beschreven reactiemechanisme niet klopt. Hoe kan dat?

In feite bestaat deze reactie uit twee elementaire reacties:

1 $NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO_3 + NO$ (verloopt traag)

2 $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$ (verloopt snel)

Elementaire reacties verlopen *precies* zoals de vergelijking ze beschrijft en dus kan uit de reactievergelijking van een elementaire reactie diens snelheidsvergelijking worden afgeleid.

- Stap 1: twee moleculen NO_2 botsen. Als die botsing hard genoeg is en de juiste oriëntatie heeft, vindt omzetting plaats in NO_3 en NO. Deze stap is traag. De vergelijking voor de reactiesnelheid van deze stap:
  $v_1 = k_1\cdot[NO_2]\cdot[NO_2] = k_1\cdot[NO_2]^2$
- Stap 2: een NO_3-molecuul botst tegen een CO-molecuul, waarbij een O-atoom wordt overgedragen van NO_3 naar CO. Deze stap is snel, maar moet 'wachten' op de producten van de eerste stap. De reactiesnelheid van de tweede stap is:
  $v_2 = k_2\cdot[NO_3]\cdot[CO]$

De eerste stap is de traagste en bepaalt dus de snelheid van de overall reactie. De reactiesnelheidsvergelijking hiervan is dus gelijk aan die van stap 1: $v = k\cdot[NO_2]^2$.

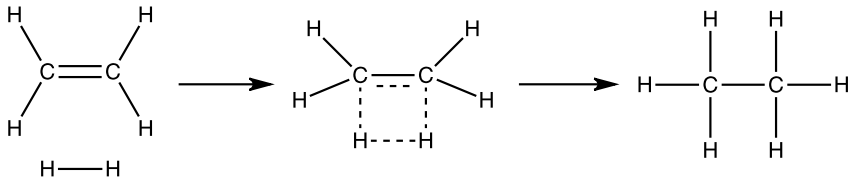
Deeltjes die bij een elementaire reactie worden gevormd en bij een volgende weer worden omgezet noemt men *intermediairen*. In bovenstaande elementaire reacties is dat bijvoorbeeld NO_3. Intermediairen komen niet voor in de overall reactie.
Bovenstaand voorbeeld is een goede illustratie van de invloed van het reactiemechanisme op de snelheidsvergelijking. Maar we maken hier twee opmerkingen bij:

1 Het bedenken van een reactiemechanisme is lastig. In eerste instantie heeft een onderzoeker alleen gegevens over de reactiesnelheid en de concentratie. Daar moet een reactiemechanisme bij bedacht worden. Vervolgens moet de onderzoeker daar bewijzen voor vinden. Dat kan bijvoorbeeld door na te gaan of de deeltjes die in zijn reactiemechanisme staan ook echt voorkomen in het mengsel. Dat stelt hoge eisen aan de techniek en aan de vaardigheden van de onderzoeker.

2 Veel reactiemechanismes zitten ingewikkeld in elkaar: er zijn veel stappen en de eerste hoeft niet de traagste te zijn. Het afleiden van de snelheidsvergelijking bij zo'n reactiemechanisme is dan veel werk. Maar men weet altijd de experimenteel bepaalde snelheid en die bepaalt of je eigen bedenksel juist is.

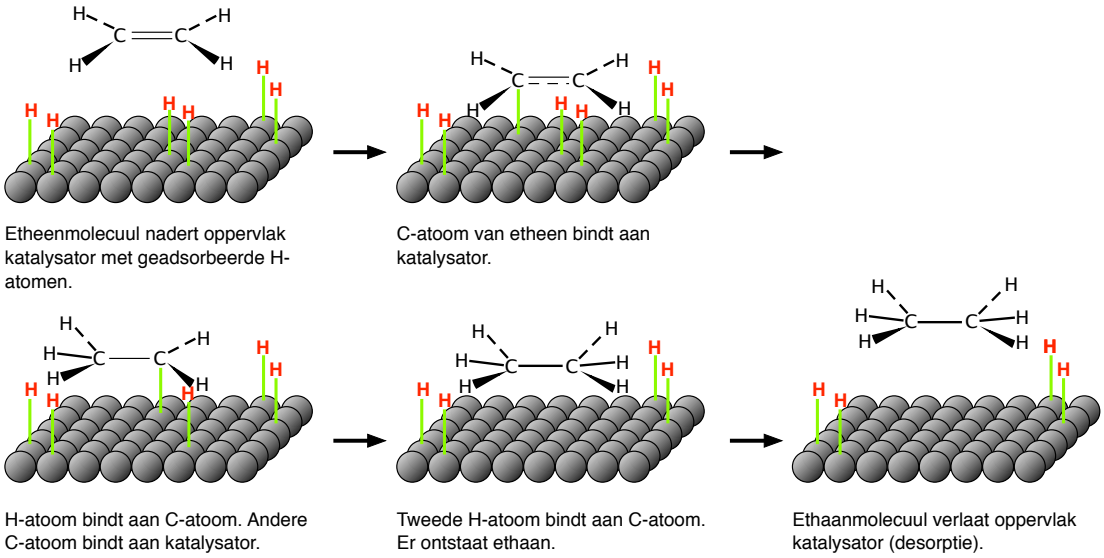
Katalysator en reactiemechanisme

Een katalysator versnelt de reactie doordat er een ander reactiemechanisme optreedt met een lagere activeringsenergie. We laten dat zien aan de hand van de reactie van waterstof met etheen. Zonder katalysator (Afbeelding 6-9) verloopt deze reactie extreem traag, omdat de activeringsenergie voor de vorming van het geactiveerd complex erg hoog is.

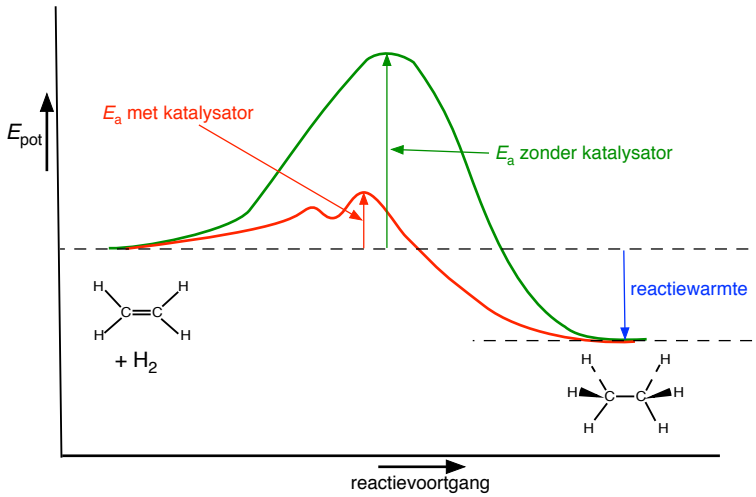


Afbeelding 6-9 De additie van H_2 aan etheen

Bij het gebruik van een katalysator treedt er een ander reactiemechanisme op (Afbeelding 6-11). Waterstofmoleculen adsorberen aan het katalysator-oppervlak, waarbij waterstofatomen (**H**) bindingen (—) vormen met de katalysator-atomen.



Afbeelding 6-11 De additie van H_2 aan etheen bij gebruik van een katalysator



Afbeelding 6-10 Reactie-energiediagram met en zonder katalysator

Als een molecuul etheen geadsorbeerd wordt, kunnen de C-atomen ervan een binding aangaan met de atomen van de katalysator en vervolgens met H-atomen op het katalysator-oppervlak. Er wordt - in twee stappen - een molecuul ethaan gevormd dat het oppervlak weer verlaat (*de*sorptie). In het reactie-energiediagram (Afbeelding 6-10) is het verschil tussen de activeringsenergie van beide reacties goed te zien. Door de veel lagere activeringsenergie van de reactie met katalysator kan een veel grotere fractie van de moleculen reageren en verloopt de reactie dus veel sneller.

Opgave 55

Geef een verklaring voor de twee toppen in de rode curve van Afbeelding 6-10.

Opgave 56

Fotochemische smog ontstaat als er veel verontreiniging in de atmosfeer zit bij zonnig weer. Verontreinigende koolwaterstoffen worden dan omgezet in - onder andere - formaldehyde (CH_2O, methanal). Die stof irriteert ogen en slijmvliezen al bij zeer lage concentraties. Formaldehyde wordt gevormd door de reactie van etheen met ozon onder invloed van licht:

$$2C_2H_4(g) + 2O_3(g) \longrightarrow 4CH_2O(g) + O_2(g)$$

Een aantal experimenten wordt gedaan met verschillende concentraties stoffen en de verandering van de concentratie methanal in een tijdsbestek Δt wordt bepaald:

Experiment	$[C_2H_4]/(mol \cdot L^{-1})$	$[O_3]/(mol \cdot L^{-1})$	$\frac{\Delta[CH_2O]}{\Delta t}/(mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$
1	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	$0{,}5 \cdot 10^{-7}$	$2{,}0 \cdot 10^{-12}$
2	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$6{,}0 \cdot 10^{-12}$
3	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	$8{,}0 \cdot 10^{-12}$

a. Bereken $\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t}$ voor experiment 1.

b. Bereken de reactie-orde voor O_3 en daarna voor C_2H_4.

c. Bereken de grootte van *k*, en geef die weer met de juiste eenheid.

d. Bereken de reactiesnelheid als $[C_2H_4] = [O_3] = 2{,}0 \cdot 10^{-7}$ $mol \cdot L^{-1}$.

Opgave 57

De reactie tussen NO en O_2 is hiervoor besproken (Voorbeeld 43).

a. Geef de vergelijking voor de reactiesnelheid als functie van de concentraties.

Leid af met welke factor de reactiesnelheid van deze reactie vermindert of vermeerdert als we de volgende veranderingen aanbrengen bij constante temperatuur:

b. De concentratie van O_2 wordt verdubbeld en die van NO blijft gelijk.

c. De concentratie van NO én van O_2 wordt verdubbeld.

d. Het volume van het reactievat wordt verdubbeld. De hoeveelheid NO en O_2 blijft constant.

e. Er wordt een inert gas toegevoegd, bij constant volume.

Opgave 58

Gegeven de reactie: $2A + B \longrightarrow C$

Experimenteel heeft men vastgesteld: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$

Molaire massa's: $M(A) = 40$ $g \cdot mol^{-1}$ en $M(B) = 75$ $g \cdot mol^{-1}$. De snelheidsconstante *k* is 0,10.

36 g A en 15 g B wordt opgelost en aangelengd tot een volume van 1,00 L.

a. Bepaal wat de eenheid van *k* is.

b. Bereken de beginsnelheid van deze reactie.

Op een bepaald moment heeft 30 % van stof A gereageerd.

c. Hoe groot is de reactiesnelheid op dat moment?

7 Chemische evenwichten

Vereiste voorkennis

- Je weet wat een chemisch evenwicht is en kent de termen evenwichtsconstante *K*, concentratiebreuk *Q* en insteltijd.
- Je kunt de relatie tussen de concentratiebreuk en de evenwichtsconstante beschrijven, bij evenwicht en bij een situatie zonder evenwicht.
- Je kunt bij een redenering over evenwichten en veranderingen daarin, een *c*-*t*-diagram tekenen (concentratie tegen tijd) en een *v*-*t*-diagram (reactiesnelheid tegen tijd).

Het is belangrijk om de kwalitatieve redeneringen over evenwichten die je geleerd hebt, goed kwantitatief te onderbouwen. Daarom onderzoeken we de effecten van diverse veranderingen bij gasreacties in evenwicht. Daarna gaan we na hoe evenwichten van slecht oplosbare zouten zich gedragen. We gaan uit van eenvoudige reacties, omdat bij reacties met grotere coëfficiënten derdegraads wiskundige vergelijkingen gebruikt moeten worden. Dat ligt buiten het bestek van deze leerstof.

Evenwichten bij gasreacties

Neem de reactie in evenwicht: $aA(g) + bB(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC(g) + dD(g)$

Bij evenwicht is de reactiesnelheid naar rechts (v_1) gelijk aan die naar links (v_2): $v_1 = v_2$. En de concentraties van alle stoffen zijn constant. Dan geldt de evenwichtsvoorwaarde:

$$\boldsymbol{K_c} = \frac{[\mathrm{C}]^{\mathrm{c}} \cdot [\mathrm{D}]^{\mathrm{d}}}{[\mathrm{A}]^{\mathrm{a}} \cdot [\mathrm{B}]^{\mathrm{b}}} = \boldsymbol{Q_c} \quad \text{of: } \boldsymbol{K_p} = \frac{\boldsymbol{p}(\mathrm{C})^{\mathrm{c}} \cdot \boldsymbol{p}(\mathrm{D})^{\mathrm{d}}}{\boldsymbol{p}(\mathrm{A})^{\mathrm{a}} \cdot \boldsymbol{p}(\mathrm{B})^{\mathrm{b}}} = \boldsymbol{Q_p}$$

K: evenwichtsconstante gebaseerd op concentratie (*c*) of druk (*p*)
Q: concentratiebreuk gebaseerd op concentratie (*c*) of druk (*p*)

Alleen concentraties (of drukken) van *homogeen* opgeloste stoffen worden in de concentratiebreuk opgenomen; zuivere vloeistoffen of vaste stoffen (bijvoorbeeld neerslagen) niet.

We bespreken een aantal onderwerpen met betrekking tot evenwichten bij gasreacties:

- Hoe groot worden de concentraties als je een gasmengsel in evenwicht laat komen?
- Hoe groot worden de evenwichtsconcentraties als je een verandering aanbrengt: stoffen toevoegen of wegnemen, druk veranderen, temperatuur veranderen?

Concentraties na instellen van een evenwicht

Hoe groot worden de concentraties als in een gasmengsel zich een evenwicht instelt?

Voorbeeld 46

De reactie die we onderzoeken is die van H_2 en I_2 tot HI:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

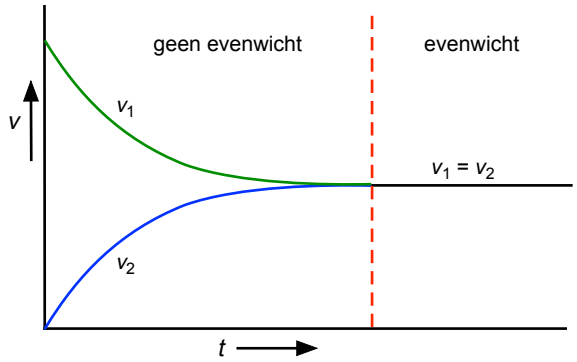
Hiervoor geldt bij een temperatuur van 750: $K = \frac{[\mathrm{HI}]^2}{[\mathrm{H_2}] \cdot [\mathrm{I_2}]} = 70$

We brengen 10 mol H_2 en 8,0 mol I_2 in een vat van 1,00 m^3, verwarmen dit op een constante temperatuur van 750 K en laten het evenwicht zich instellen.

a. Schets het *v*-*t*-diagram.

b. Bereken de evenwichtsconcentraties (in mol·L^{-1}).

a. *v-t*-diagram:
Op t = 0 geldt: v_2 = 0 mol·L^{-1}·s^{-1} (omdat er nog geen HI is) en v_1 is maximaal. De concentraties van de reactanten zullen dalen en dus v_1 ook. Er wordt HI gevormd en daardoor stijgt v_2. Dat gaat door tot beide reacties even snel verlopen en er een evenwicht ontstaat.



Afbeelding 7-1 *v-t*- diagram bij Voorbeeld 46

b. We berekenen de evenwichtsconcentraties:

- Eerst berekenen we de beginconcentraties:
  $[H_2]_0$ = 0,010 mol·L^{-1}; $[I_2]_0$ = 0,0080 mol·L^{-1}; $[HI]_0$ = 0 mol·L^{-1}
- Vóór het instellen van het evenwicht is er nog geen HI en is de concentratiebreuk Q_c gelijk aan nul en dus niet gelijk aan de evenwichtsconstante K_c.
- Bij het instellen van het evenwicht zal er een bepaalde hoeveelheid H_2 en I_2 omgezet worden in HI. We weten niet hoe groot die hoeveelheid is, maar wél dat er na het instellen van het evenwicht weer geldt: $K_c = Q_c = 70$.
  We noemen de verandering van $[H_2]$ 'x'. We kunnen dan de concentraties bij evenwicht benoemen met behulp van x. We doen dat in tabelvorm. Daarna vullen we de evenwichtsvoorwaarde in en rekenen x uit. Tot slot kunnen we dan de gevraagde concentraties berekenen:

Begin met verandering in $[H_2]$; werk stap-voor-stap de andere veranderingen uit, daarna de evenwichtsconcentraties.

Situatie	$[H_2]$/(mol·L^{-1})	$[I_2]$/(mol·L^{-1})	[HI]/(mol·L^{-1})
in het begin	0,010	0,0080	0
verandering (+/–)	– x	– x	+ 2x
bij evenwicht	0,010 – x	0,0080 – x	2x

- We vullen de concentraties van de laatste regel in bij de evenwichtsvoorwaarde en werken dit helemaal uit om de waarde van x te berekenen:

$$K = \frac{(2x)^2}{(0{,}010 - x)\cdot(0{,}0080 - x)} = 70$$

$$4x^2 = 70 \times (8{,}00\cdot10^{-5} - 0{,}010\cdot x - 0{,}0080\cdot x + x^2)$$

$$4x^2 = 5{,}60\cdot10^{-3} - 1{,}26\cdot x + 70\cdot x^2$$

$$66\cdot x^2 - 1{,}26\cdot x + 5{,}60\cdot10^{-3} = 0$$

- Dit is een vergelijking van het type: $a\cdot x^2 + b\cdot x + c = 0$
- De wortels van deze vergelijking vinden[41] we met:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{+1{,}26 \pm \sqrt{(-1{,}26)^2 - 4\cdot 66\cdot 5{,}60\cdot 10^{-3}}}{2\cdot 66}$$

[41] Je kunt de wortels soms ook berekenen met je calculator. Zoek uit hoe dat op *jouw* calculator kan. Dat scheelt tijd.

- Uitrekenen levert twee waarden voor x op:
  x = 0,01205 mol·L^{-1} en x = 0,007042 mol·L^{-1}
  Een tweedegraads vergelijking heeft twee wortels, maar binnen de scheikunde is één ervan niet bruikbaar. De eerste waarde van x is groter dan de $[H_2]_0$, dus niet bruikbaar.
  We bereken nu de evenwichtsconcentraties met behulp van de tweede waarde van x:
  [H_2] = 0,0100 – 7,04·10^{-3} = 2,96·10^{-3} mol·L^{-1} **= 3,0·10^{-3} mol·L^{-1}**
  [I_2] = 0,00800 – 7,04·10^{-3} = 9,58·10^{-4} mol·L^{-1} **= 9,6·10^{-4} mol·L^{-1}**
  [HI] = 2 × 7,04·10^{-3} = 1,41·10^{-2} mol·L^{-1} **= 1,4·10^{-2} mol·L^{-1}**
- Controle: We vullen de gevonden waarden in de evenwichtsvoorwaarde in. Er moet dan 70 uitkomen.

$$K = \frac{(1{,}41 \cdot 10^{-2})^2}{(2{,}96 \cdot 10^{-3}) \cdot (9{,}58 \cdot 10^{-4})} = 70$$

Opgave 59

Je voegt 0,50 mol NH_3 en 0,60 mol HCl bijeen in een vat van 10,0 L en verwarmt tot een temperatuur van 500 K. Er stelt zich een evenwicht in.

a. Geef de evenwichtsvergelijking en de evenwichtsvoorwaarde.

b. Bereken de evenwichtsconcentraties van deze twee gassen (in mol·L^{-1}).

c. Bereken de massa van het NH_4Cl dat op de bodem van het vat ligt bij 500 K.

Verandering van concentratie

Hoe veranderen de evenwichtsconcentraties als je een extra hoeveelheid van een van de stoffen toevoegt, waardoor de concentratie ervan verandert?

Voorbeeld 47

We hebben het volgende evenwicht:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Met de evenwichtsvoorwaarde bij $T = 750$ K: $K = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = 4{,}5$

De beginconcentraties in een vat van 100 L zijn:

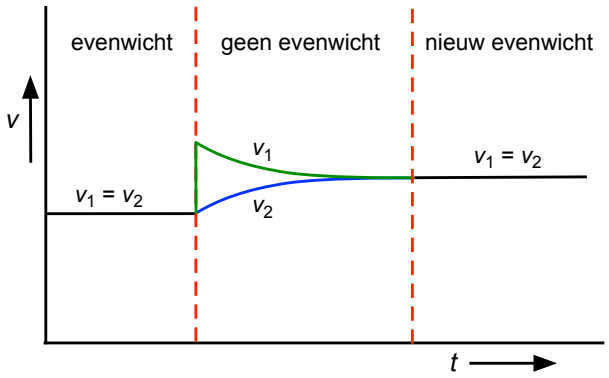
$[CO]_0$ = 0,112 mol·L^{-1}; $[H_2O]_0$ = 0,0184 mol·L^{-1}; $[CO_2]_0$ = 0,0800 mol·L^{-1};
$[H_2]_0$ = 0,116 mol·L^{-1}

We voegen nu 6,00 mol CO extra toe aan het vat (bij dezelfde *T*). Er stelt zich een nieuw evenwicht in.

a Schets het *v*-*t*-diagram.

b Bereken de concentraties bij het nieuwe evenwicht.

a. Het *v*-*t*-diagram staat in Afbeelding 7-2. Door de toevoeging van CO stijgt de concentratie ervan en zal de reactie naar rechts meteen sneller verlopen ($v_1 > v_2$). Hierdoor stijgen de concentraties van



Afbeelding 7-2 *v*-*t*-diagram bij Voorbeeld 47

CO_2 en H_2 en dalen die van CO en H_2O. Dat veroorzaakt een stijging van v_2 en een daling van v_1. Na enige tijd geldt weer: $v_1 = v_2$.

b. Concentraties bij nieuwe evenwicht.

- De 6,00 mol CO die erbij komt veroorzaakt een *momentane* concentratieverhoging van 0,0600 mol·L^{-1}. De [CO] wordt dan 0,112 + 0,060 = 0,172 mol·L^{-1}. Er is geen evenwicht.
- Er stelt zich een nieuw evenwicht in, waarbij de [CO] en de [H_2O] dalen en de [CO_2] en de [H_2] stijgen. De concentratie*verandering* van CO noemen we x mol·L^{-1}. We werken dat in tabel verder uit:

Situatie	[CO]/(mol·L^{-1})	[H_2O]/(mol·L^{-1})	[CO_2]/(mol·L^{-1})	[H_2]/(mol·L^{-1})
na mengen, vóór nieuw evenwicht	0,172	0,0184	0,0800	0,116
instellen nieuw evenwicht (+/–)	– x	– x	+ x	+ x
nieuw evenwicht	(0,172 – x)	(0,0184 – x)	(0,0800 + x)	(0,116 + x)

- Invullen in de evenwichtsvoorwaarde geeft:

$$K = \frac{(0{,}0800 + x)\cdot(0{,}116 + x)}{(0{,}172 - x)\cdot(0{,}0184 - x)} = 4{,}5$$

$$K = \frac{9{,}28\cdot 10^{-3} + 0{,}196\cdot x + x^2}{3{,}16\cdot 10^{-3} - 0{,}190\cdot x + x^2} = 4{,}5$$

- Omrekenen geeft:

$x^2 + 0{,}196\cdot x + 9{,}28\cdot 10^{-3} = 4{,}5\cdot x^2 - 0{,}855\cdot x + 1{,}42\cdot 10^{-2}$

$3{,}50\cdot x^2 - 1{,}05\cdot x + 4{,}92\cdot 10^{-3} = 0$

- Deze vergelijking heeft twee wortels[42]: x = 0,295 en 0,00476. Alleen de laatste waarde is bruikbaar.
- De gevraagde concentraties worden dan:

  [CO]$_1$ = 0,167 mol·L^{-1} **= 0,17 mol·L^{-1}**

  [H_2O]$_1$ = 0,0136 mol·L^{-1} **= 0,014 mol·L^{-1}**

  [CO_2]$_1$ = 0,0848 mol·L^{-1} **= 0,085 mol·L^{-1}**

  [H_2]$_1$ = 0,121 mol·L^{-1} **= 0,12 mol·L^{-1}**

- Controle: vul de waarden in de evenwichtsvoorwaarde in en kijk of er 4,5 uitkomt. Klopt!

Opgave 60

Schets het *c-t*-diagram voor CO behorend bij het voorbeeld hiervoor.

Opgave 61

Koolstof (C(s)), CO_2 en CO zijn bij 750 K in evenwicht in een vat van 10,0 liter. De [CO_2] = 0,012 mol·L^{-1} en [CO] = 0,044 mol·L^{-1}. We voegen nu 5,60 L CO-gas (gemeten bij standaardomstandigheden) extra in het vat. Er stelt zich een nieuw evenwicht in.

[42] Berekend met de calculator.

a. Noteer de vergelijking van de evenwichtsreactie en de evenwichtsvoorwaarde.

b. Bereken de $[CO_2]$ en de $[CO]$ bij het nieuwe evenwicht.

Verandering van druk

Als we de druk van een gasmengsel in evenwicht veranderen, veranderen ook de concentraties: als de druk twee keer zo hoog wordt (bijvoorbeeld door samenpersen tot het halve volume bij constante *T*), zullen alle concentraties twee keer zo hoog worden. We zullen hier van een eenvoudig gasmengsel nagaan hoe de evenwichtsconcentraties veranderen bij drukverandering. We houden de temperatuur constant, want de waarde van *K* en dus de ligging van een evenwicht is afhankelijk van de temperatuur.

Voorbeeld 48

We hebben een vat met NO_2 en N_2O_4 in evenwicht bij 298 K:

$$2NO_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} N_2O_4(g)$$

Voor dit evenwicht geldt: $v_1 = k_1 \cdot [NO_2]^2$ en $v_2 = k_2 \cdot [N_2O_4]$.

De concentraties zijn: $[NO_2]_0 = 0{,}015\ mol \cdot L^{-1}$ en $[N_2O_4]_0 = 0{,}0020\ mol \cdot L^{-1}$.

We verkleinen het volume van het vat tot de helft en houden de temperatuur constant.

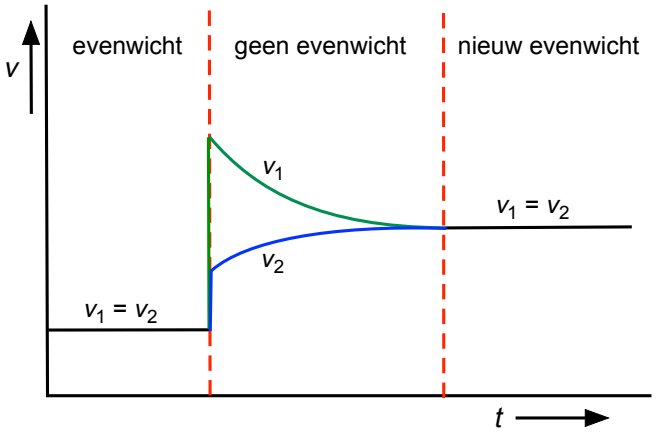
a. Schets het *v*-*t*-diagram.

b. Bereken de concentraties bij het nieuwe evenwicht.

c. Geef de concentratie weer in een *c*-*t*-diagram.

a. Het *v*-*t*-diagram:

Door de verkleining van het volume worden beide concentraties 2 keer zo hoog. Hierdoor stijgt v_1 met een factor 4 en v_2 met een factor 2. Er is geen evenwicht meer en er wordt NO_2 omgezet in N_2O_4. Hierdoor daalt de $[NO_2]$ en stijgt de $[N_2O_4]$. Het gevolg is dat v_1 daalt en v_2 stijgt tot er een nieuw evenwicht is (maar v_1 daalt twee keer zo snel als dat v_2 stijgt). Daarna zijn beide reactiesnelheden hoger dan voorheen.



Afbeelding 7-3 *v*-*t*-diagram bij Voorbeeld 48

b. De evenwichtsvoorwaarde bij *T* = 298 K (zie BiNaS): $K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = 8{,}9$

- Het volume wordt twee keer zo klein, dus de concentraties worden (vóór instellen van het nieuwe evenwicht) twee keer zo groot:
  $[NO_2] = 0{,}030\ mol \cdot L^{-1}$ en $[N_2O_4] = 0{,}0040\ mol \cdot L^{-1}$.
- Invullen in de evenwichtsvoorwaarde geeft: *Q* = 4,4. *Q* is nu kleiner dan *K* en het evenwicht zal naar rechts verschuiven, zodat $[N_2O_4]$ groter en $[NO_2]$ kleiner wordt. We noemen de waarde waarmee $[N_2O_4]$ verandert x $mol \cdot L^{-1}$.

- Ook hier werken we de berekening uit in een tabel:

Situatie	$[NO_2]/(mol \cdot L^{-1})$	$[N_2O_4]/(mol \cdot L^{-1})$
voor verschuiven van evenwicht	0,030	0,0040
verschuiving (+/–)	– 2x	+ x
nieuw evenwicht	0,030 – 2x	0,0040 + x

- Invullen in de evenwichtsvoorwaarde geeft:

$$K = \frac{(0{,}0040 + x)}{(0{,}030 - 2x)^2} = 8{,}9$$

- Uitwerken geeft:

$$K = \frac{(0{,}0040 + x)}{9{,}00 \cdot 10^{-4} - 0{,}120 \cdot x + 4x^2} = 8{,}9$$

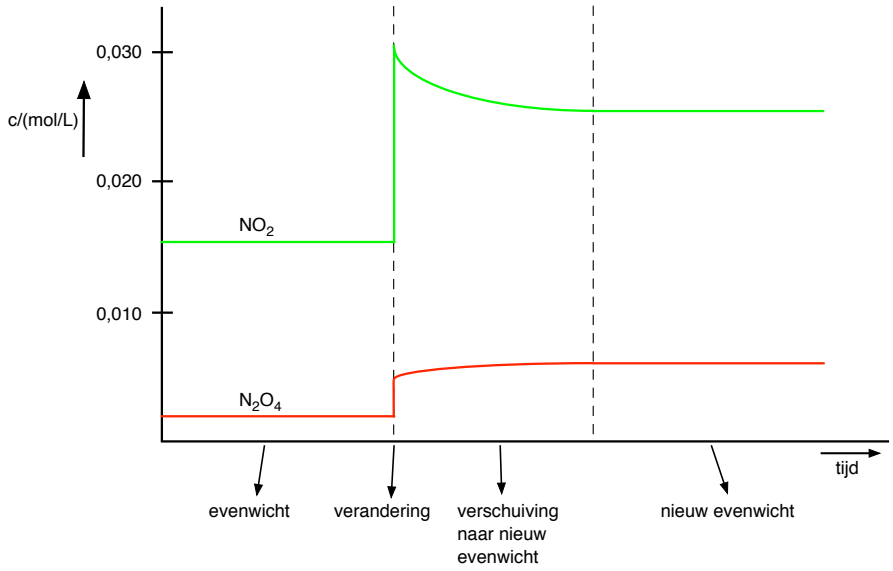
$$0{,}0040 + x = 8{,}01 \cdot 10^{-3} - 1{,}07 \cdot x + 35{,}6 \cdot x^2$$

$$35{,}6 \cdot x^2 - 2{,}07 \cdot x + 4{,}01 \cdot 10^{-3} = 0$$

- Dit levert twee waarden op voor x:
  $x = 5{,}61 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1}$ (te groot, dus niet bruikbaar) en $2{,}01 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$.
- De nieuwe evenwichtsconcentraties worden dan:
  $[NO_2]$ = $0{,}030 - 2 \times 2{,}01 \cdot 10^{-3}$ **= 0,026 $mol \cdot L^{-1}$**
  $[N_2O_4]$ = $0{,}0040 + 2{,}01 \cdot 10^{-3}$ **= $6{,}0 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$.**
- We controleren dit door invullen in de evenwichtsvoorwaarde:

$$K = \frac{6{,}01 \cdot 10^{-3}}{(0{,}0260)^2} = 8{,}9 \text{ Klopt!}$$

b. Het *c-t*-diagram (Afbeelding 7-4) ziet er zo uit:



Afbeelding 7-4 *c-t*-diagram bij Voorbeeld 48

Verandering van temperatuur

We berekenen hoe de concentraties veranderen als van een gasmengsel in evenwicht de temperatuur verandert. We noemen de verandering van de concentratie van één van de

stoffen 'x'.

Voorbeeld 49

Voor de reactie:

$$2NO_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} N_2O_4(g) \quad \text{geldt:}$$

$$K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = 8{,}9 \text{ (bij 298 K) en } K = 6{,}9 \cdot 10^{-4} \text{ (bij 500 K)}$$

Er is evenwicht in een vat met NO_2 en N_2O_4 bij 298 K (zie ook Voorbeeld 48). De concentraties zijn:

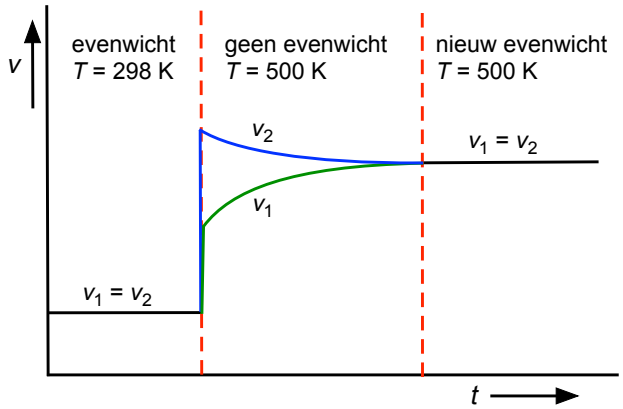
$[NO_2] = 0{,}0420\ mol{\cdot}L^{-1}$ en $[N_2O_4] = 0{,}0157\ mol{\cdot}L^{-1}$

De temperatuur wordt verhoogd naar 500 K en er stelt zich een nieuw evenwicht in.

a. Schets het *v*-*t*-diagram.

b. Bereken de $[NO_2]$ en de $[N_2O_4]$ bij 500 K.

a. Door de temperatuurverhoging gaan beide reacties sneller. Bij hogere *T* heeft *K* een lagere waarde, dus is de reactie naar links (2) endotherm; die zal het meest versneld worden. Bij hogere *T* geldt dan dat $v_2 > v_1$ en er is geen evenwicht. Daardoor zal $[N_2O_4]$ dalen en $[NO_2]$ stijgen, net zo lang tot $v_1 = v_2$ (beide zijn groter dan voorheen).



Afbeelding 7-5 *v*-*t*-diagram bij Voorbeeld 49

b. Uit de waarden van *K* bij de twee temperaturen blijkt dat bij temperatuurstijging het evenwicht naar links verschuift. De $[N_2O_4]$ daalt; we noemen deze concentratiedaling 'x'. Verder in tabel:

Situatie	$[NO_2]/(mol{\cdot}L^{-1})$	$[N_2O_4]/(mol{\cdot}L^{-1})$
evenwicht bij 298 K	0,0420	0,0157
verandering (+/–)	+ 2x	– x
evenwicht bij 500 K	0,0420 + 2x	0,0157 – x

- We vullen dat in de evenwichtsvoorwaarde in bij 500 K:

$$K = \frac{(0{,}0157 - x)}{(0{,}0420 + 2x)^2} = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$$

- Verder uitwerken geeft:

$0{,}0157 - x = 6{,}9{\cdot}10^{-4} \cdot (1{,}76{\cdot}10^{-3} + 0{,}168{\cdot}x + 4x^2)$

$0{,}0157 - x = 1{,}22{\cdot}10^{-6} + 1{,}16{\cdot}10^{-4}{\cdot}x + 2{,}76{\cdot}10^{-3}{\cdot}x^2$

$2{,}76{\cdot}10^{-3}{\cdot}x^2 + 1{,}000116{\cdot}x - 1{,}57{\cdot}10^{-2} = 0$

- Met de calculator vinden we de waarden – 362,4 en $1{,}570{\cdot}10^{-2}$. Alleen met de laatste waarde rekenen we verder:

[NO_2] = 0,0420 + 2 × 1,570·10^{-2} = **7,3·10^{-2} mol·L^{-1}**

[N_2O_4] = 0,0157 – 1,570·10^{-2} = **2,5·10^{-6} mol·L^{-1}**

- Controle van de uitkomsten door invullen in de evenwichtsvoorwaarde:

  $$K = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-6}}{(7{,}3 \cdot 10^{-2})^2} = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$$

  Dit ligt dicht genoeg bij de waarde die BiNaS geeft. Door de soms heel kleine verschillen tussen getallen is de relatieve fout bij deze berekening groot.

Opgave 62

In een vat van 10 liter zit NH_3 en HCl en er ligt wat NH_4Cl op de bodem. De temperatuur is 750 K. $[NH_3]_{750} = [HCl]_{750}$ = 18,57 mol·L^{-1}.
De temperatuur daalt naar 500 K en het evenwicht stelt zich opnieuw in.

Bereken de concentraties van NH_3 en HCl bij het nieuwe evenwicht. Let op: rond tussentijds zo min mogelijk af.

Evenwichten bij slecht oplosbare zouten

- Berekenen van de concentratie van een ion in de oplossing boven een neerslag en het gemeenschappelijk ion-effect.
- De relatie tussen de oplosbaarheid en het oplosbaarheidsproduct.

We hebben het oplosevenwicht van een slecht oplosbare stof A_2B_3:

$$A_2B_3(s) \rightleftharpoons 2A^{3+}(aq) + 3B^{2-}(aq)$$

De evenwichtsconstante van deze reactie heet het *oplosbaarheidsproduct* K_S:

$$\boldsymbol{K_s = [A^{3+}]^2 \cdot [B^{2-}]^3}$$

De concentratie van een ion van een slecht oplosbaar zout

Een slecht oplosbaar zout lost een beetje op in water en er stelt zich een evenwicht in tussen de vaste stof en de ionen in oplossing. We gaan na wat de concentraties van de ionen in oplossing zijn en hoe je die kunt beïnvloeden.

Voorbeeld 50

Calciumfluoride is een slecht oplosbaar zout:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq)$$

De evenwichtsvoorwaarde is: $K_s = [Ca^{2+}]\cdot[F^-]^2 = 1{,}5\cdot10^{-11}$
Men brengt wat calciumfluoride in oplossing. Het grootste deel lost niet op.
Bereken de concentratie van de calcium- en de fluoride-ionen in de oplossing.

- Hier geldt: $[F^-] = 2\cdot[Ca^{2+}]$. Invullen in de evenwichtsvoorwaarde geeft:

  $K_s = [Ca^{2+}] \cdot (2[Ca^{2+}])^2 = 4 \cdot [Ca^{2+}]^3 = 1{,}5\cdot10^{-11}$

  $[Ca^{2+}]^3 = 3{,}75\cdot10^{-12}$ dus: $[Ca^{2+}] = (3{,}75\cdot10^{-12})^{1/3} = 1{,}6\cdot10^{-4}$ mol·L^{-1}

- De gevraagde concentraties zijn dan:
  $[Ca^{2+}] = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}
  $[F^-] =$ $2 \times 1{,}55 \cdot 10^{-4} =$ **$3{,}1 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}**
- Controle: $K_s = 1{,}6 \cdot 10^{-4} \times (3{,}1 \cdot 10^{-4})^2 = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$. Klopt!

Je kunt de concentratie van een ionsoort verlagen tot (ver) beneden de waarde die hoort bij het oplosbaarheidsproduct, door extra tegenion toe te voegen (bijvoorbeeld Cl^- bij Ag^+). Dit heet het *gemeenschappelijk ion-effect*. Het volgende voorbeeld gaat daarover.

Voorbeeld 51

We hebben een vat met 100 L oplossing van Mg^{2+}; $[Mg^{2+}] = 0{,}010$ mol·L^{-1}.
Welke massa natriumhydroxide (in g) moet je toevoegen om de magnesium-concentratie te laten dalen tot een waarde van $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ mol·L^{-1}?

- Mg^{2+} vormt met OH^- een neerslag:
  $Mg^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \rightleftharpoons Mg(OH)_2(s)$
- Het OH^- dat wordt toegevoegd gaat deels in het neerslag van $Mg(OH)_2$ zitten, deels blijft het in de oplossing:
  $n(OH^-)_{totaal} = n(OH^-)_{neerslag} + n(OH^-)_{opl.}$ (1)
- We berekenen de twee termen rechts van het gelijkteken (vergelijking 1) afzonderlijk.
  De oorspronkelijke oplossing bevat:
  $n(Mg^{2+})_0 = 100\ L \times 0{,}010\ mol \cdot L^{-1} = 1{,}0$ mol
  Daarna is de $[Mg^{2+}]$ maximaal 10^{-6} mol·L^{-1}. Deze oplossing bevat dus:
  $n(Mg^{2+})_1 = V \cdot c = 100\ L \cdot 10^{-6} = 10^{-4}$ mol.
  In het neerslag zit dan aan Mg^{2+}:
  $n(Mg^{2+})_{neerslag} = 1{,}0\ mol - 10^{-4}\ mol = 0{,}9999$ mol
  $n(OH^-)_{neerslag} = 2 \times n(Mg(OH)_2) = 2 \times 0{,}9999\ mol = 1{,}9998$ mol
- Voor het berekenen van $n(OH^-)_{opl.}$ maken we gebruik van K_s:
  $K_s = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2 = 5{,}6 \cdot 10^{-12}$
  $K_s = 10^{-6} \times [OH^-]^2 = 5{,}6 \cdot 10^{-12}$
  $[OH^-] = 2{,}37 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}
  Hieruit volgt: $n(OH^-)_{opl.} = V \times c = 100\ L \times 2{,}37 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} = 0{,}237$ mol
- We vullen deze resultaten in vergelijking 1 in en berekenen de gevraagde massa NaOH:
  $n(OH^-)_{totaal} = 1{,}9998\ mol + 0{,}237\ mol = 2{,}237$ mol
  $n(NaOH) = n(OH^-)_{totaal} = 2{,}237$ mol
  $m(NaOH) = n \times M = 2{,}237\ mol \times 40{,}00\ g \cdot mol^{-1} = 89{,}47$ g
  We ronden dit op 2 significante cijfers en naar boven af, omdat de concentratie Mg^{2+} *maximaal* 10^{-6} mag zijn: ***m*(NaOH) = 90 g**
- Een *controle* doen we als volgt:
  We stellen ons voor dat we ***alle*** Mg^{2+} neerslaan met OH^- en dan weer wat laten oplossen tot een $[Mg^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6}$ mol·L^{-1}. We berekenen dan de eindconcentratie van OH^-. Daarna vullen we de gevonden waarden in de evenwichtsvoorwaarde in. Tussentijds ronden we helemaal niet af om fouten te vermijden. Dan volgt:

$n(OH^-) = \frac{89{,}47\ g}{40{,}00\ g \cdot mol^{-1}} = 2{,}23675\ mol$

Als we *alle* Mg^{2+} neerslaan is daar 2 × 100 L × 0,010 mol·L^{-1} = 2,0 mol OH^- voor nodig.
Er blijft dan 0,23675 mol OH^- over in oplossing: $[OH^-]_1$ = 0,0023675 mol·L^{-1}.
Als we nu Mg^{2+} laten oplossen tot 10^{-6} mol·L^{-1}, komt er ook een concentratie OH^- in oplossing van $[OH^-]_2 = 2 \cdot 10^{-6}$ mol·L^{-1}. Samen geeft dat:
$[OH^-] = [OH^-]_1 + [OH^-]_2 = 0{,}0023675 + 2 \cdot 10^{-6} = 0{,}0023695$ mol·L^{-1}
Invullen in de evenwichtsvoorwaarde geeft:
$K_s = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2 = 5{,}6 \cdot 10^{-12}$
$K_s = 10^{-6} \times (0{,}0023695)^2 = 5{,}6 \cdot 10^{-12}$
Dit klopt, wat wil zeggen dat de berekende massa NaOH van 89,47 gram juist is.

Opgave 63

Bij een fabriek heeft men een flinke voorraad afvalwater (3000 L) dat nog zilverionen bevat. De $[Ag^+]$ = 0,010 mol·L^{-1}. Men wil dat zilver zoveel mogelijk terugwinnen door het neer te slaan met chloride-ionen. De $[Ag^+]$ in het resterende oplossing mag niet hoger zijn dan $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ mol·L^{-1}.

Bereken welke massa NaCl men aan dit afvalwater moet toevoegen om dat mogelijk te maken. Neem aan dat het volume van de oplossing niet verandert.

Oplosbaarheid en oplosbaarheidsproduct

De *oplosbaarheid* van een vaste stof in water is gelijk aan de concentratie van die stof in een verzadigde oplossing. Het symbool[43] is *s* (van het Engelse 'solubility'), de eenheid is mol·L^{-1}. De grootte van de oplosbaarheid hangt samen met de grootte van het oplosbaarheidsproduct; ze is dus afhankelijk van de temperatuur. Bij hogere temperatuur zal de oplosbaarheid vrijwel altijd groter zijn. Je kunt, uitgaande van de waarde van K_s, de waarde van *s* berekenen. We laten dat zien met een voorbeeld.

Voorbeeld 52

Je brengt exact 1,000 gram $Ca(OH)_2$ in een beetje water en vult dat aan tot 1,000 L. Je laat het een tijd staan. Er ligt dan nog een beetje $Ca(OH)_2$ op de bodem.

a. Bereken de oplosbaarheid, $s(Ca(OH)_2)$, in mol·L^{-1}.

b. Bereken de massa $Ca(OH)_2$ die op de bodem van het bekerglas ligt (in mg).

a. $Ca(OH)_2$ is een slecht oplosbaar zout:

$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$

- De oplosbaarheid van $Ca(OH)_2$ is gelijk aan de (analytische) concentratie in de verzadigde oplossing en dus aan de $[Ca^{2+}]$. Ook geldt: $[OH^-] = 2 \cdot [Ca^{2+}]$. Invullen:
  $K_s = [Ca^{2+}] \cdot (2 \cdot [Ca^{2+}])^2 = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$
  $4 \cdot [Ca^{2+}]^3 = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ dus: $[Ca^{2+}] = (1{,}18 \cdot 10^{-6})^{1/3} = 1{,}06 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}
- De oplosbaarheid is: $\mathbf{s(Ca(OH)_2) = 1{,}1 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}}$

[43] Green Book blz. 48

b. We berekenen eerst de massa $Ca(OH)_2$ die er is opgelost. We hebben berekend dat $[Ca^{2+}] = 1{,}06 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}.

- Dan volgt voor de chemische hoeveelheid en daarna de massa opgelost $Ca(OH)_2$:
  $n(Ca(OH)_2) = c \times V = 1{,}06 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1} × 1,000 L = $1{,}06 \cdot 10^{-2}$ mol
  $m(Ca(OH)_2) = n \times M = 1{,}06 \cdot 10^{-2}$ mol × 74,10 g·mol^{-1} = 0,7854 g
- Op de bodem van het bekerglas ligt dan nog:
  ***m*(Ca(OH)$_2$)(s) =** 1000 mg – 785,4 mg = 214,6 mg = **$2{,}1 \cdot 10^2$ mg**

Opgave 64

Zilverfosfaat (Ag_3PO_4) is een slecht oplosbare stof.

a. Noteer het oplosevenwicht en de evenwichtsvoorwaarde.

b. Bereken de oplosbaarheid van zilverfosfaat bij 298 K.

Opgave 65

We maken twee oplossingen (bij 298 K):

A Een schep calciumhydroxide in een hoeveelheid water. Het lost niet helemaal op.

B In een ander bekerglas doe je hetzelfde met calciumsulfaat. Ook dat lost niet helemaal op.

Laat door middel van een berekening zien in welke oplossing de $[Ca^{2+}]$ het laagste is.

Opgave 66

Volgens een gezaghebbend tabellenboek is het oplosbaarheidsproduct K_s van calciumfosfaat gelijk aan $2{,}02 \cdot 10^{-33}$.

a. Noteer de evenwichtsreactie en de vergelijking voor het oplosbaarheidsproduct.

b. Bereken de oplosbaarheid *s* van calciumfosfaat in mol·L^{-1}.

8 De pH

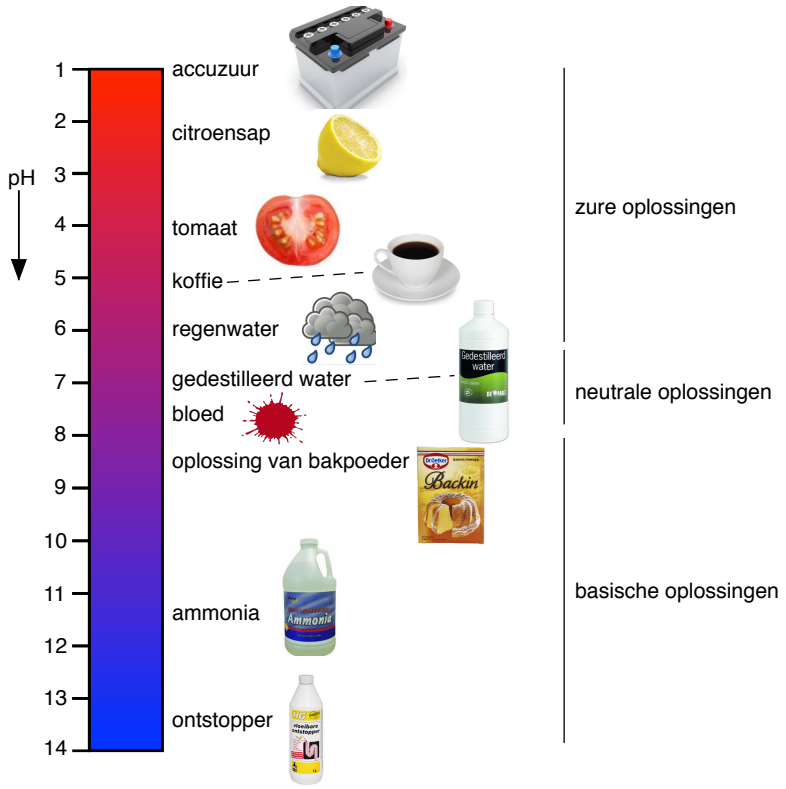
Vereiste voorkennis

- Je kunt de evenwichtstheorie toepassen (zoals o. a. in vorig Hoofdstuk besproken).
- Je weet dat een zuur H^+ kan afstaan en een base H^+ kan opnemen (*protolyse*).
- Je kunt protolysevergelijkingen noteren: van een sterk en een zwak zuur en van een sterke base en een zwakke base.

De zuurgraad of pH

Voor veel reacties is de mate waarin een oplossing zuur of basisch is belangrijk. Bijvoorbeeld reacties van eiwitten verlopen alleen als de concentratie van H_3O^+ (het *oxonium-ion*) een heel bepaalde waarde heeft. Veel metalen zullen snel worden aangetast als de $[H_3O^+]$ te hoog is. Om een handige schaal te creëren voor het zure karakter van een oplossing is de pH bedacht, de negatieve waarde van de logaritme van de $[H_3O^+]$:

$$\mathbf{pH} = -\log[\mathbf{H_3O^+}] \qquad \text{en: } [\mathbf{H_3O^+}] = \mathbf{10^{-pH}}$$



Afbeelding 8-1 pH van een aantal bekende oplossingen

Je kunt de pH van een oplossing berekenen als de $[H_3O^+]$ bekend is. In het omgekeerde geval, als je de pH weet (omdat die gegeven is of gemeten) kun je de $[H_3O^+]$ berekenen. Een zure oplossing heeft een $[H_3O^+] > 10^{-7}$ mol·L^{-1} en een pH kleiner dan 7. Een basische oplossing heeft een $[H_3O^+] < 10^{-7}$ mol·L^{-1} en een pH > 7. Oplossingen met een pH van ongeveer 7 ($[H_3O^+] < 10^{-7}$ mol·L^{-1}) noemt men neutraal. In Afbeelding 8-1 staat de pH afgebeeld van vloeistoffen die in het dagelijkse leven veel voorkomen.

De pH van een oplossing kan op verschillende manieren gemeten worden (Afbeelding 8-2). De eenvoudigste manier is met een *pH-papiertje*, een strookje papier met indicatoren. Als je een druppel van de oplossing op het papiertje doet, verandert dat van kleur. Via het kleurenschema op het doosje kan de bijbehorende pH worden afgelezen. De zo bepaalde pH heeft een nauwkeurigheid van ca. 1 pH-eenheid. Je kunt de pH ook meten met een *pH-meter*, een elektronisch instrument dat gebruikt maakt van een pH-elektrode. Die wordt in de oplossing geplaatst en de pH kan afgelezen worden op de display, op 2 decimalen nauwkeurig. De werking ervan bespreken we niet.

Afbeelding 8-2 Meten van de pH

Links: Universeel indicatorpapier. Elke pH een andere kleur. Bron: http://www.labstuff.nl/contents/nl/d118_01.html
Rechts: pH-meter. Rechts in de houder de pH-elektrode. Bron: https://www.mt.com/us/en/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/S20_pH_US.html

De pH van zure oplossingen

Oplossingen van sterke zuren

We demonstreren het berekenen van de pH van de oplossing van een sterk zuur met een paar voorbeelden.

Voorbeeld 53

Bereken de pH van zoutzuur met een analytische concentratie *c*(HCl) van 0,25 mol·L^{-1}.
HCl is een zeer sterk zuur en protolyseert volledig:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Daarom is de [H_3O^+] gelijk aan 0,25 mol·L^{-1}.
De pH is gelijk aan[44]:

$$\mathbf{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log 0{,}25 = 0{,}6021 = \mathbf{0{,}60}$$

Voorbeeld 54

Bereken de pH van 0,037 mol·L^{-1} zwavelzuur-oplossing. Ga ervan uit dat alle H^+-ionen worden afgestaan.

- De reactievergelijking is:

  $$H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

- De concentratie oxonium-ionen is dan:

  [H_3O^+] = 2 × 0,037 mol·L^{-1} = 0,074 mol·L^{-1}

- En de pH dus:

  pH = – log (0,074) = 1,1308 = **1,13**

Voorbeeld 55

Bereken de concentratie *c*(HNO_3) van een oplossing van salpeterzuur met een pH van 0,25.

[44] Zie de afrondingsregels op blz. 8 e.v.

- Salpeterzuur is een sterk zuur, dat volledig is geprotolyseerd:
  $HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
- Daarom is de $[H_3O^+]$ van de oplossing gelijk aan de concentratie $c(HNO_3)$. Dan geldt:
  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-0,25} = 0,562 = 0,56\ mol \cdot L^{-1}$
  $c(HNO_3) = 0,56\ mol \cdot L^{-1}$

Oplossingen van zwakke zuren

Bij zwakke zuren, zoals azijnzuur (CH_3COOH), vindt er onvolledige protolyse plaats. Bij de meeste zwakke zuren is er zelfs zeer weinig protolyse, in de regel veel minder dan 1 %. We mogen dan niet zeggen dat de concentratie van het opgeloste zuur, $c(CH_3COOH)$, gelijk is aan de concentratie van de oxonium-ionen, $[H_3O^+]$, die bij de protolyse ontstaan.
We laten hieronder zien hoe de $[H_3O^+]$ berekend wordt als je de concentratie van het zuur, c_z, en de zuurconstante K_z kent. We doen dat voor een eenwaardig zwak zuur HZ.

De reactievergelijking en de evenwichtsvoorwaarde zijn:

$$HZ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Z^-$$

$$K_z = \frac{[H_3O^+] \cdot [Z^-]}{[HZ]}$$

Onder de breukstreep geldt: $[HZ] = c_z - [Z^-]$
Dan volgt:

$$K_z = \frac{[H_3O^+] \cdot [Z^-]}{c_z - [Z^-]}$$

De waarde van $[H_3O^+]$ is hieruit alleen met veel en moeilijk rekenwerk op te lossen. Daarom gaan we vereenvoudigen. Dat kan als volgt:

1. De $[H_3O^+]$ van het waterevenwicht (zie blz. 82) is $10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$ in een neutrale oplossing, en in een zure oplossing is deze nog véél kleiner. Daarom verwaarlozen we deze bijdrage aan de totale $[H_3O^+]$. We kunnen dan stellen: **$[Z^-] = [H_3O^+]$**.
   Deze ionsoorten ontstaan bij de protolyse van het zuur in hoeveelheidverhouding 1 : 1.
   We krijgen dan:
   $$K_z = \frac{[H_3O^+] \cdot [Z^-]}{c_z - [Z^-]} = \frac{[H_3O^+]^2}{c_z - [H_3O^+]}$$
   Uitwerken geeft:
   $$[H_3O^+]^2 = K_z \cdot c_z - K_z \cdot [H_3O^+]$$
   $$[H_3O^+]^2 + K_z \cdot [H_3O^+] - K_z \cdot c_z = 0$$
   Deze vergelijking is van het type: $ax^2 + bx + c = 0$ met $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$
   We krijgen dan:
   $$[H_3O^+] = \frac{-K_z \pm \sqrt{{K_z}^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-K_z \cdot c_z)}}{2}$$
   We vereenvoudigen dit en we gebruiken maar één van de wortels van deze vergelijking (met de **+** voor het wortelteken) anders wordt $[H_3O^+]$ negatief en dat kan niet:

$$\boxed{[\mathbf{H_3O^+}] = \frac{-\boldsymbol{K_z} + \sqrt{\boldsymbol{K_z}^2 + \mathbf{4} \cdot \boldsymbol{K_z} \cdot \boldsymbol{c_z}}}{\mathbf{2}} \qquad (\text{als } \frac{c_z}{K_z} < 100) \qquad (1)}$$

Gebruik deze vergelijking als c_z niet te groot en K_z niet te klein is.

2. Maar vaak kan het nog eenvoudiger. Voor de meeste oplossingen van zwakke zuren geldt: $\mathbf{[H_3O^+] \ll c_z}$. Ze protolyseren immers maar heel weinig. We kunnen dan onder de breukstreep $[H_3O^+]$ verwaarlozen *ten opzichte van* c_z. We krijgen dan het volgende:

$$K_z = \frac{[H_3O^+]^2}{c_z - [H_3O^+]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{c_z}$$

Dan volgt: $[H_3O^+]^2 = K_z \cdot c_z$ dus:

$$\boxed{[\mathbf{H_3O^+}] = \sqrt{\boldsymbol{K_z \cdot c_z}} \qquad \left(\text{als } \frac{c_z}{K_z} \geq 100\right) \qquad (2)}$$

Kort samengevat gaat de pH-berekening aan een zure oplossing als volgt:

- Bereken $\frac{c_z}{K_z}$.
- Als $\frac{c_z}{K_z} \geq 100$: Bereken $[H_3O^+]$ met formule 2, anders formule 1.
- Bereken de pH.

Bij extreem lage concentraties of extreem zwakke zuren geven deze formules onjuiste uitkomsten[45]. Maar daar werken we vrijwel nooit mee.

Voorbeeld 56

Bereken de pH van een chloorazijnzuur-oplossing met concentratie 0,15 mol·L^{-1}. Chloorazijnzuur is een eenwaardig zuur met formule $CH_2ClCOOH$; noteer die voor het gemak als 'HZ'.

1. De reactievergelijking is:
   $HZ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Z^-$

   met: $K_z = \frac{[H_3O^+]\cdot[Z^-]}{[HZ]} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$

2. We vereenvoudigen:
   - ten eerste: $[H_3O^+] = [Z^-]$
   - ten tweede: $[HZ] = c_z - [H_3O^+] = c_z$

   We controleren met $\frac{c_z}{K_z} = \frac{0{,}15}{1{,}4\cdot 10^{-3}} = 107$ dus we gebruiken:

   $[H_3O^+] = \sqrt{K_z \cdot c_z} = \sqrt{1{,}4 \cdot 10^{-3} \times 0{,}15} = 0{,}0145 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

   pH = – log (0,0145) = 1,839 = **1,84**

Opgave 67

Bereken de pH van de volgende oplossingen:

a 0,050 mol·L^{-1} $HClO_4$-oplossing.

b 0,12 mol·L^{-1} H_2SO_4-oplossing. Ga hier uit van volledige protolyse.

---

[45] Zie http://ph-chemischrekenen.nl/andere%20documenten/ph%20berekenen.html voor pH-berekeningen *met* en *zonder* vereenvoudigingen.

Opgave 68

Ammoniumchloride is een belangrijk bestanddeel van salmiak. Het ammonium-ion dat erin zit is een zwak zuur. Chantal lost 2,006 gram ammoniumchloride op tot een volume van 250,0 mL.

a. Geef de reactievergelijking van het oplossen van ammoniumchloride.

b. Geef de reactievergelijking van de protolyse die in oplossing plaatsvindt.

c. Bereken de pH van deze oplossing.

Opgave 69

Mierenzuur wordt door mieren geproduceerd om zichzelf en het nest te beschermen. We hebben een oplossing van mierenzuur van $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}.

a. Geef de reactievergelijking van de protolyse en de vergelijking voor de K_z.

b. Bereken de pH van deze oplossing.

Opgave 70

Je bereidt een oplossing van oxaalzuur van 0,45 mol·L^{-1}. Oxaalzuur heeft formule $H_2C_2O_4$. Het is een tweewaardig zuur, maar je mag hier de tweede protolysestap negeren.

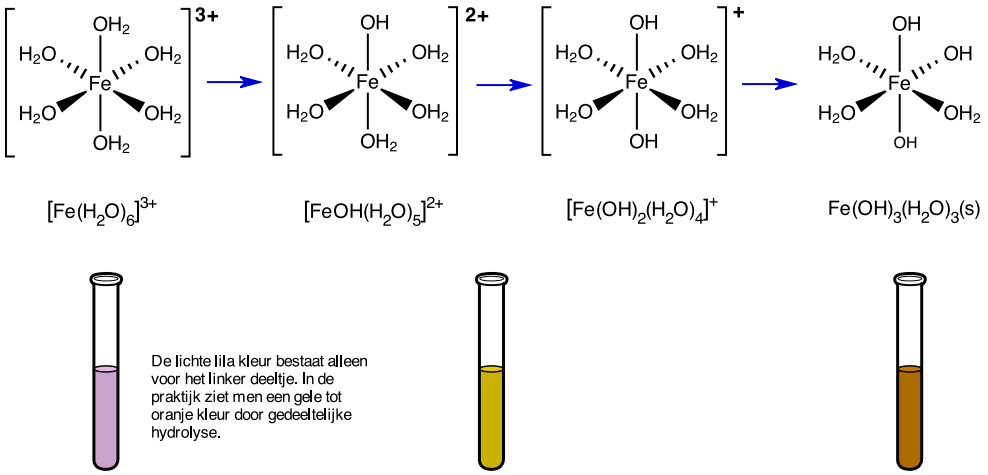
a. Geef de vergelijking van de protolyse en de evenwichtsvoorwaarde.

b. Bereken de pH van deze oplossing.

Kationzuren: een apart geval

Als je $FeCl_3$ oplost in water, blijkt de pH van de oplossing ruim onder de 7 te liggen. Dat is vreemd want $FeCl_3$ bevat geen H-atomen en lijkt geen zuur te kunnen zijn. Maar bedenk dat ionen in water altijd gehydrateerd zijn. Bij het oplossen van $FeCl_3$ ontstaan onder andere gehydrateerde $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$-ionen (Fe^{3+}-ion met een watermantel van 6 watermoleculen). Bij een gehydrateerd metaalion met zo'n hoge lading stoot het metaalion de H^+-ionen van watermoleculen in de watermantel zo sterk af dat er protolyse optreedt:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$



Afbeelding 8-3 Hydrolyse van Fe^{3+}(aq) in drie stappen

De protolyse kan nog verder verlopen, tot er na drie stappen $Fe(OH)_3(H_2O)_3$(s) overblijft. Dat vormt een bruin vlokkerig neerslag (zie Afbeelding 8-3).

Het zuur $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ is behoorlijk sterk: $K_z = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$. Een soortgelijk verschijnsel treedt ook op bij Cr^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+} en Zn^{2+}, uiteraard in gehydrateerde vorm.
Positieve ionen worden ook wel *kationen* genoemd (omdat ze bij elektrolyse naar de negatieve pool gaan, de kathode). Daarom spreekt men van *kationzuren*. Alle berekeningen die hiervoor besproken zijn voor zwakke zuren gelden ook voor deze kationzuren.

Opgave 71

Henk lost 10,0 gram $AlCl_3$ op in 1,0 liter water.

a. Geef de vergelijking voor het oplossen van $AlCl_3$.

b. Geef de vergelijkingen van de protolysereacties die er plaatsvinden.

c. Geef de evenwichtsvoorwaarde voor de eerste protolysestap.

d. Bereken de pH van deze oplossing. Negeer de tweede en derde protolysestap.

Opgave 72

Bereken de pH van zuiver water bij 50 °C.

De pH van basische oplossingen

Bij een basische oplossing wordt eerst de $[OH^-]$ berekend en dan de pH. Daarvoor kijken we eerst naar de eigenschappen van water.

Het waterevenwicht

De protolysereacties van zuren en basen spelen zich af in het oplosmiddel water. Water is een heel bijzondere stof; het heeft zowel zure als basische eigenschappen. Twee watermoleculen kunnen een protolysereactie aangaan[46]:

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Dit noemt men het *waterevenwicht*. De evenwichtsvoorwaarde voor dit waterevenwicht is:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

K_w heet de *waterconstante*. Voor zuiver water bij 25 °C geldt:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}.$$

De waterconstante K_w heeft dan de waarde van $1{,}0 \cdot 10^{-14}$. In BiNaS tabel 50A staan de waarden van K_w getabelleerd bij andere temperaturen.
Als we van alle termen in de vergelijking voor K_w de negatieve logaritme nemen (bedenk: pX = – log X) krijgen we:

$$\mathbf{pK_w = pH + pOH = 14{,}00 \quad (bij\ 25\ °C)}$$

We leggen nu een verband tussen de K_z van een zwak zuur, de K_b van de geconjugeerde base en de waterconstante.
Voor de protolyse van het zwakke zuur HZ met geconjugeerde base Z^- geldt:

$$HZ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Z^- \quad \text{met de zuurconstante } K_z:$$

[46] Interessante informatie over het mechanisme van de autoprotolyse van water vind je op: http://www.fom.nl/live/nieuws/archief_persberichten/2002/artikel.pag?objectnumber=33552.

$$K_z = \frac{[H_3O^+] \cdot [Z^-]}{[HZ]}$$

Voor de protolyse van de zwakke base Z^- met geconjugeerd zuur HZ geldt:

$Z^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HZ$ met de baseconstante K_b:

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [HZ]}{[Z^-]}$$

Voor elke waterige oplossing van HZ en Z^- geldt dan:

$$K_z \cdot K_b = \frac{[H_3O^+] \cdot [Z^-]}{[HZ]} \times \frac{[OH^-] \cdot [HZ]}{[Z^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

Samen met het bovenstaande krijg je dan:

$$\boldsymbol{K_z \cdot K_b = K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}} \qquad \textbf{(bij 25 °C)}$$

Oplossingen van sterke basen

Dit verband tussen K_z, K_b en K_w geeft ons de mogelijkheid om de pH van een basische oplossing te berekenen: bereken eerst de $[OH^-]$, dan de pOH en tenslotte de pH.

Voorbeeld 57

Bereken de pH van een 0,17 mol·L^{-1} NaOH-oplossing.

- De reactievergelijking van het oplossen is:
  $NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$
- De $[OH^-]$ wordt:
  $[OH^-] = 0{,}17$ mol·L^{-1}
- De pOH is gelijk aan:
  pOH = – log $[OH^-]$ = – log 0,17 = 0,77
- De pH is gelijk aan:
  pH = 14,00 – pOH = 14,00 – 0,77 = **13,23**

Oplossingen van zwakke basen

Deze berekening gaat op vergelijkbare manier als die van een zwak zuur. Je berekent $[OH^-]$, daarna de pOH en dan de pH.

- De reactievergelijking voor de protolyse van base B:
  $B + H_2O \rightleftharpoons OH^- + BH^+$
  $$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]} = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{c_b - [BH^+]}$$
- Ook hier kunnen we vereenvoudigen, namelijk:
  1. $[OH^-] = [BH^+]$, zodat er boven de breukstreep komt te staan: $[OH^-]^2$
  2. Onder de breukstreep: $c_b - [OH^-] = c_b$

- Als $\frac{c_b}{K_b} < 100$ dan is de tweede vereenvoudiging niet toegestaan. De $[OH^-]$ is:

$$[\mathbf{OH^-}] = \frac{-\boldsymbol{K_b} + \sqrt{\boldsymbol{K_b}^2 + \mathbf{4} \cdot \boldsymbol{K_b} \cdot \boldsymbol{c_b}}}{\mathbf{2}} \qquad \left(\text{als } \frac{c_b}{K_b} < 100\right) \qquad (1)$$

- Als $\frac{c_b}{K_b} \geq 100$ is de tweede vereenvoudiging wel toegestaan. We krijgen:

  $K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_b}$ en dus:

$$[\mathbf{OH^-}] = \sqrt{\boldsymbol{K_b} \times \boldsymbol{c_b}} \qquad (\text{als } \frac{c_b}{K_b} \geq 100) \qquad (2)$$

- Bereken de pOH en de pH.

Samengevat gaat de pH-berekening van de oplossing van een zwakke base zo:

- Bereken $\frac{c_b}{K_b}$.
- Als $\frac{c_z}{K_z} \geq 100$: Bereken $[OH^-]$ met formule 2, anders met formule 1.
- Bereken $[H_3O^+]$ en de pH.

Voorbeeld 58

Bereken de pH van een 0,25 mol·L^{-1} NH_3-oplossing ('ammonia').

- De reactievergelijking en de baseconstante is:

  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$

  $K_b = \frac{[OH^-] \cdot [NH^+]}{[NH_3]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

- $\frac{c_b}{K_b} \approx 1400$, dus we gebruiken:

  $[OH^-] = \sqrt{K_b \times c_b} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \times 0{,}25} = 2{,}12 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- De pOH wordt dan: pOH = – log (2,12·10^{-3}) = 2,673.
  en de **pH =** 14,00 – 2,673 = **11,33**

Opgave 73

Bereken de pH van de volgende oplossingen:

a. 0,17 mol·L^{-1} KOH-oplossing.

b. 0,023 mol·L^{-1} $Ba(OH)_2$-oplossing.

Opgave 74

Het hypojodiet-ion heeft formule IO^-. Het is een zwakke base. Klaas lost 27,6 gram natrium-hypojodiet op tot een volume van 500 mL.

a. Geef de reactievergelijking van het oplossen van natriumhypojodiet.

b. Geef de reactievergelijking van de protolyse van het IO^--ion.

c. Bereken de pH van deze oplossing.

Bufferoplossingen

Vereiste voorkennis

- Je weet wat bufferoplossingen (buffersystemen) zijn en hoe ze werken.
- Je kunt beschrijven hoe je een bufferoplossing maakt: een zwak zuur met zijn geconjugeerde base in redelijke hoeveelheid oplossen.

De pH van een bufferoplossing

Je kunt een bufferoplossing maken door een zwak zuur en zijn geconjugeerde base in oplossing te brengen. De concentraties (c_z en c_b) mogen niet te veel verschillen en niet te laag zijn. Welk zuur-basekoppel je ook gebruikt, er is altijd het evenwicht tussen het zuur (HZ) en de geconjugeerde base (Z^-):

$$HZ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Z^-$$

Hierbij hoort de zuurconstante:

$$K_z = \frac{[H_3O^+] \cdot [Z^-]}{[HZ]}$$

We herschrijven de formule, om $[H_3O^+]$ te berekenen:

$$[H_3O^+] = K_z \cdot \frac{[HZ]}{[Z^-]}$$

Afbeelding 8-4 Commercieel verkrijgbare buffers
Bron: http://www.ebay.com/itm/PH-Calibration-Fluids-PH-Buffer-Solution-for-Ph-eletrode

Het buffermengsel bestaat uit een zuur en een geconjugeerde base, die beide in redelijke hoeveelheid in oplossing zijn gebracht. Door de aanwezigheid van de in oplossing gebrachte base Z^- is de protolyse van het in oplossing gebrachte zuur HZ vrijwel gelijk aan nul. Hetzelfde geldt voor de protolyse van de geconjugeerde base Z^- ten gevolge van het opgeloste HZ. We kunnen dan stellen:

$[HZ] = c_z$ en: $[Z^-] = c_b$

Dan krijgen we de formule voor de pH van een bufferoplossing (*vergelijking van Henderson-Hasselbalch* of *bufferformule*):

$$\boxed{[H_3O^+] = K_z \cdot \frac{c_z}{c_b} \qquad \text{en: } pH = pK_z - \log\frac{c_z}{c_b}}$$

We kunnen de bufferformule ook afleiden uit de protolyse van de base en van de baseconstante. Er komt dan hetzelfde uit.
Je ziet dat de pH van een bufferoplossing dicht in de buurt ligt van de pK_z, mits de waarden van c_z en c_b niet meer dan een factor 10 van elkaar verschillen. Dan geldt:

$pH = pK_z \pm 1$

We laten nu zien hoe een bufferoplossing reageert op een hoeveelheid toegevoegd zuur. Dat vergelijken we met het effect van dezelfde hoeveelheid zuur in zuiver water.

Voorbeeld 59

We hebben 1,0 liter bufferoplossing van azijnzuur en natriumacetaat, beide 0,100 mol·L^{-1} . Hierin laten we 1 druppel geconcentreerd zwavelzuur vallen.

a. Wat is de pH-verandering van deze buffer-oplossing?

b. Hoe verandert de pH van zuiver water als je er 1 druppel geconcentreerd zwavelzuur in laat vallen?

a. Eerst berekenen we de pH van de gegeven bufferoplossing. Daarna laten we zien hoe de H_3O^+ van het zwavelzuur de concentraties van azijnzuur en acetaat in de buffer verandert, en dus de pH.

- De pH van de gegeven bufferoplossing is:

  $$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{z} - \log\frac{c_\mathrm{z}}{c_\mathrm{b}} = 4{,}74 - \log\frac{0{,}100}{0{,}100} = 4{,}74$$

- Eén druppel heeft een volume van ca. 0,040 mL = $4\cdot10^{-5}$ L. Die bevat aan H_3O^+:

  $n(H_3O^+) = 2 \times n(H_2SO_4) = 2 \times c(H_2SO_4) \times V(H_2SO_4)$

  $n(H_3O^+) = 2 \times 18\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}} \times 4\cdot10^{-5}\ \mathrm{L} = 1{,}44\cdot10^{-3}\ \mathrm{mol}$

- De H_3O^+ zal in de bufferoplossing geheel reageren met CH_3COO^- en een evenredige hoeveelheid CH_3COOH vormen:

  $$CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow H_2O + CH_3COOH$$

- We gaan na hoe de chemische hoeveelheid van azijnzuur en acetaat verandert door alles in tabelvorm te berekenen:

situatie	$n(CH_3COO^-)$/mol	$n(CH_3COOH)$/mol
vóór verschuiven van het evenwicht	0,100	0,100
verandering (+/–)	$-1{,}44\cdot10^{-3}$	$+1{,}44\cdot10^{-3}$
bij nieuw evenwicht	0,09856	0,10144

- De pH van de nieuwe oplossing wordt:

  $$\mathrm{pH} = \mathrm{pK_z} - \log\frac{c_\mathrm{z}}{c_\mathrm{b}} = \mathrm{pK_z} - \log\frac{n_\mathrm{z}}{n_\mathrm{b}} = 4{,}74 - \log\frac{0{,}10144}{0{,}09856} = 4{,}7275 = \mathbf{4{,}73}$$

b. Bij 1 druppel zwavelzuur-oplossing verandert de pH van zuiver water omdat er $1{,}44\cdot10^{-3}$ mol H_3O^+ in oplossing wordt gebracht. Die hoeveelheid is veel groter dan wat er (door het waterevenwicht) aan H_3O^+ inzat. De pH wordt dan:

$[H_3O^+] = 1{,}44\cdot10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$

pH = $-\log(1{,}44\cdot10^{-3})$ = **2,84**

De buffer ondergaat een pH-verandering van 4,74 – 4,73 = 0,01 pH-eenheid.
Zuiver water ondergaat een pH-verandering van 7,00 – 2,84 = 4,16 pH-eenheid.
Een goede illustratie van het effect van een buffer-oplossing!

Voorbeeld 60

Bereken de pH van een oplossing die 7,81 gram azijnzuur en 12,30 gram natriumacetaat per liter bevat.

- Om de bufferformule te kunnen gebruiken berekenen we eerst c_z en c_b:

  $$n(\mathrm{CH_3COOH}) = \frac{m(\mathrm{CH_3COOH})}{M(\mathrm{CH_3COOH})} = \frac{7{,}81\ \mathrm{g}}{60{,}05\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}} = 0{,}1301\ \mathrm{mol}$$

$c(CH_3COOH) = c_z = 0{,}1301\ mol \cdot L^{-1}$

$$n(CH_3COONa) = \frac{m(CH_3COONa)}{M(CH_3COONa)} = \frac{12{,}30\ g}{82{,}03\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}1499\ mol \cdot L^{-1}$$

$c(CH_3COONa) = c_b = 0{,}1499\ mol \cdot L^{-1}$

- We gebruiken de bufferformule:

$$[H_3O^+] = K_z \cdot \frac{c_z}{c_b} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}1301}{0{,}1499} = 1{,}561 \cdot 10^{-5}$$

De pH is gelijk aan:

pH = – log ($1{,}561 \cdot 10^{-5}$) = **4,81**

Je kunt een bufferoplossing ook maken op de volgende manieren:

- Breng een hoeveelheid van een zwak zuur in oplossing en voeg dan net zo lang loog toe tot de gewenste pH bereikt is. Gebruik een pH meter.
- Breng een hoeveelheid van een zwakke base in oplossing en voeg dan net zo lang sterk zuur toe tot de gewenste pH bereikt is. Gebruik een pH meter.

Opgave 75

We brengen 4,4991 gram natriumdiwaterstoffosfaat (NaH_2PO_4) en 7,0979 gram dinatrium-monowaterstoffosfaat (Na_2HPO_4) in oplossing en brengen het volume op 250 mL.

a. Geef de vergelijking van het protolyse-evenwicht dat hier zinvol is.

b. Bereken de pH van deze bufferoplossing.

Opgave 76

Frank wil 1,00 L bufferoplossing maken met een pH van 4,00. Hij gaat uit van het oxalaat-ion ($C_2O_4^{2-}$) met een concentratie van 0,500 $mol \cdot L^{-1}$. De base is afkomstig uit natriumwaterstof-oxalaat.

a. Geef een relevante protolysevergelijking en de evenwichtsvoorwaarde.

b. Bereken de massa natriumwaterstofoxalaat die je moet toevoegen voor deze buffer.

Opgave 77

Je wil een bufferoplossing maken met een *pH* van 10,0 door een zuur en zijn geconjugeerde base in oplossing te brengen.

a. Ga met behulp van BiNaS na welk zuur-basekoppel daarvoor geschikt zou kunnen zijn.

b. *Beredeneer* (zonder berekening) van welke stof je de grootste chemische hoeveelheid moet oplossen, van het zuur of van de base.

Opgave 78

a. Geef de vergelijking van de reactie die verloopt als je aan een oplossing van 1 mol azijnzuur 0,5 mol NaOH toevoegt.

b. Leg uit hoe het kan dat je op deze manier een goede bufferoplossing maakt.

c. Bedenk nog een andere manier om dezelfde buffer-oplossing te maken.

9 Titraties

Vereiste voorkennis

- Je kent naam en toepassing van veelgebruikt glaswerk: erlenmeyer, pipet, buret, maatkolf.
- Je weet wat protolyse is en kunt de protolysevergelijking van een zuur en van een base opschrijven, zowel sterke als zwakke.

Directe titraties

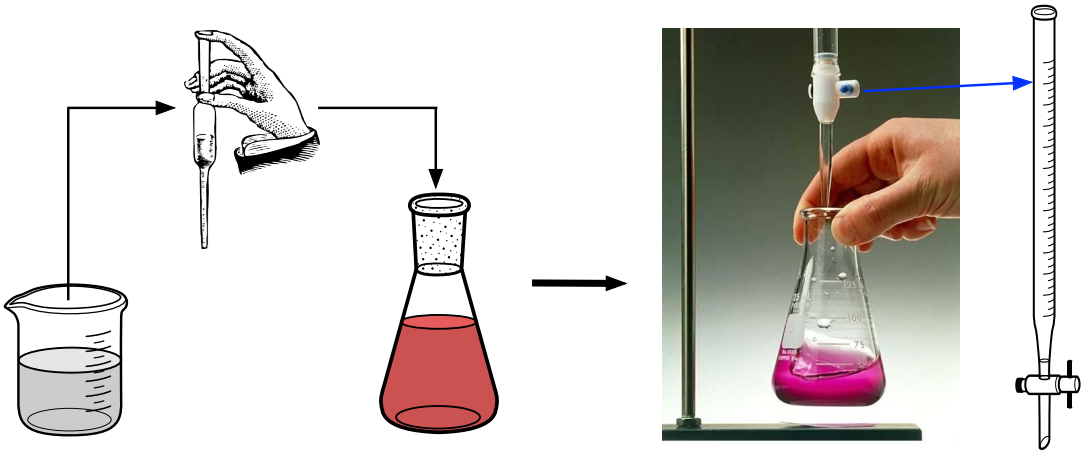
De meeste analytische bepalingen hebben tot doel om de concentratie van een stof in een oplossing te bepalen. Dat kan op veel verschillende manieren, die in deze Reader slechts gedeeltelijk aan bod komen. Hier bespreken we de *titratie*, een veel gebruikte methode voor de bepaling van de concentratie van stoffen in een waterige oplossing. Eerst behandelen we de titratie van zuren en basen, later komt ook de titratie met redoxreacties aan bod.

De uitvoering

Zuren vormen in oplossing H_3O^+ en basen OH^-. Daarom treedt er bij het bijeenvoegen van oplossingen van sterke zuren en basen de volgende reactie op:

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

Wanneer je de concentratie van een zuur in een oplossing wil bepalen, kun je dat doen door een bekend volume van die oplossing te laten reageren met een exact bekende hoeveelheid van een base. Deze methode noemt men *titreren* of *volumetrie* (omdat er bekende volumes worden toegevoegd). In het geval van een zuur-basereactie spreekt men van *acidimetrie* (het Latijnse *'acidus'* betekent 'zuur'). De vloeistof die erbij wordt gedruppeld heet titrant of titreervloeistof.



Pipetteer een bekend volume zuur-oplossing (bijv. 25,00 mL) in een erlenmeyer. Voeg wat extra water en een indicator toe.

Voeg druppelsgewijs loog met bekende concentratie ($[OH^-]$ = 0,0998 mol·L^{-1}) uit de buret toe, tot de indicator van kleur verandert. Lees het volume op de buret af, bijv. 25,98 mL.

Afbeelding 9-1 Handelingen bij een titratie

De praktijk (Afbeelding 9-1) van de bepaling van de concentratie van een zuur is als volgt:

- Pipetteer een bepaald volume van de zuur-oplossing (bv. 25,00 mL) in een erlenmeyer, voeg wat water toe en een indicator.
- Vul een buret met oplossing van een base met bekende concentratie, bijvoorbeeld natronloog met c(NaOH) = 0,0998 mol·L^{-1}. Lees het volume van de buret af. Voeg het loog dan langzaam toe aan de zuur-oplossing in de erlenmeyer, terwijl er goed geroerd wordt. Hierdoor reageert H_3O^+ met OH^- en stijgt de pH van de oplossing.
- Het volume loog waarbij er evenveel OH^- is toegevoegd als dat er H_3O^+ in oplossing was, heet het *eindpunt*[47] (of *stoichiometrisch punt*) van de titratie.
- De indicator is zo gekozen dat die omslaat in of zeer dicht bij het eindpunt. Als de indicator omslaat, wordt er meteen gestopt met toevoegen van loog. Het volume loog dat is toegevoegd wordt afgelezen op de buret.

De reactievergelijkingen zijn:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- \qquad \text{(protolyse van HCl)}$$

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^- \qquad \text{(oplossen van NaOH)}$$

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O \qquad \text{(reactie tijdens titratie)}$$

De titratie van loog met een zure oplossing gaat op vergelijkbare wijze.

De berekening bij een titratie

Bij het berekenen van de concentratie van het zuur kunnen we uitgaan van de vergelijking die tijdens de titratie verloopt. In *het eindpunt van de titratie* geldt dat er een verband is tussen de chemische hoeveelheid H_3O^+ (van het zuur) en OH^- (van de base). Dat is de vergelijking van De Donder die uit de reactievergelijking volgt. Voor de titratie van een sterk zuur met een sterke base kun je stellen:

In het eindpunt van de titratie geldt: $n(H_3O^+) = n(OH^-)$

Na afloop van de titratie is het volume en de concentratie van de base-oplossing en het volume van de zuur-oplossing bekend: $V(OH^-)$, $[OH^-]$, $V(H_3O^+)$.

- Invullen van $n = V \times c$ geeft:

  $V(H_3O^+) \times [H_3O^+] = V(OH^-) \times [OH^-]$

  25,00 mL × $[H_3O^+]$ = 25,98 mL × 0,0998 mol·L^{-1}

  $$[H_3O^+] = \frac{25{,}98\ \text{mL} \times 0{,}0998\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{25{,}00\ \text{mL}} = 0{,}1037\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- De concentratie van HCl is gelijk aan die van H_3O^+, want HCl is een sterk zuur: c(HCl) = **0,1037 mol·L^{-1}**.

In de volgende voorbeelden worden meer aspecten van deze berekening toegelicht.

Voorbeeld 61

Van een zwavelzuur-oplossing wordt 25,00 mL gepipetteerd in een erlenmeyer van 350 mL.

[47] Vroeger 'equivalentiepunt' genoemd. Sommige boeken gebruiken die term nog steeds.

Na toevoegen van 100 mL water en drie druppels methylrood wordt met 32,42 mL 0,0978 mol·L^{-1} natronloog getitreerd. Bereken de concentratie van de zwavelzuur, $c(H_2SO_4)$.

- De reactievergelijkingen zijn:

  $H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$ (1)

  $NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$

  $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$ (titratie, 2)

- In het eindpunt van de titratie geldt:

  $n(H_3O^+) = n(OH^-)$

  $n(H_3O^+) = V(OH^-) \times [OH^-]$

  $n(H_3O^+) = 32{,}42\ \text{mL} \times 0{,}0978\ \text{mmol·mL}^{-1} = 3{,}1707\ \text{mmol}$

- Uit vergelijking (1) volgt:

  $$n(H_2SO_4) = \frac{n(H_3O^+)}{2} = \frac{3{,}1707\ \text{mmol}}{2} = 1{,}5853\ \text{mmol}$$

- De concentratie zwavelzuur wordt dan berekend:

  $n(H_2SO_4) = c(H_2SO_4) \times V(H_2SO_4) = c(H_2SO_4) \times 25{,}00\ \text{mL} = 1{,}5853\ \text{mmol}$

  $$\boldsymbol{c(H_2SO_4)} = \frac{1{,}5853\ \text{mmol}}{25{,}00\ \text{mL}} = 0{,}06341\ \text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1} = \mathbf{0{,}0634\ mol \cdot L^{-1}}$$

Let op! In dit voorbeeld kun je de reactievergelijking ook noteren in molecuulformules:

$H_2SO_4(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$

Het gaat tenslotte om de berekening van de $c(H_2SO_4)$. De vergelijking komt minder overeen met de chemische realiteit. De berekening gaat via: $n(H_2SO_4) = 2 \times n(NaOH)$, en de uitkomst is dezelfde.

Voorbeeld 62

Azijn is een oplossing van azijnzuur. In de Warenwet staat dat azijn minstens 4,0 gram azijnzuur per 100 mL moet bevatten. De massaconcentratie (γ) moet dus minstens 40 g·L^{-1} zijn. Om dat te controleren doet Jules het volgende:
Hij pipetteert 5,000 mL azijn in een erlenmeyer, voegt wat water toe en drie druppels indicator-oplossing (fenolftaleïne). Daarna wordt de oplossing getitreerd met 35,28 mL 0,1019 mol·L^{-1} NaOH-oplossing.
Ga met behulp van een berekening na of de azijn voldoet aan de eisen van de Warenwet.

- Azijnzuur is een zwak zuur met formule CH_3COOH. De reactievergelijking bij de titratie is: $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$

  (Omdat het zuur zwak is moet je de molecuulformule opschrijven.)

- **In het eindpunt geldt: $n(CH_3COOH) = n(OH^-)$** - want azijnzuur is een zwak zuur en heeft maar heel weinig H^+ afgestaan. Invullen van de gegevens van natronloog:

  $n(CH_3COOH) = V(OH^-) \times [OH^-] = 35{,}28\ \text{mL} \times 0{,}1019\ \text{mmol·mL}^{-1} = 3{,}5950\ \text{mmol}$

- De massa van het azijnzuur in de erlenmeyer is:

  $m(CH_3COOH) = n \times M = 3{,}5950\ \text{mmol} \times 60{,}05\ \text{mg·mmol}^{-1} = 215{,}88\ \text{mg}$

- Die massa zat in 5,000 mL azijn. De massaconcentratie azijnzuur in deze azijn is:

$$\boldsymbol{\gamma(CH_3COOH)} = \frac{m(CH_3COOH)}{V_{opl.}} = \frac{215{,}88\ \text{mg}}{5{,}000\ \text{mL}} = \mathbf{43{,}17\ g \cdot L^{-1}}$$

Deze azijn is dus in orde.

Opgave 79

Een volume van 50,00 mL HCl-oplossing wordt getitreerd met 32,25 mL 0,1043 mol·L^{-1} NaOH-oplossing.

Bereken de concentratie van de HCl-oplossing, *c*(HCl).

Opgave 80

Oxaalzuur is een zwak tweewaardig zuur met formule $H_2C_2O_4$. Een leerling wil de concentratie van een oxaalzuur-oplossing bepalen. Hiertoe pipetteert hij 25,00 mL van de oxaalzuur-oplossing in een erlenmeyer en titreert die met 42,85 mL 0,0998 mol·L^{-1} NaOH-oplossing. De indicator is methylrood.

Om ervoor te zorgen dat alle H^+ volledig reageert met OH^-, voegt hij vóór het eindpunt een oplossing van calciumchloride toe. Hierdoor slaat alle oxalaat neer als calciumoxalaat en komen alle H^+-ionen vrij in oplossing

a. Geef de reactievergelijking van de vorming van calciumoxalaat uit oxaalzuur.

b. Geef de vergelijking van de protolysereactie die plaatsvindt.

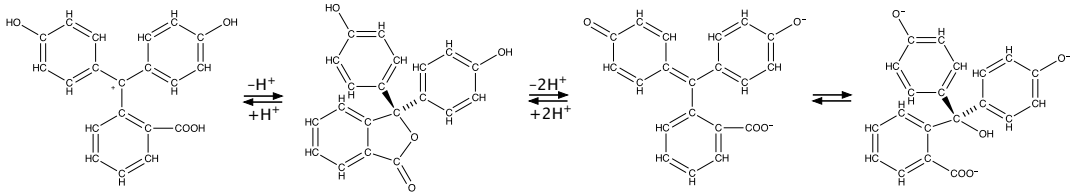
c. Bereken de concentratie van het oxaalzuur, *c*($H_2C_2O_4$).

Indicator en titratiecurve

De indicator bij zuur-basetitraties

Om het eindpunt van de titratie te kunnen zien, moet je een indicator in de oplossing brengen. Bij een zuur-basereactie gebruik je een zuur-base-indicator. Dat is een pH-gevoelige kleurstof, die in meerdere vormen voorkomt met een verschillende kleur. Elke indicator heeft een pH-traject waarbinnen de kleur verandert, het *omslagtraject*. Zo is methylrood in zuur milieu rood. Tussen de pH-waarden 4,8 en 6,0 verandert ze van rood naar geel en in basisch milieu is ze geel. Het bekende lakmoes is in zuur milieu rood, in basisch milieu blauw. Lakmoes slaat om tussen pH 5,5 en 8,0.

Fenolftaleïne (Afbeelding 9-2) is een veelgebruikte indicator bij de titratie van een zwak zuur met een sterke base. Bij zo'n titratie ligt het eindpunt bij een hogere pH-waarde, bijvoorbeeld 8 à 10. Alleen structuren II en III spelen hier een rol.

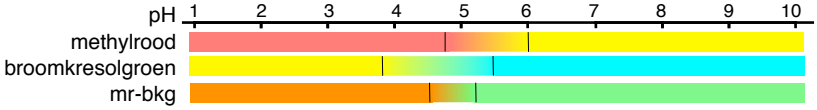


Structuur:	I	II	III	IV
Kleur:	oranje	kleurloos	paars	kleurloos
pH:	< 0	0 - 8,2	8,2 - 13	> 13

Afbeelding 9-2 De structuur van fenolftaleïne afhankelijk van de pH

In BiNaS tabel 52 staan meer indicatoren vermeld. Een indicator kan al een goed zichtbare

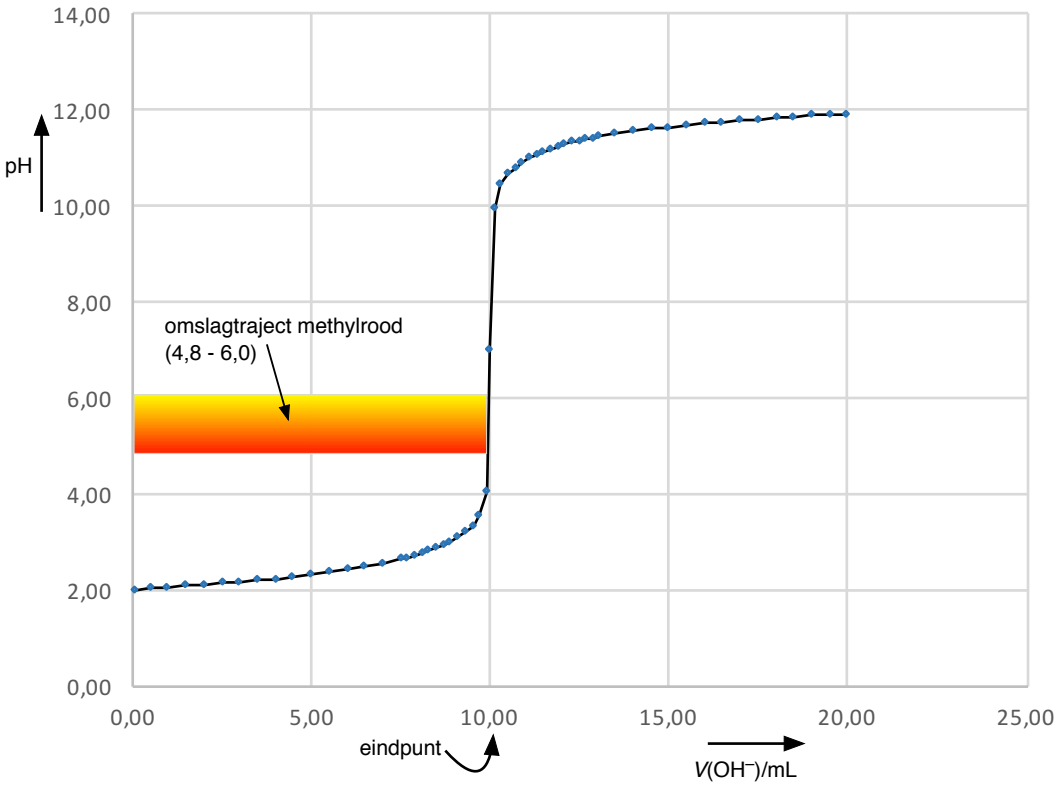
kleur geven bij een uiterst lage concentratie. Daarom is het verbruik van H_3O^+ of OH^- door de indicator zelf geheel te verwaarlozen.
Een indicator is beter geschikt voor een titratie als het omslagtraject kleiner is en als de kleuren complementair zijn (bijvoorbeeld rood-groen of blauw-oranje); ze zijn dan beter van elkaar te onderscheiden. Daarom gebruikt men soms *mengindicatoren*, waarin de combinatie van twee indicatoren voor de gewenste eigenschappen zorgen. De mengindicator methylrood-broomkresolgroen (Afbeelding 9-3) slaat om van oranjerood (lage pH) naar groen (hogere pH) in een klein pH-traject (4,5 - 5,2).



Afbeelding 9-3 Kleuren van methylrood, broomkresolgroen en mengindicator.
Omslagtrajecten zijn weergegeven met verticale lijnen.

De titratiecurve: sterke protolyt met sterke protolyt

In een *titratiecurve* staat de pH uitgezet tegen het volume titrant dat is toegevoegd. Met een titratiecurve kan het verloop van een titratie gevisualiseerd worden en kan nagegaan worden welke indicatoren geschikt zijn voor een titratie.



Afbeelding 9-4 Titratiecurve van een sterk zuur met een sterke base.
Voor de indicator is alleen het gedeelte weergegeven waar de kleur *verandert*.

We pipetteren 10,00 mL 0,1000 mol·L^{-1} (eenwaardig) sterk zuur-oplossing in een erlenmeyer en voegen water toe tot het volume ca. 100 mL is. We titreren met 0,1000 mol·L^{-1} loog.
De titratiecurve, mét het omslagtraject van methylrood, staat in Afbeelding 9-4:

De pH stijgt aanvankelijk weinig. Dat komt doordat in het begin de concentratie H_3O^+ langzaam verandert. Er is immers redelijk veel H_3O^+ aanwezig en bij elke toevoeging

van OH^- verandert $[H_3O^+]$ maar weinig. Vlak voor het eindpunt bij 10 mL is de $[H_3O^+]$ heel klein geworden en heeft de toevoeging van een beetje OH^- een groot effect op de pH. Die verandert daardoor heel sterk (dit heet de *pH-sprong*). Midden in dit steile stuk ligt het eindpunt van de titratie. Na het eindpunt stijgt de curve steeds langzamer. Hoe verder je na het eindpunt doortitreert, des te meer OH^- er in de oplossing komt. Daarom heeft elke nieuwe toevoeging minder effect op de $[OH^-]$ en verandert dus ook de pH steeds langzamer.

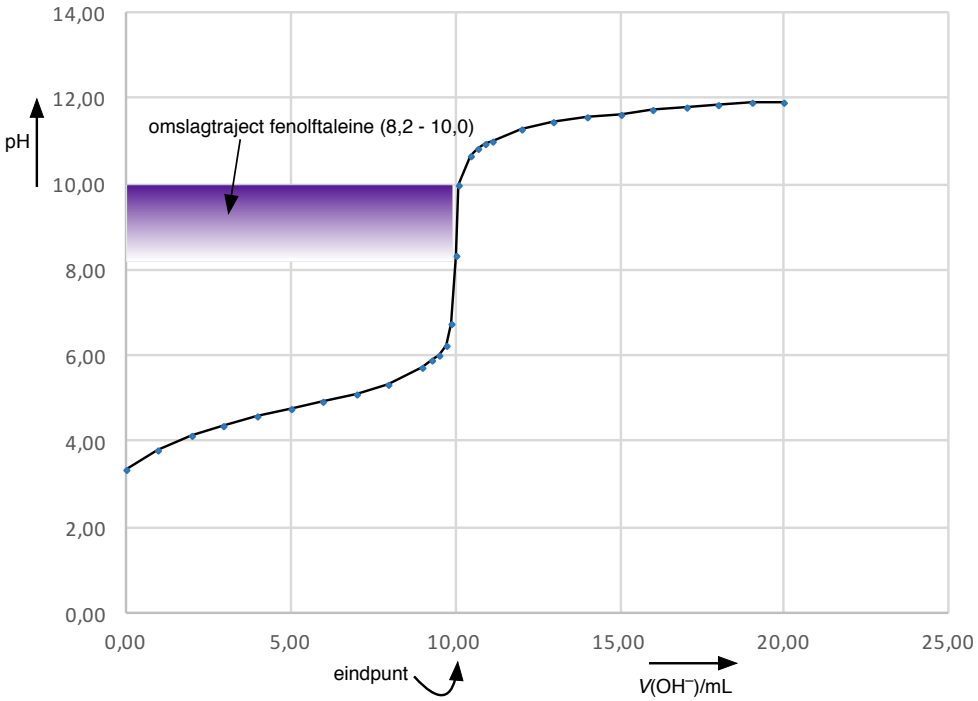
Het eindpunt bij de titratie van een sterk zuur met een sterke base ligt precies bij pH 7. Je moet er dus voor zorgen dat de kleuromslag van de indicator zeer dicht bij de pH van het eindpunt ligt. Als je methylrood gebruikt en je laat de kleur geheel omslaan naar geel (maar ook niet meer dan dat), dan zit je iets onder pH 7. Maar dat is niet erg, want het verschil in titratievolume is uiterst gering en kan verwaarloosd worden. Methylrood is dus een heel geschikte indicator voor deze titratie, mits getitreerd wordt tot volledige kleuromslag.

Voor de titratie van een sterke base met een sterk zuur geldt hetzelfde. Maar de curve loopt dan van een vlak gedeelte met hoge pH, via de pH-sprong rond pH 7, naar een vlak gedeelte met lage pH.

Opgave 81

a. Schets de pH-curve van de titratie van 25,00 mL 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ natronloog met 0,1000 $mol \cdot L^{-1}$ zoutzuur.

b. Beredeneer welke indicator geschikt is voor deze titratie. Laat dat ook zien in de titratiecurve. Gebruik BiNaS tabel 52.



Afbeelding 9-5 Titratiecurve van zwak zuur met sterke base.
Voor fenolftaleïne is alleen het gedeelte weergegeven waar de kleurt *verandert*.

De titratiecurve: zwakke protolyt met sterke protolyt

De titratiecurve voor een zwak uur met een sterke base verschilt op een aantal punten van de hiervoor genoemde. Een volume van 10 mL 0,10 mol·L^{-1} azijnzuur-oplossing wordt aangelengd met water tot ca. 100 mL en getitreerd met 0,10 mol·L^{-1} natronloog (indicator fenolftaleïne). De titratiecurve ziet er dan uit als in Afbeelding 9-5.
In het begin stijgt de pH even redelijk snel: door het toevoegen van OH^--ionen wordt er H_3O^+ weggenomen. Daarna gaat azijnzuur reageren met OH^- tot acetaat. Het mengsel dat dan ontstaat heeft een bufferende werking. Hierdoor verandert de pH maar langzaam. Vlak bij het eindpunt is er nog maar heel weinig azijnzuur in oplossing en heeft de toevoeging van een beetje OH^- een groot effect op de concentratie H_3O^+ en dus de pH. Een paar mL voorbij het eindpunt is de $[OH^-]$ gestegen tot waarden waarbij iedere extra toevoeging minder effect heeft op de pH, wat resulteert in een vlakker gedeelte van de curve.
Fenolftaleïne is hier een geschikte indicator. Die begint bij pH 8,2 de eerste paarse kleur te vertonen, en zodra je die ziet stop je met titreren. Dan zit je vrijwel precies in het eindpunt.

Opgave 82

a. Wat is het volume loog in het eindpunt van deze titratie (Afbeelding 9-5)?
b. Wat is de pH in het eindpunt van deze titratie? Lees af uit de grafiek.
c. Ga met behulp van een *berekening* na of de pH in het eindpunt inderdaad de waarde heeft die je bij b noemde.

Opgave 83

Bij de titratie van azijnzuur met natronloog gebruik je fenolftaleïne en titreer je tot de eerste roze kleur en niet verder.

Leg uit waarom je niet verder dan tot de eerste roze kleur moet titreren en niet, zoals bij methylrood, tot volledige kleuromslag.

De titratiecurve van de titratie van een zwak zuur met een zwakke base verloopt nog veel vlakker. De pH-sprong is bijna geheel verdwenen. Hier gaan we niet verder op in.

Eindpuntbepaling met de tweede afgeleide

Bij veel titraties die in een laboratorium worden uitgevoerd is het niet mogelijk om het eindpunt te bepalen met een indicator, bijvoorbeeld omdat de mengsels waarin de titratie gedaan wordt troebel of gekleurd zijn. Hierdoor zie je de omslag van de indicator niet. Daarnaast is het in veel laboratoria zinvol om een titratie te automatiseren. Dat scheelt veel arbeidstijd en dus geld. In die gevallen wordt het eindpunt niet vastgesteld met behulp van een indicator, maar na elke toevoeging van titrant wordt de pH[48] gemeten met een pH-meter en genoteerd. De exacte waarde van het eindpunt van de titratie wordt berekend met de methode van de '*tweede afgeleide*'.
We bespreken hieronder hoe dat praktisch gaat aan de hand van een voorbeeld. In de bijlage op blz. 180 wordt de achtergrond van deze methode besproken.

[48] of een andere grootheid die verandert als je titrant toevoegt.

Voorbeeld 63

We titreren 25,00 mL azijnzuur-oplossing met een concentratie van ongeveer 0,1 mol·L^{-1} met natronloog van 0,1000 mol·L^{-1}. Na elke toevoeging wordt de pH van het mengsel in de erlenmeyer gemeten. Zie Tabel 9-1.

Tabel 9-1 Meetwaarden titratie: pH tegen volume

V/mL	pH	*V*/mL	pH	*V*/mL	pH
0,00	2,85	24,00	6,10	25,10	10,45
3,00	3,85	24,50	6,40	25,20	10,65
7,00	4,30	24,60	6,50	25,30	10,80
11,00	4,60	24,70	6,70	25,50	11,00
15,00	4,90	24,80	7,05	26,00	11,30
19,00	5,20	24,90	7,65	27,00	11,55
22,00	5,55	25,00	8,70		

- Als je de gegevens goed bekijkt, valt het op dat de pH het snelst verandert in de buurt van 25,00 mL. We doen nu het volgende (zie Tabel 9-2):
- Neem minimaal zes meetpunten rond het volume waar de pH het snelst verandert.
- Bereken het verschil tussen opeenvolgende pH-waarden (ΔpH*)*. Deze zal stijgen en daarna weer dalen.

Tabel 9-2 Berekening eindpunt met tweede afgeleide

V/mL	pH	Δ(pH)	Δ(ΔpH)
24,80	7,05		
		0,60	
24,90	7,65		+ 0,45
		1,05	
25,00 (V_1)	8,70		+ 0,70 (a)
		1,75	
25,10 (V_2)	10,45		– 1,55 (b)
		0,20	
25,20	10,65		– 0,05
		0,15	
25,30	10,80		

- Bereken dan het verschil tussen opeenvolgende waarden van ΔpH*;* dat is Δ(ΔpH). Die zal van een positieve waarde (a) naar een negatieve (b) gaan (bij een dalende titratie-curve andersom). Daar tussenin ligt het eindpunt.
  Het volume in het eindpunt is dan gelijk aan:

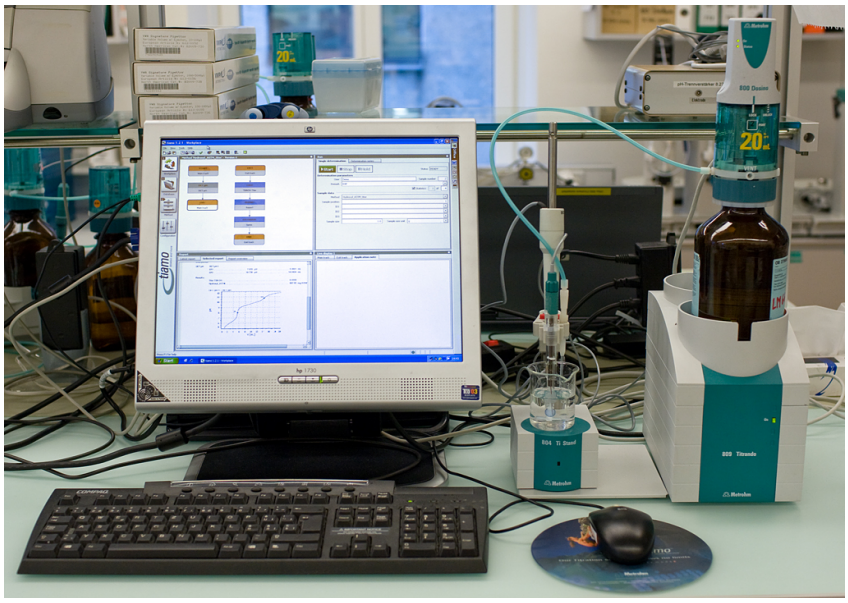
$$\boldsymbol{V_{EP} = V_1 + \frac{|a|}{|a| + |b|} \times (V_2 - V_1)}$$

$$V_{EP} = 25{,}00 + \frac{0{,}70}{0{,}70 + 1{,}55} \times (25{,}10 - 25{,}00) = 25{,}03 \text{ mL}$$

- Vullen we de gegevens in, dan krijgen we:
  $$\boldsymbol{V_{\mathrm{EP}}} = 25{,}00\ \mathrm{mL} + \frac{0{,}70}{(0{,}70 + 1{,}55)} \times 0{,}10\ \mathrm{mL} = \mathbf{25{,}03\ mL}$$

Je mag deze methode alléén toepassen als de volumetoenames rond het eindpunt klein zijn (≤ 0,2 mL) en allemaal even groot. De voordelen van deze methode zijn:

1. De afwijkingen in het gevonden eindpunt zijn zeer klein. Het is dus een betrouwbare methode.
2. Ze is goed te gebruiken bij het automatiseren van titraties. Een computer stuurt daarbij een gemotoriseerde buret aan voor het toevoegen van titrant en meet telkens de pH van de oplossing. Alle waarden worden opgeslagen en het eindpunt van de titratie wordt meteen berekend. Dit is de manier waarop titraties in moderne laboratoria worden gedaan (zie Afbeelding 9-6). Helaas is deze apparatuur erg duur. Dat loont alleen als je er veel arbeidstijd mee terugwint.



Afbeelding 9-6 Titrator van de firma Metrohm
Rechts: voorraadfles titrant met pomp.
Midden (achter muis): bekerglas met pH-elektrode.
Bron: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Titrator_Metrohm_Titrando.jpg

Opgave 84

Om de concentratie azijnzuur te bepalen in een bepaalde azijn, pipetteert Jos 25,00 mL ervan in een erlenmeyer, voegt wat water en een indicator toe.
De titratie wordt uitgevoerd door kleine porties natronloog van 0,1000 mol·L^{-1} toe te voegen en na elke toevoeging de pH te meten. Zie gegevens in tabel.

$V(OH^-)$/mL	pH	$V(OH^-)$/mL	pH	$V(OH^-)$/mL	pH
0,00	2,85	24,00	6,10	25,10	10,45
3,00	3,85	24,50	6,40	25,20	10,65
7,00	4,30	24,60	6,50	25,30	10,80
11,00	4,60	24,70	6,70	25,50	11,00
15,00	4,90	24,80	7,05	26,00	11,30
19,00	5,20	24,90	7,65	27,00	11,55
22,00	5,55	25,00	8,70		

a. Kies een aantal meetpunten en bereken het volume in het eindpunt met behulp van de

tweede afgeleide.

b. Bereken de concentratie azijnzuur in deze azijn (in mol·L^{-1}).

Opgave 85

Klaas gaat de concentratie van een chloride-oplossing bepalen door titratie met zilvernitraat-oplossing. De reactie die plaatsvindt is:

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl(s)$$

De reactie wordt gevolgd met behulp van een elektrode waarvan de potentiaal ($U_{el.}$) afhangt van de concentratie Cl^- in de oplossing. Het verloop van deze potentiaal lijkt op het verloop van de pH bij een zuur-basetitratie. Daarom wordt na elke toevoeging de potentiaal van de elektrode genoteerd. Klaas pipetteert 25,00 mL van de chloride-oplossing in een erlenmeyer, plaatst de elektroden en titreert met een Ag^+-oplossing van 0,0992 mol·L^{-1}. Na afloop heeft hij een aantal gegevens verzameld (zie tabel):

$V(AgNO_3)$/mL	$U_{el.}$/mV	$V(AgNO_3)$/mL	$U_{el.}$/mV	$V(AgNO_3)$/mL	$U_{el.}$/mV
5,00	62	24,00	174	24,70	358
15,00	85	24,10	183	25,00	373
20,00	107	24,20	194	25,50	385
22,00	123	24,30	233	26,00	396
23,00	138	24,40	316	28,00	426
23,50	146	24,50	340		
23,80	161	24,60	351		

a. Bereken uit deze gegevens het volume in het eindpunt van de titratie.

b. Bereken de massaconcentratie chloride, $\gamma(Cl^-)$, in de monster-oplossing in mg·L^{-1}.

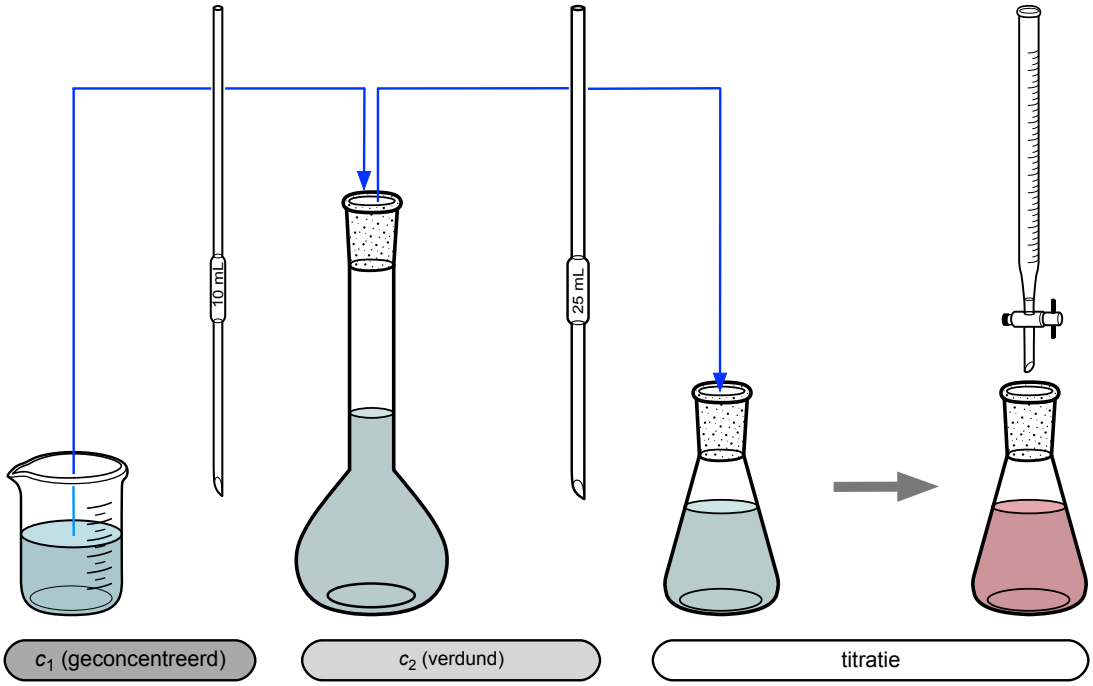
Directe titratie van verdunde oplossingen

Vaak zijn oplossingen te geconcentreerd om rechtstreeks te worden bepaald. Het titratievolume zou dan veel te groot worden. Men verdunt deze oplossingen dan *voordat* er getitreerd wordt. Bij de berekening moet met deze verdunning uiteraard rekening worden gehouden. We zullen dit bespreken aan de hand van een voorbeeld.

Voorbeeld 64

Een analiste bepaalt de concentratie van HCl in zoutzuur. Ze pipetteert 10,00 mL van dit zoutzuur in een maatkolf van 100,0 mL. Na aanvullen en omzwenken pipetteert zij uit deze maatkolf 25,00 mL in een erlenmeyer, voegt wat water toe (omdat je anders de omslag van de indicator niet goed kunt zien) en indicator. Daarna titreert zij met 37,83 mL loog met een $[OH^-]$ van 0,0938 mol·L^{-1}. Zie Afbeelding 9-7.
Bereken de concentratie van het zoutzuur in mol·L^{-1}.

We geven de procedure weer in een tekening:



Afbeelding 9-7 Werkwijze bij de titratie van een verdunde oplossing

En in een eenvoudig schema:

De reactievergelijking die bij de titratie plaatsvindt is:

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

Het rekenwerk kan op verschillende manieren gebeuren. We beperken ons hier tot de meest overzichtelijke door te rekenen met de chemische hoeveelheid (n).

- In het eindpunt van de titratie geldt:
  $n(H_3O^+) = n(OH^-)$ en dus:
  $n(H_3O^+) = V(OH^-) \times c(OH^-)$
  $n(H_3O^+) = 37{,}83\ \text{mL} \times 0{,}0938\ \text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1} = 3{,}548\ \text{mmol}$
  $n(HCl)_{\text{erlenm.}} = n(H_3O^+) = 3{,}548\ \text{mmol}$
- Deze HCl is afkomstig uit de pipet van 25,00 mL. Dus in de maatkolf van 100,0 mL zat:
  $$n(\text{HCl})_{\text{mk}} = \frac{V_{\text{mk}}}{V_{\text{pipet}}} \cdot n(\text{HCl})_{\text{erlenm.}} = \frac{100{,}0\ \text{mL}}{25{,}0\ \text{mL}} \times 3{,}458\ \text{mmol} = 14{,}19\ \text{mmol}$$
- Deze hoeveelheid komt uit de pipet van 10 mL. De concentratie in de pipet is gelijk aan die van de oorspronkelijke oplossing, $c(HCl)_1$:
  $$\boldsymbol{c(\text{HCl})_1} = \frac{n(\text{HCl})_{\text{pipet}}}{V_{\text{pipet}}} = \frac{14{,}19\ \text{mmol}}{10{,}00\ \text{mL}} = \mathbf{1{,}419\ mol \cdot L^{-1}}$$

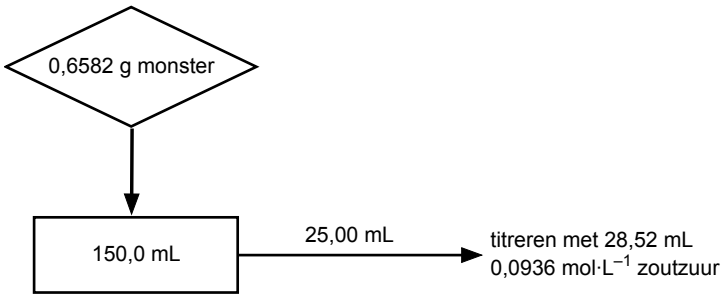
Voorbeeld 65

Men wil de zuiverheid bepalen van een monster ruwe natriumhydroxide. Hiertoe weegt men 0,6582 gram van het monster af, lost dit op en brengt de oplossing kwantitatief over in een maatkolf van 150,0 mL. Na aanvullen en omzwenken pipetteert men hieruit 25,00 mL en titreert met 28,63 mL 0,0936 mol·L^{-1} zoutzuur.
Bereken de massafractie NaOH in het monster (in %).

- De reactievergelijking die bij de titratie plaatsvindt is:

  $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$

- Schematisch kunnen we de werkwijze zo weergeven:



- In het eindpunt van de titratie geldt:

  $n(OH^-) = n(H_3O^+)$

  $n(OH^-) = V(H_3O^+) \times c(H_3O^+)$

  $= 28{,}63 \text{ mL} \times 0{,}0936 \text{ mmol·mL}^{-1} = 2{,}680 \text{ mmol}$

- Dit is afkomstig uit de pipet van 25,00 mL. In de maatkolf van 150,0 mL zit dan:

  $$n(\mathrm{OH^-})_{\mathrm{mk}} = \frac{150{,}0 \text{ mL}}{25{,}00 \text{ mL}} \times 2{,}680 \text{ mmol} = 16{,}08 \text{ mmol}$$

- In het monster zit ook: $n(\mathrm{NaOH}) = 16{,}08$ mmol

  $m(\mathrm{NaOH}) = n(\mathrm{NaOH}) \times M(\mathrm{NaOH})$

  $= 16{,}08 \text{ mmol} \times 40{,}00 \text{ mg·mmol}^{-1} = 643{,}1 \text{ mg}$

- De massafractie $w(\mathrm{NaOH})$ in het monster is:

  $$\boldsymbol{w(\mathrm{NaOH})} = \frac{m(\mathrm{NaOH})}{m(\mathrm{monster})} = \frac{643{,}2 \text{ mg}}{658{,}2 \text{ mg}} = \mathbf{97{,}7}\ \%$$

Opgave 86

20,00 Gram ruw (= onzuiver) zwavelzuur wordt opgelost tot een volume van 1000 mL. Hieruit wordt 25,00 mL gepipetteerd en getitreerd met 49,60 mL 0,2020 mol·L^{-1} NaOH.

Bereken van het ruwe zwavelzuur de massafractie, $w(H_2SO_4)$, in %.

Opgave 87

Tijdens een fikse regenbui heeft een leergierige student een flinke hoeveelheid regenwater opgevangen. Hij wil van dit regenwater weten hoe zuur het is. Hiertoe meet hij 10,0 liter regenwater af en brengt het volume door indampen terug tot 100,0 mL. Dit brengt hij kwantitatief over in een erlenmeyer, voegt een geschikte indicator toe en titreert deze oplossing met een 0,0125 mol·L^{-1} NaOH-oplossing. Hiervan heeft hij 8,80 ml nodig.

Bereken de concentratie H_3O^+ - $[H_3O^+]$ - van het opgevangen regenwater (in mol·L^{-1}).

Indirecte titraties

Dit onderwerp hoort niet bij de verplichte leerstof van het vwo.

Wat is een indirecte titratie?

Tot nu toe hebben we ons beziggehouden met titraties, waarbij een zuur rechtstreeks kon reageren met een base (of omgekeerd). Er is echter een aantal verbindingen waarbij dit niet goed mogelijk is. Een bekend voorbeeld is de bepaling van carbonaten, zoals Na_2CO_3. Wanneer we dit willen titreren met een zuur, treden de volgende reacties op:

$$Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} \qquad \text{(oplossen } Na_2CO_3\text{)}$$

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \longrightarrow H_2CO_3 + 2H_2O \longrightarrow CO_2\,(g)\uparrow + 3H_2O \qquad \text{(titratie)}$$

Het gevormde CO_2 zal gedeeltelijk opgelost blijven en (licht) zuur reageren. Hierdoor wordt de omslag van de indicator moeilijker in te schatten. Men spreekt van een 'slepende omslag'. Rechtstreekse titratie werkt dus niet. Toch wil je graag een titratie gebruiken, want titreren is erg nauwkeurig en goedkoop. Men lost dit probleem op de volgende manier op:

1 Voeg aan het natriumcarbonaat een (bekende) overmaat zuur toe, laat de reactie verlopen, en kook het ontstane CO_2 uit de oplossing.

2 Titreer het niet-gereageerde zuur (de overmaat) met loog van bekende concentratie.

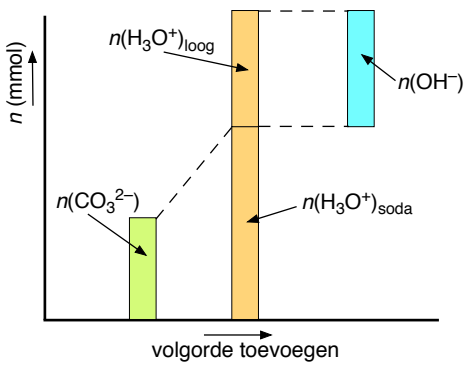
We spreken dan van een *indirecte titratie.* Omdat de overmaat zuur wordt 'teruggetitreerd' met loog is dit een *terugtitratie*.

Berekeningen bij indirecte titraties

We demonstreren deze berekening aan de hand van een paar voorbeelden.

Voorbeeld 66

Men wil de massafractie Na_2CO_3 in kristalsoda ($Na_2CO_3.xH_2O$; voor de betekenis van deze formule, zie volgende paragraaf) bepalen. Men weegt 0,2140 g soda af en brengt deze met 50,00 mL zoutzuur van 0,0936 mol·L^{-1} in een erlenmeyer. Hierbij ontstaat CO_2 dat wordt uitgekookt. De overmaat zuur wordt getitreerd met 34,37 mL natronloog van 0,0926 mol·L^{-1}.



Afbeelding 9-8 Schema bij indirecte titratie

- Reactievergelijkingen:

$$Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} \qquad \text{(oplossen soda, 1)}$$

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \longrightarrow 3H_2O + CO_2\uparrow \qquad \text{(overmaat zuur erbij; uitkoken } CO_2\text{ , 2)}$$

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O \qquad \text{(overmaat zuur titreren, 3)}$$

- In Afbeelding 9-8 een schets ter verduidelijking. Het toegevoegde H_3O^+ reageert deels met het CO_3^{2-} (in hoeveelheidverhouding 2 : 1) en deels met OH^-:

$$n(H_3O^+)_{totaal} = n(H_3O^+)_{soda} + n(H_3O^+)_{loog}$$

We beginnen de berekening met de titratie:

- In het eindpunt van de titratie geldt:

  $n(H_3O^+)_{loog} = n(OH^-)$

  $n(H_3O^+)_{loog} = V(OH^-) \times c(OH^-)$

  $= 34{,}37\ \text{mL} \times 0{,}0926\ \text{mmol·mL}^{-1} = 3{,}1827\ \text{mmol}$

- $n(H_3O^+)_{totaal}$ is alle H_3O^+ afkomstig uit het zoutzuur.

  $n(H_3O^+)_{totaal} = V(HCl) \times c(HCl) = 50{,}00\ \text{mL} \times 0{,}0936\ \text{mmol·mL}^{-1} = 4{,}680\ \text{mmol}$

- Bereken de hoeveelheid H_3O^+ die met de soda gereageerd heeft:

  $n(H_3O^+)_{soda} = n(H_3O^+)_{totaal} - n(H_3O^+)_{loog}$

  $n(H_3O^+)_{soda} = 4{,}680\ \text{mmol} - 3{,}1827\ \text{mmol} = 1{,}4973\ \text{mmol}$

- Uit reactievergelijking 2 volgt:

  $$\frac{n(CO_3^{2-})}{1} = \frac{n(H_3O^+)}{2} \quad \text{dus: } n(CO_3^{2-}) = \frac{1{,}4973\ \text{mmol}}{2} = 0{,}7487\ \text{mmol}$$

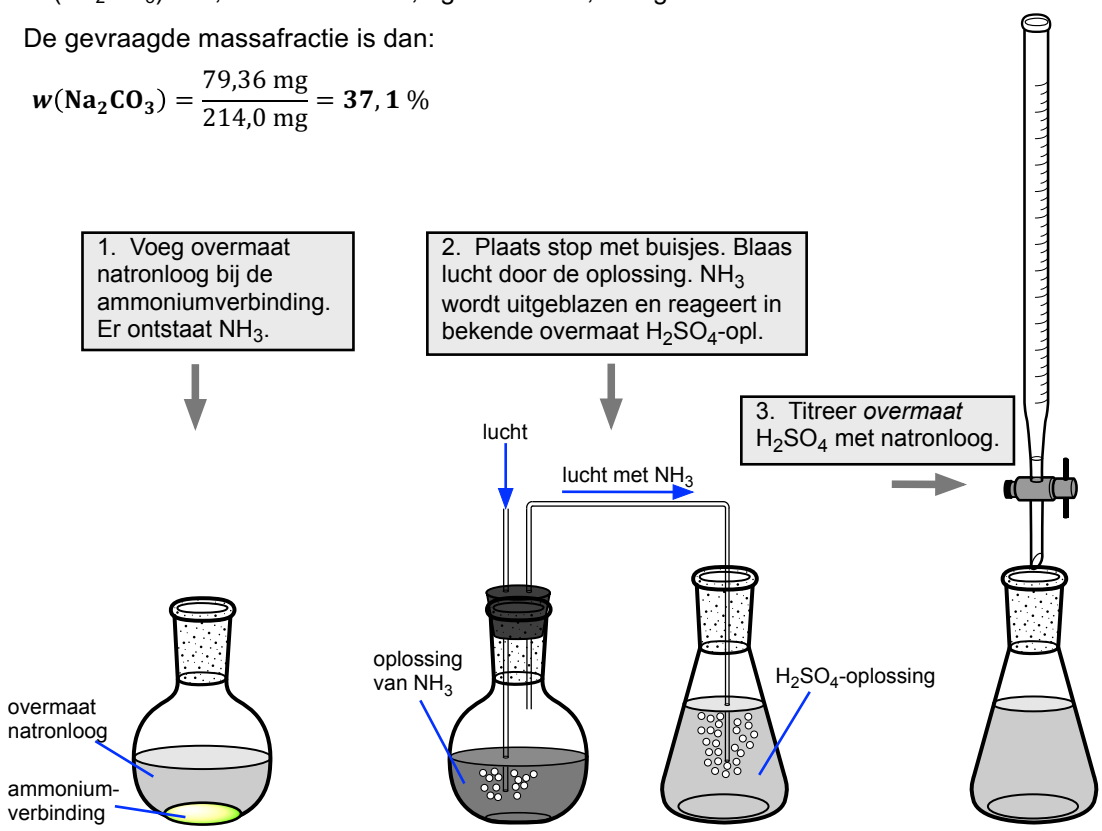
- $n(Na_2CO_3) = n(CO_3^{2-}) = 0{,}7483\ \text{mmol}$

  $m(Na_2CO_3) = n(Na_2CO_3) \times M(Na_2CO_3)$

  $m(Na_2CO_3) = 0{,}7487\ \text{mol} \times 106{,}0\ \text{g·mol}^{-1} = 79{,}36\ \text{mg}$

- De gevraagde massafractie is dan:

  $$\boldsymbol{w(Na_2CO_3)} = \frac{79{,}36\ \text{mg}}{214{,}0\ \text{mg}} = \mathbf{37{,}1\ \%}$$



Afbeelding 9-9 Titratie van ammoniumverbindingen

Ook bij *ammoniumverbindingen* voert men een terugtitratie uit. Het ammonium-ion is een (heel) zwak zuur en kan dus in principe bepaald worden door titratie met een sterke base, bijvoorbeeld natriumhydroxide. Hierbij komt echter ammoniak vrij dat ook basisch is en door zijn stekende geur de titratie bemoeilijkt.

We kunnen dit probleem omzeilen door het volgende te doen (zie Afbeelding 9-9):

1 Laat de ammoniumverbinding reageren met een overmaat loog. Hierbij ontstaat NH_3.

2 Verwarm de oplossing in de erlenmeyer, zodat het NH_3 verdampt. Dat wordt met een luchtstroom naar een erlenmeyer geleid die een bekende overmaat zuur bevat. Een gedeelte van dat zuur reageert met het NH_3.

3 Titreer het niet-gereageerde H_3O^+ met natronloog. Gebruik een indicator die omslaat in het zure gebied, zoals methylrood, zodat de ammonium-ionen niet reageren.

Opgave 88

Men wil de massafractie calciumcarbonaat in een monster marmer bepalen. Daartoe wordt een portie marmer fijngemalen. Men weegt 72,96 mg van het gemalen marmer af en brengt die in een erlenmeyer. Dan wordt er een overmaat zwavelzuur toegevoegd: 25,00 mL 0,0608 mol·L^{-1} zwavelzuur-oplossing. Het marmer lost geheel op en de CO_2 wordt eruit gekookt. Na afkoelen wordt de oplossing getitreerd met 16,21 mL 0,1012 mol·L^{-1} natronloog. De indicator is methylrood.

a. Geef de vergelijkingen:
   - van de reactie van marmer met zwavelzuur
   - van de reactie bij de titratie

b. Bereken de massafractie $CaCO_3$ in dit marmer in %.

Opgave 89

Ammoniumnitraat bevat veel stikstof en wordt om die reden als bestanddeel van kunstmest gebruikt. De formule van ammoniumnitraat is NH_4NO_3. De stikstof komt dus voor gebonden als NH_4^+ en als nitraat.

a. Bereken de theoretische massafractie NH_4^+ in NH_4NO_3 (in %).

Maar stoffen zijn nooit geheel zuiver. Dat controleren we door de massafractie NH_4^+ van het monster ammoniumnitraat te bepalen. Daartoe gaat men als volgt te werk:
250,0 mg ammoniumnitraat (het monster) wordt opgelost tot 100,0 mL. Van deze oplossing wordt 25,00 mL in een erlenmeyer gepipetteerd. Vervolgens wordt een overmaat loog toegevoegd. Het ontwijkende gas wordt in 100,0 mL 0,0100 HCl-oplossing opgevangen. Zie ook Afbeelding 9-9.
De overmaat HCl wordt getitreerd met 17,79 mL 0,0123 mol·L^{-1} NaOH-oplossing.

b. Geef de vergelijkingen van de reacties die optreden.

c. Leg uit *of* de overmaat loog precies bekend moet zijn.

d. Bereken de massafractie $w(NH_4^+)$ van de afgewogen stof in %.

e. Was het afgewogen ammoniumnitraat zuiver?

Opgave 90

Macaroni bevat eiwit, waarin het element stikstof voorkomt. Door te koken met geconcentreerd zwavelzuur ontstaat uit dit eiwit (o.a.) ammoniumsulfaat. Uit de ontstane hoeveelheid ammoniumsulfaat kan men de massafractie eiwit bepalen:

massafractie eiwit = 6,25 × massafractie stikstof

Er wordt 1,473 gram macaroni afgewogen. Na koken met geconcentreerd zwavelzuur wordt overmaat loog toegevoegd. Het ontstane $NH_3(g)$ wordt opgevangen in 50,00 mL

0,0506 mol·L^{-1} zoutzuur. De overmaat zoutzuur wordt getitreerd met 17,58 mL 0,04978 mol·L^{-1} NaOH-oplossing.

Bereken de massafractie eiwit in de macaroni (in %).

Redoxtitraties

Tot nu toe hebben we titraties besproken die gebaseerd zijn op zuur-basereacties. Maar titraties kunnen ook gebaseerd zijn op andere reactietypes, zoals redoxreacties. Als er maar aan de volgende voorwaarden voldaan is:

- De *reactievergelijking* die plaatsvindt tijdens de titratie moet bekend zijn. De reactie moet snel en volledig verlopen.
- Er moet een geschikte *indicatie van het eindpunt* zijn, ofwel visueel (met een indicator) ofwel instrumenteel (bijvoorbeeld met een elektrode of een ander instrument).

Deze *oxidimetrische titraties* kennen aan aantal uitvoeringen, die we niet allemaal bespreken. De berekening is geheel vergelijkbaar met die van de zuur-basetitraties. We bespreken alleen titraties met kaliumpermanganaat ('permanganometrie')
Kaliumpermanganaat ($KMnO_4$) lost goed op in water:

$$KMnO_4(s) \longrightarrow K^+(aq) + MnO_4^-(aq)$$

En MnO_4^- is in zuur milieu een krachtige oxidator:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

MnO_4^- heeft een intens paarse kleur, Mn^{2+} is vrijwel kleurloos. Kaliumpermanganaat kan worden gebruikt om de concentratie van reductoren te bepalen, zoals:

- Oxaalzuur ($H_2C_2O_4$) en de ermee verwante oxalaten (verbindingen met $C_2O_4^{2-}$; dit wordt in zuur milieu omzet in oxaalzuur). Tijdens de reactie wordt oxaalzuur omgezet in CO_2.
- Sulfiet (SO_3^{2-}) en SO_2 (worden omgezet in SO_4^{2-}).
- Metaalionen die geoxideerd kunnen worden, bijvoorbeeld Fe^{2+}, Cu^+, Sn^{2+}.

Bij de titratie druppel je met een buret de oplossing van $KMnO_4$ (met bekende concentratie) bij een aangezuurde oplossing van de reductor (de analyt). Hierbij wordt het permanganaat meteen omgezet, zodat de oplossing kleurloos blijft. Als het eindpunt bereikt is, zal het permanganaat niet langer worden omgezet en blijft het in oplossing. Er verschijnt dan een lichtpaarse kleur die niet langer verdwijnt. Er is dus geen aparte indicator nodig.
Om het eindpunt te kunnen zien moet je iets voorbij het eindpunt titreren. Dit teveel kan niet verwaarloosd worden en moet dus ook bepaald worden. Dat gebeurt met een *blanco bepaling*: een titratie onder dezelfde omstandigheden als de eigenlijke titratie, maar zonder de analyt. Daarnaast corrigeert de blanco bepaling ook voor het eventuele verbruik van $KMnO_4$ door verontreinigingen in het gebruikte zwavelzuur (zoals SO_2, dat ook een reductor is). Het volume van de blanco bepaling moet worden afgetrokken van het volume titrant dat bij de eigenlijke titratie werd verbruikt.

Voorbeeld 67

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ is de formule van Mohr's zout (ammoniumijzer(II)sulfaathexahydraat). De molaire massa is gelijk aan 392,14 g·mol^{-1}. Bij oplossen in water splitst Mohr's zout in Fe^{2+}-ionen, sulfaationen en ammoniumionen (en water). Alleen Fe^{2+} kan door kaliumper-

manganaat worden geoxideerd.
Men brengt 0,9839 gram Mohr's zout - dat licht verontreinigd is - in een erlenmeyer van 300 mL en voegt 100 mL water en 10 mL geconcentreerd zwavelzuur toe.
Er wordt getitreerd met 25,10 mL 0,02000 mol·L^{-1} $KMnO_4$-oplossing. Een blanco bepaling verbruikt 0,08 mL van dezelfde $KMnO_4$-oplossing.

Bereken de massafractie van het Mohr's zout in %.

De reactievergelijkingen zijn:

$$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + 2NH_4^{+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \qquad (1)$$

Bij de titratie verlopen de volgende halfreacties en reactievergelijking:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^{-} \qquad (5\times)$$

$$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (1\times)$$

$$5Fe^{2+} + MnO_4^{-} + 8H^{+} \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (2)$$

- In het eindpunt van de titratie geldt (zie vergelijking 2):

$$\frac{n(\mathrm{Fe}^{2+})}{5} = n(\mathrm{MnO_4}^{-}) \qquad (3)$$

- Ook geldt:

$n(MnO_4^{-}) = V(MnO_4^{-}) \times c(MnO_4^{-}) = (V_{titratie} - V_{blanco}) \times c(MnO_4^{-})$

$n(MnO_4^{-}) = (25{,}10 - 0{,}08)$ mL $\times$ 0,0200 mmol·mL^{-1} = 0,5004 mmol

- Invullen in vergelijking 3 geeft:

$n(Fe^{2+}) = 5 \times n(MnO_4^{-}) = 5 \cdot 0{,}5004$ mmol = 2,502 mmol

- Met vergelijking 1 (en 'MZ' is Mohr's zout) volgt:

$n_{MZ} = n(Fe^{2+})$ = 2,502 mmol

$m_{MZ} = n_{MZ} \times M_{MZ}$ = 2,502 mmol $\times$ 392,14 mg·mmol^{-1} = 981,13 mg = 0,98113 g

- De massafractie van het Mohr's zout - en dus de zuiverheid ervan - is gelijk aan:

$$\boldsymbol{w_{\mathrm{MZ}}} = \frac{m_{\mathrm{MZ}}}{m_{\mathrm{monster}}} = \frac{0{,}98113\ \mathrm{g}}{0{,}9839\ \mathrm{g}} = 0{,}9972 = \mathbf{99{,}72}\ \%$$

Opgave 91

Waterstofperoxide (H_2O_2) wordt vaak verkocht in containers met een geconcentreerde oplossing met de aanduiding '30 %'. Dit is een schoolvoorbeeld van de verwarring die ontstaat als je verouderde grootheden en eenheden gebruikt en niet de IUPAC-richtlijnen. De aanduiding '30 %' kan slaan op de massaconcentratie (γ, in g·L^{-1}), of op de massafractie (w). We veronderstellen dat het gaat om de massafractie. De dichtheid (ϱ) van de oplossing is 1,11 kg·L^{-1}.

a. Bereken de massaconcentratie (γ) van deze oplossing in g·L^{-1}.

De concentratie kan na verloop van tijd dalen omdat H_2O_2 langzaam wordt omgezet in zuurstof en water. Waterstofperoxide kan in zuur milieu geoxideerd worden door kaliumpermanganaat. Om te controleren of een bepaalde container nog voldoende waterstofperoxide bevat wordt 10,00 mL ervan gepipetteerd in een maatkolf van 500,0 mL. Die wordt aangevuld en gehomogeniseerd. Uit deze maatkolf wordt 10,00 mL gepipetteerd

in een erlenmeyer en aangezuurd met zwavelzuur. De oplossing wordt getitreerd met 37,28 mL 0,0190 mol·L^{-1} $KMnO_4$-oplossing. Voor de blanco bepaling is 0,07 mL nodig.

b. Geef de beide halfreacties en de redoxreactie.

c. Bereken de massaconcentratie van de waterstofperoxide-oplossing in g·L^{-1}.

d. Bereken het volume O_2 (in mL) dat bij deze titratie ontwijkt. (V_m = 25,0 L·mol^{-1})

Kristalwater in hydraten

Wat zijn hydraten?

Hydraten zijn verbindingen van water met een andere stof, waarbij water als molecuul aanwezig is. Er zijn twee belangrijke groepen van hydraten: zouthydraten en gashydraten (voor de laatste, zie Bijlage 6 - Gashydraten).

De *zouthydraten* bevatten watermoleculen die tot de watermantel van de ionen in de oplossing behoorden. Wanneer het zout uit de oplossing neerslaat, blijft een deel van de watermantel aan de ionen vastzitten en een gedeelte van de gekristalliseerde stof bestaat dan uit watermoleculen. In de formule van een hydraat staat '.xH_2O' achter de formule van het watervrije zout, waarbij x gewoonlijk een heel getal is, zoals bijvoorbeeld in $Na_2CO_3.3H_2O$ en $CuSO_4.5H_2O$.
Hydraten hebben andere chemische en fysische eigenschappen dan de watervrije zouten. Dat verschil is al gemakkelijk te zien bij soda: $Na_2CO_3.10H_2O$. Dit bestaat uit enigszins glazige kristallen die bij verhitting gemakkelijk hun water verliezen en dan witte kristallen met een andere structuur vormen. Hydraten komen veel voor: soda, gips ($CaSO_4.2H_2O$) en cement (calciumwaterstofsilicaat) dat met water uithardt.
De watervrije zouten zijn erg *hygroscopisch* (wateraantrekkend) en worden daarom veel als droogmiddel gebruikt, bijvoorbeeld in het laboratorium. Voorbeelden zijn magnesiumsulfaat en calciumsulfaat. Deze binden water waarbij respectievelijk $MgSO_4.7H_2O$ (een heptahydraat) en $CaSO_4.2H_2O$ (een dihydraat) wordt gevormd.
Hydraten zelf kunnen *verweren*: langzaam kristalwater verliezen aan de lucht. Als hydraten meer water opnemen uit de lucht, heet dat *vervloeien*.

In de analytische chemie wordt vaak gebruik gemaakt van hydraten omdat de gevormde kristallen stabiel zijn, in tegenstelling tot de watervrije zouten die makkelijk vocht uit de lucht opnemen. Veel gebruikte hydraten zijn: Mohr's zout (ammoniumijzer(II)sulfaat-hexahydraat, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$), en oxaalzuur-dihydraat, $H_2C_2O_4.2H_2O$.

De hoeveelheid kristalwater in een hydraat

Bij het afwegen van een hydraat bestaat een deel van de massa uit water. Bij oplossen wordt dat een deel van het oplosmiddel:

$$H_2C_2O_4.2H_2O(s) \longrightarrow H_2C_2O_4(aq) + 2H_2O(l)$$

Het bepalen van het gehalte kristalwater betekent in feite het bepalen van de grootte van x in de formule. Hierbij geldt, bijvoorbeeld bij het bepalen van de 'x' in $H_2C_2O_4.2H_2O$:

$$\frac{n(H_2O)}{n(H_2C_2O_4)} = x$$

Je moet dus eerst $n(H_2O)$ en $n(H_2C_2O_4)$ berekenen uit de meetgegevens.

We demonstreren de bepaling van de hoeveelheid kristalwater eerst op een eenvoudige manier met behulp van de massa, daarna met behulp van een titratie.

Voorbeeld 68

Om de hoeveelheid kristalwater in $H_2C_2O_4.2H_2O$ te bepalen, wordt 5,7112 g ervan afgewogen. Dit is massa m_1. Deze wordt watervrij gemaakt in een oven op 110 °C. Daarna laat men de kristallen (bestaande uit watervrij $H_2C_2O_4$) afkoelen en weegt ze opnieuw. De massa is gelijk aan 4,0790 g (= m_2). De hoeveelheid kristalwater (x) wordt dan als volgt berekend:

- $m(H_2O) = m_1 - m_2$ = 5,7112 g – 4,0790 g = 1,6322 g
- De chemische hoeveelheid H_2O wordt berekend uit $m(H_2O)$:

$$n(\mathrm{H_2O}) = \frac{m(\mathrm{H_2O})}{M(\mathrm{H_2O})} = \frac{1{,}6322\ \mathrm{g}}{18{,}02\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 0{,}09058\ \mathrm{mol}$$

- De chemische hoeveelheid $H_2C_2O_4$ wordt berekend uit m_2 (= $m(H_2C_2O_4)$):

$$n(\mathrm{H_2C_2O_4}) = \frac{m(\mathrm{H_2C_2O_4})}{M(\mathrm{H_2C_2O_4})} = \frac{4{,}0790\ \mathrm{g}}{90{,}04\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 0{,}04530\ \mathrm{mol}$$

- Nu kunnen we x berekenen:

$$\mathbf{x} = \frac{n(\mathrm{H_2O})}{n(\mathrm{H_2C_2O_4})} = \frac{0{,}09058\ \mathrm{mol}}{0{,}04530\ \mathrm{mol}} = 1{,}9996 = \mathbf{2{,}000}$$

- De formule van het hydraat is dus $\mathbf{H_2C_2O_4.2H_2O}$.

Deze methode geeft goede uitkomsten maar heeft het grote nadeel dat ze erg lang duurt. Het vergt uren om de stof goed te drogen en af te laten koelen. Ze wordt daarom weinig gebruikt. Als er een geschikte titratie voorhanden is, is dat veel sneller en net zo nauwkeurig.

Voorbeeld 69

Oxaalzuur is een tweewaardig zuur dat meestal als hydraat voorkomt. De formule kunnen we schrijven als $H_2C_2O_4.xH_2O$ (x is hier een geheel getal).
Voor de bepaling van de hoeveelheid kristalwater (x) weegt men 0,1863 gram van de stof af en brengt dit over in een erlenmeyer. Na oplossen in water wordt getitreerd met 37,16 mL 0,07955 mol·L^{-1} NaOH-oplossing.

Bereken de chemische hoeveelheid kristalwater per mol oxaalzuur (= x).

- De reactievergelijkingen die plaatsvinden:

$$\mathrm{NaOH} \longrightarrow \mathrm{Na^+ + OH^-} \qquad (1)$$

$$\mathrm{H_2C_2O_4.xH_2O} \longrightarrow \mathrm{H_2C_2O_4(aq) + xH_2O} \qquad \text{(oplossen oxaalzuur, 2)}$$

$$\mathrm{H_2C_2O_4 + 2OH^- \longrightarrow C_2O_4^{2-} + 2H_2O} \qquad \text{(3, titratie)}$$

- In het eindpunt van de titratie geldt (vergelijking 3):

$$n(\mathrm{H_2C_2O_4}) = \frac{n(\mathrm{OH^-})}{2} = \frac{37{,}16\ \mathrm{mL} \times 0{,}07955\ \mathrm{mmol \cdot mL^{-1}}}{2} = 1{,}4780\ \mathrm{mmol}$$

- We berekenen $n(H_2O)$:

$m(H_2C_2O_4) = n \cdot M$ = 1,4780 mmol × 90,04 mg·mmol^{-1} = 133,08 mg

$m(H_2O) = m_{monster} - m(H_2C_2O_4)$ = 186,3 mg – 133,08 mg = 53,22 mg

$$n(\mathrm{H_2O}) = \frac{m(\mathrm{H_2O})}{M(\mathrm{H_2O})} = \frac{53{,}22\ \mathrm{mg}}{18{,}02\ \mathrm{mg \cdot mmol^{-1}}} = 2{,}9534\ \mathrm{mmol}$$

- Dan volgt voor x:

$$\boldsymbol{x} = \frac{n(\mathrm{H_2O})}{n(\mathrm{H_2C_2O_4})} = \frac{2{,}9534\ \mathrm{mmol}}{1{,}4780\ \mathrm{mmol}} = 1{,}9982 = \mathbf{2{,}000}$$

Hieruit volgt dat de formule is: **$H_2C_2O_4.2H_2O$**.

Opgave 92

Bij 2205 mg $Na_2CO_3.xH_2O$ ('x' is hier onbekend) wordt 50,00 mL 0,5000 mol·L^{-1} HCl-oplossing gepipetteerd en de ontstane oplossing wordt even gekookt.
Er wordt terug getitreerd met 0,2110 mol·L^{-1} NaOH-oplossing. De beginstand van de buret was 0,07 mL en de eindstand is 20,93 mL.

a. Geef alle reactievergelijkingen.

b. Bereken met hoeveel moleculen kristalwater een mol natriumcarbonaat is uitgekristalliseerd.

Opgave 93

Om de hoeveelheid kristalwater te bepalen in oxaalzuur ($H_2C_2O_4.xH_2O$) wordt 693,9 mg ervan opgelost in een maatkolf van 100,0 mL. Hiervan wordt 25,00 mL gepipetteerd in een erlenmeyer en aangezuurd met zwavelzuur. Er wordt getitreerd met 27,60 mL van een 0,0200 mol·L^{-1} $KMnO_4$-oplossing. Voor de blanco is 0,08 mL nodig.

a. Geef de vergelijking die tijdens de titratie verloopt.

b. Bereken de grootte van x in $H_2C_2O_4.xH_2O$.

Opgave 94

Natriumacetaat kristalliseert gewoonlijk uit met een paar moleculen kristalwater. De formule is dan $CH_3COONa.xH_2O$. Bij oplossen in water ontstaan onder andere acetaat-ionen.
Om de waarde van 'x' in deze formule te berekenen weegt Coleta 6,9097 gram van het gehydrateerde natriumacetaat af en lost dit op in een maatkolf van 1,000 L. Van deze oplossing pipetteert ze 25,00 mL in een erlenmeyer van 350 mL. Daar voegt ze wat indicator aan toe. Dan titreert ze de inhoud van de erlenmeyer met 12,58 mL zwavelzuur-oplossing met een concentratie van 0,05045 mol·L^{-1}.

a. Noteer de vergelijking van de reactie die bij de titratie plaatsvindt.

b. Bereken de waarde van 'x' in de genoemde formule. Gebruik hierbij een SPA met bij het onderdeel 'Analyse' een goede schets van het probleem.

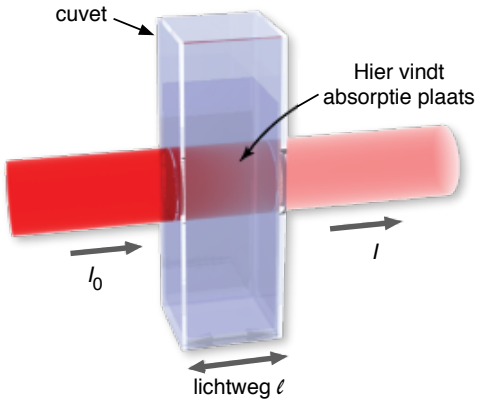
10 Instrumentele Analyse

Tot nu toe zijn bij chemische analyses alleen technieken besproken waarbij eenvoudige apparatuur werd gebruikt, zoals titraties. Maar veel analytisch werk wordt gedaan met behulp van geavanceerde instrumenten. Men spreekt van *Instrumentele Analyse*.
Dit werkveld is zeer divers en wordt doorgaans ingedeeld naar het fysische principe dat aan de gebruikte apparatuur ten grondslag ligt. We beperken ons in dit hoofdstuk tot die welke in het programma van het voortgezet onderwijs aan bod komen en waarbij rekenwerk een (significante) rol speelt: fotometrie, massaspectrometrie en gaschromatografie.

Fotometrie

De wet van Lambert-Beer

De fotometrie (UV/VIS-spectrometrie) is gebaseerd op het verschijnsel dat sommige stoffen in staat zijn om zichtbare of ultraviolette straling te absorberen. Bijvoorbeeld: een oplossing van kaliumpermanganaat in een *cuvet* (een glazen container met vlakke wanden, Afbeelding 10-1) bevat watermoleculen, K^+-ionen en MnO_4^--ionen. K^+-ionen en watermoleculen absorberen (vrijwel) geen licht, maar MnO_4^--ionen doen dat wel, bij een golflengte van 525 nm. De lichtstraal die de cuvet verlaat heeft daardoor een lagere intensiteit (I) dan die de cuvet binnengaat (I_0). Deze verzwakking van de intensiteit is afhankelijk van drie factoren:



Afbeelding 10-1 Absorptie van straling in een cuvet

- de *deeltjessoort* die straling absorbeert; sommige deeltjessoorten absorberen straling zeer goed, andere niet. Men drukt dat uit in de molaire extinctiecoëfficiënt (ε).
- de *lichtweg* (ℓ), de dikte van de vloeistoflaag waar de straling doorheen gaat. Hoe groter de lichtweg hoe lager de intensiteit van de uittredende straling (bij dezelfde concentratie).
- de *(actuele) concentratie* [B] van de deeltjessoort in oplossing. Hoe hoger de concentratie, des te lager de intensiteit van de uittredende straling.

De verhouding tussen uittredende en intredende stralingsintensiteit heet *transmissie*:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

De transmissie is niet recht evenredig met de concentratie van de opgeloste stof, wat voor een analytische grootheid onhandig is.
De negatieve logaritme van de transmissie is de *extinctie*[49] (A, van het Engelse absorbance):

$$A = -\log\frac{I}{I_0}$$

[49] Green Book blz. 36.

De extinctie is wél recht evenredig met de concentratie en daarnaast met de molaire extinctiecoëfficiënt en de lichtweg. Dat wordt uitgedrukt in de *Wet van Lambert-Beer*:

$A = \varepsilon \cdot [B] \cdot \ell$	A: extinctie (geen eenheid) [B]: (actuele) concentratie van deeltjessoort met formule B ($mol \cdot L^{-1}$) ε: molaire extinctiecoëfficiënt van B ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). De waarde is afhankelijk van de golflengte en de deeltjessoort. Zie BiNaS. ℓ: lichtweg (cm)

Opgave 95

Fenolrood is een zuur-base-indicator (en zelf een eenwaardig zuur). Een oplossing van fenolrood heeft een extinctie van 0,004 bij λ = 550 nm in een cuvet van 1,0 cm. Een extinctie van 0,004 is de laagste die nog goed kan worden gemeten.

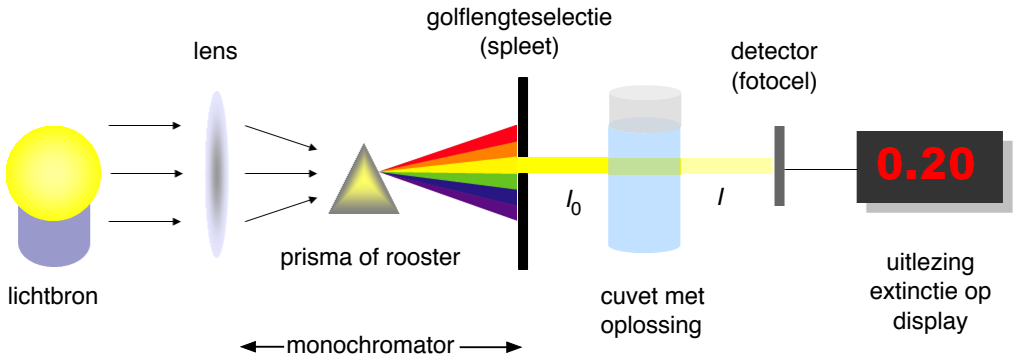
a. Bereken de concentratie fenolrood in deze oplossing (in $mol \cdot L^{-1}$). Gebruik BiNaS.

Voorbeeld 63 is een titratie van azijnzuur-oplossing met natronloog. Neem aan dat het totale volume oplossing in de erlenmeyer bij het eindpunt ca. 100 mL is en dat fenolrood de indicator is. Er is zoveel fenolrood in oplossing dat de extinctie 0,010 is. (Ga ervan uit dat dat voor beide vormen van fenolrood geldt.)

b. Bereken het volume loog (mL) dat nodig is om deze indicator te laten omslaan.

De spectrofotometer

In zijn eenvoudigste vorm heeft een fotometer de volgende bouw (Afbeelding 10-2):

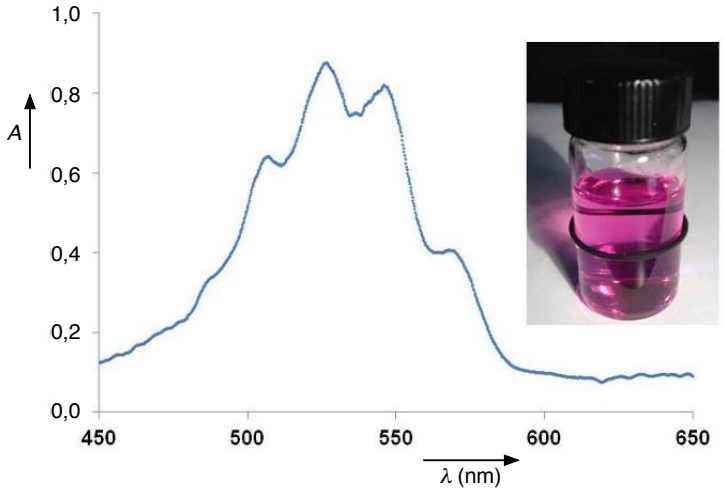


Afbeelding 10-2 Bouw van een eenvoudige spectrometer

De *lichtbron* (een halogeenlamp of UV-lamp) zendt straling uit die door een *lens* wordt gebundeld. Die bundel licht valt op een *monochromator* die de straling splitst in een spectrum van diverse golflengtes. Dat valt op een scherm met een kleine *spleet*, zodat een smalle bundel met een klein deel van het spectrum op de *cuvet* met de oplossing valt (met intensiteit I_0). (De gewenste golflengte kan op de spectrofotometer worden ingesteld.) In de cuvet vindt *absorptie* van straling plaats. Het doorgelaten licht met intensiteit I) valt op een *detector*, die de straling omzet in een elektrische stroom. Deze wordt door de elektronica (hier niet weergegeven) omgezet in een extinctiewaarde die op de *display* wordt weergegeven.
Bij het meten is het zinvol om de extinctie niet te laag te laten worden, omdat voor lagere waarden van de extinctie de relatieve fout in de bepaling groter wordt.

Het extinctiespectrum

Om te bepalen bij welke golflengte een stof het beste absorbeert, wordt de extinctie *A* gemeten bij telkens een andere golflengte en uitgezet tegen de golflengte λ. De resulterende figuur heet *extinctiespectrum* (Afbeelding 10-3). In de toppen van deze curve wordt de hoogste extinctie gemeten. Bij die golflengte is de molaire extinctiecoëfficiënt ε het grootst en kun je dus de laagste concentraties meten.



Afbeelding 10-3 Extinctiespectrum van $KMnO_4$

Veel moderne spectrofotometers kunnen het extinctiespectrum automatisch opnemen ('scannen') en geven het weer op een scherm.

Opgave 96

a. Maak aan de hand van Afbeelding 10-3 en gegevens in BiNaS een berekening van de concentratie van deze $KMnO_4$-oplossing (in mol·L^{-1}).

b. Om welke twee redenen is het niet verstandig om de golflengte in te stellen op een van de 'flanken' van het extinctiespectrum?

De praktijk van de fotometrie

We willen de concentratie permanganaat-ionen in een oplossing bepalen met behulp van een spectrofotometer. Hoe moeten we dan te werk gaan?
We kunnen de extinctie van de oplossing meten. En met behulp van de molaire extinctiecoefficiënt (BiNaS) en de wet van Lambert-Beer kun je de concentratie berekenen. Echter de molaire extinctiecoëfficiënt is niet alleen afhankelijk van de golflengte, maar ook (een beetje) van het gebruikte apparaat en de temperatuur. Ook is de extinctie van cuvet en oplossing niet gelijk aan nul. Daarom gebruiken we de *ijklijnmethode* met *blanco oplossing*:

- Maak een *standaardoplossing*: weeg een hoeveelheid $KMnO_4$ exact af en los die op in een maatkolf. De concentratie van die oplossing moet voldoende hoog zijn voor de volgende stap.
- Maak een aantal verdunningen van de standaardoplossing (door pipetteren in andere maatkolven). Dit zijn de *ijkoplossingen*. Zorg dat de concentraties ervan in het gebied liggen waarin de monsteroplossing ook zit: een paar eronder en een paar erboven. Bereken de concentraties van alle ijkoplossingen.

- Maak een oplossing die gelijk is aan de andere oplossingen, maar géén permanganaat bevat. Dit is de *blanco oplossing*. Hiermee compenseer je voor de extinctie van cuvet, oplosmiddel en hulpstoffen.
- Zet de fotometer aan en stel de golflengte in op de gewenste waarde (in dit geval 525 nm).
- Breng de blanco oplossing in de cuvet en zet deze in de houder van de spectrofotometer. Stel de extinctie in op 0,000.
- Breng alle ijkoplossingen en de monster-oplossing een-voor-een in de cuvet en meet de extincties. Zet alle waarden in tabel:

oplossing	**$[MnO_4^-]/(mol \cdot L^{-1})$**	***A***
blanco	0,000	0,000
ijkoplossing 1	…	…
ijkoplossing 2	…	…
…	…	…
monster-oplossing	…	…

- Zet de waarden van blanco en ijkoplossingen in grafiek (*A* tegen $[MnO_4^-]$ in $mol \cdot L^{-1}$). Let op: de blanco is ook een meetwaarde! Lees de extinctie van de monster-oplossing af en bepaal met behulp van de grafiek de concentratie ervan.
  Gouden tip: In plaats van een grafiek te maken kun je ook (en *veel* sneller en beter!) 'lineaire regressie' op je calculator gebruiken. Meer hierover in *Bijlage 7 - IJklijn en lineaire regressie*.

Vaak moeten monsteroplossingen verdund worden om de extinctie ervan in het middengebied van de ijklijn te krijgen, waar de meting het betrouwbaarst is. De werkwijze hierbij en de bijbehorende berekeningen zijn eerder besproken (zie bladzijde 97 e.v.).

Opgave 97

Henk wil de concentratie van een oplossing van permanganaat bepalen met behulp van fotometrie. Hij maakt een standaardoplossing door 197,5 mg $KMnO_4$ af te wegen en die in een maatkolf van 500,0 mL te brengen en die aan te vullen. Daarna pipetteert hij diverse volumes van deze standaardoplossing in maatkolven van 100,0 mL en vult die aan. Dit zijn de ijkoplossingen. Hij maakt een blanco oplossing met water. Als hij de oplossingen naast elkaar zet ziet hij dat de monsteroplossing sterker gekleurd is dan de hoogste ijkoplossing. Daarom besluit hij 25,00 mL van de monster-oplossing in een maatkolf van 100 mL te pipetteren en die aan te vullen. Daarna meet hij alle extincties bij 525 nm in een cuvet van 1,00 cm. Alle meetgegevens staan in tabel.

oplossing	**$V_{stand.}$/mL**	***A***
blanco	0,00	0,000
ijkoplossing 1	5,00	0,249
ijkoplossing 2	10,00	0,481
ijkoplossing 3	15,00	0,730
ijkoplossing 4	20,00	0,999
verdunde monster	-	0,332

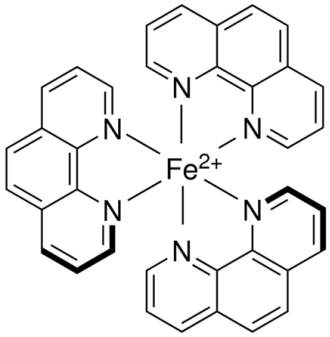
a. Bereken de concentratie van de standaardoplossing en de ijkoplossingen in $mol \cdot L^{-1}$.

b. Bepaal de massaconcentratie van de monsteroplossing in $mg \cdot L^{-1}$.

c. Bereken uit je meetgegevens de molaire extinctiecoëfficiënt van MnO_4^-.

Hulpstoffen

Als je de concentratie wil meten van een stof die nauwelijks straling absorbeert, kun je een reagens gebruiken dat met die stof een verbinding vormt die wél goed absorbeert. Zo kun je Fe^{2+}-ionen bepalen met behulp van ortho-fenantroline ('fen'). Het Fe^{2+}-ion vormt hiermee een complexe oranjerode verbinding (ferroïne, Afbeelding 10-4), die bij een golflengte van 508 nm goed absorbeert.



Afbeelding 10-4 Fe(II)-o-fenantroline complex

De bepaling wordt uitgevoerd in een gebufferde oplossing met een pH van 3,5, want bij hogere pH slaat Fe^{2+} neer als ijzer(II)-hydroxide. Daarnaast reageert bij pH = 3,5 alleen het geconjugeerde zuur van 'fen' ($Hfen^+$) met Fe^{2+}:

$$Fe^{2+} + 3Hfen^+ + 3H_2O \rightleftharpoons [Fe(fen)_3]^{2+} + 3H_3O^+$$

Bij de berekeningen noteer je $[Fe^{2+}]$, en niet $[Fe(fen)_3]^{2+}$. De grootte ervan is immers gelijk en het gaat uiteindelijk om het bepalen van de concentratie Fe^{2+}.

Opgave 98

De concentratie Fe^{2+} in een monster water wordt als volgt bepaald.

- Er wordt 149,5 mg Mohr's zout ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$, M = 392,1 g·mol^{-1}) afgewogen, opgelost in een maatkolf van 1 liter, die wordt aangevuld. Dit is de standaardoplossing. Alleen het Fe^{2+} hierin speelt hier een rol.
- Pipetteer hieruit 5,00, 10,00, 15,00 en 20,00 mL in 4 maatkolven van 100 mL.
- Pipetteer 10,00 mL van het monster in een maatkolf van 100,0 mL.
- Voeg aan alle kolven (en de blanco) 10 mL bufferoplossing en 10 mL o-fenantroline-oplossing toe. Vul alle oplossingen aan.
- Stel de extinctie op 0,000 met de blanco en meet van alle oplossingen de extinctie bij 508 nm. Gegevens in tabel:

oplossing	$V_{standaard}$/mL	A
blanco	0,00	0,000
ijkoplossing 1	5,00	0,217
ijkoplossing 2	10,00	0,418
ijkoplossing 3	15,00	0,642
ijkoplossing 4	20,00	0,839
verdunde monster	-	0,526

a. Bereken de massaconcentratie $\gamma(Fe^{2+})$ van het monster in mg·L^{-1}.

b. Bereken uit de meetgegevens de molaire extinctiecoëfficiënt van het ijzer(II)-o-fenantroline-complex.

Opgave 99

(Gebaseerd op: Eindexamen scheikunde 1-2 vwo 2002-I, ingekort en aangepast)

Een munt heeft een massa van 7,50 gram en bestaat uit nikkel, koper en zink. Peter gaat de massafractie nikkel en koper van deze munt bepalen. Eerst wordt de munt *volledig* opgelost in salpeterzuur en de oplossing wordt aangevuld met water tot 100,0 mL. Dit is oplossing A.

De massafractie nikkel

Aan een oplossing met nikkelionen wordt een overmaat ammonia toegevoegd en dan een kleurloze oplossing van dimethylglyoxim. Hierbij ontstaat een neerslag. Na wegen van het neerslag kan het massafractie nikkel worden berekend.

De molecuulformule van dimethylglyoxim is $C_4H_8N_2O_2$ en het is een eenwaardig zwak zuur; we geven het weer als HDim. In onderstaande tabel staan gegevens die hier van belang zijn.

	Ionsoort		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Reactieproduct na toevoegen van ammonia:	complex ion: $Cu(NH_3)_4^{2+}$ opgelost, blauw	complex ion: $Ni(NH_3)_6^{2+}$ opgelost, kleurloos	complex ion: $Zn(NH_3)_4^{2+}$ opgelost, kleurloos
Reactieproduct na toevoeging van ammonia en dan een oplossing van dimethylglyoxim:	complex ion: $Cu(HDim)^{2+}$ opgelost, bruin	$Ni(Dim)_2$ neerslag	geen reactie

Aan 10,0 mL oplossing A voegt Peter overmaat ammonia toe en druppelt hij zoveel dimethylglyoxim-oplossing toe, dat alle nikkel bevattende ionen zijn neergeslagen als $Ni(Dim)_2$.

Daarna filtreert hij de suspensie en spoelt het residu na met gedestilleerd water. Hij voegt het spoelwater toe aan het filtraat, droogt het residu en weegt het. De massa is 258 mg.

a. Bereken uit bovenstaande gegevens de massafractie nikkel in de munt - w(Ni) - in %. De molaire massa van $Ni(Dim)_2$ is 288,9 $g \cdot mol^{-1}$.

De massafractie koper

Peter gebruikt het filtraat van de nikkelbepaling voor de bepaling van de massafractie koper in de munt met behulp van fotometrie. In het filtraat is $Cu(HDim)^{2+}$ de enige ionsoort met koper. Deze veroorzaakt als enige de lichtbruine kleur van het filtraat. Hij vult het filtraat aan met water tot 250,0 mL. Dit is oplossing B.

Dan maakt hij 5 ijkoplossingen, elk gemaakt door ammonia, een oplossing van kopersulfaat en een oplossing van HDim samen te voegen en het mengsel aan te vullen met water tot 250,0 mL. De oplossingen verschillen alléén in het volume van de toegevoegde kopersulfaat-oplossing. Ook in deze oplossingen is $Cu(HDim)^{2+}$ de enige ionsoort met koper.

Peter maakt een blanco oplossing door ammonia en een oplossing van HDim samen te voegen en met water aan te vullen tot 250,0 mL.

Van alle ijkoplossingen en van oplossing B meet

oplossing	$[Cu(HDim)^{2+}]/(mol \cdot L^{-1})$	*A*
blanco	0,000	0,00
ijkopl. 1	0,004	0,12
ijkopl. 2	0,012	0,27
ijkopl. 3	0,020	0,47
ijkopl. 4	0,028	0,62
ijkopl. 5	0,036	0,83
oplossing B	?	0,65

hij de extinctie, waarbij hij eerst de extinctie van de blanco oplossing op 0,00 instelt. Alle waarden staan in tabel.

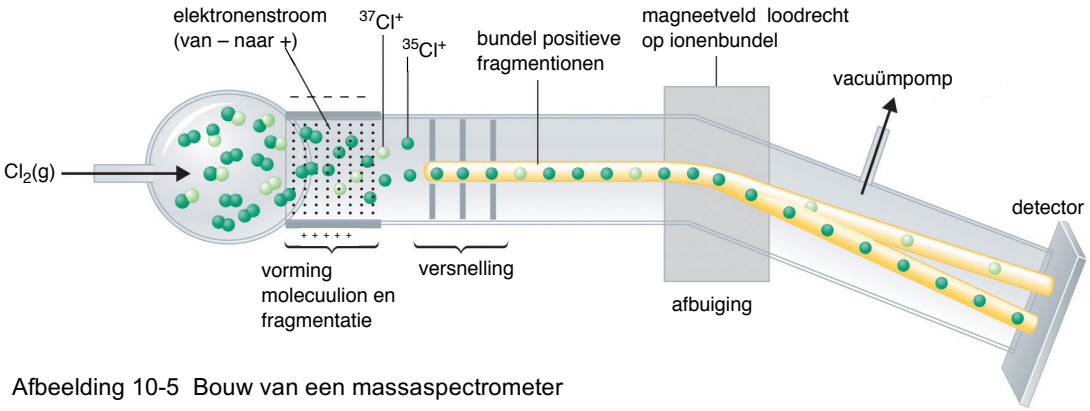
b. Bereken met behulp van deze gegevens de massafractie koper - *w*(Cu) - van de munt in %. Doe dat met behulp van een ijklijn óf met lineaire regressie op je calculator.

Massaspectrometrie

Massaspectrometrie heeft zich de laatste tientallen jaren ontwikkeld tot een krachtige analysetechniek, kwalitatief en kwantitatief. We bespreken alleen de eenvoudigste opbouw ervan.

De massaspectrometer

Een massaspectrometer bestaat in essentie uit de volgende onderdelen (Afbeelding 10-5):



Afbeelding 10-5 Bouw van een massaspectrometer

Bij een meting gebeurt het volgende:

- *Ionisatie*. Moleculen worden in de massaspectrometer geleid en door een *elektronenstroom* geïoniseerd. Hierbij ontstaat uit het molecuul M het *molecuulion* M^+:
  $M + e^- \longrightarrow M^+ + 2e^-$
- *Fragmentatie*. Het molecuulion is instabiel en valt grotendeels uiteen in een paar *fragmenten*: ionen (meestal positief) of radicalen[50]. Neutrale deeltjes spelen geen rol in massaspectrometrie; ze worden door de vacuümpomp verwijderd.
- *Versnelling*. De ionen worden *versneld* door passeren van een paar geladen platen met een opening.
- *Selectie*. De ionen passeren daarna een *magneetveld* loodrecht op de ionenstroom. Hierdoor worden ze afgebogen, en wel des te sterker naarmate ze lichter zijn en naarmate hun lading hoger is. De *m*/*z*-waarde is bepalend (*m* is de massa en *z* de lading van het fragment, meestal 1+).
- Detectie. De ionen vallen daarna op de *detector*, die een kleine stroom produceert, evenredig met de hoeveelheid van de ionen. De sterkte van het magneetveld gaat tijdens de meting van laag naar hoog, waardoor achtereenvolgens fragmenten met een toenemende m/z-waarde op de detector vallen. De detector registreert de *intensiteit*; dat is een maat voor de hoeveelheid deeltjes die op de detector valt.

Het resultaat van deze meting is een grafiek waarin de relatieve intensiteit van de ionenbun-

[50] neutraal deeltje met ongepaard elektron, genoteerd als bijvoorbeeld H•.

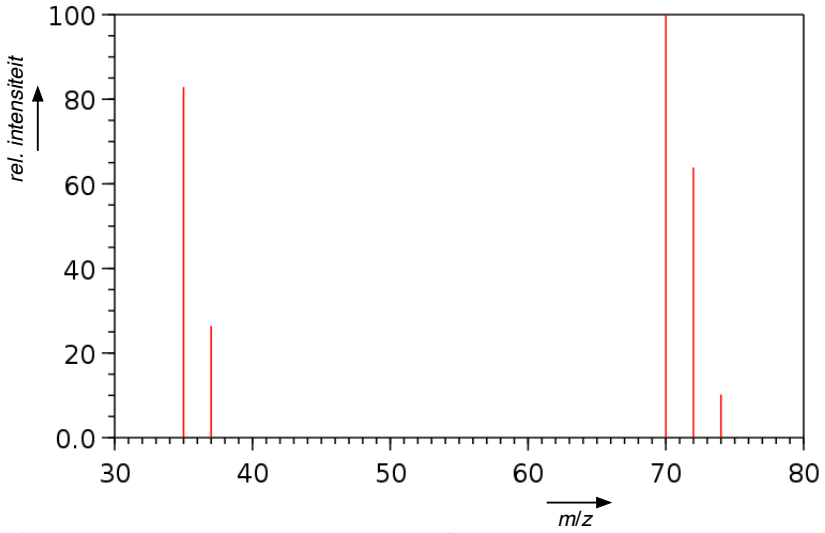
del uitstaat tegen de *m*/*z*-waarde. Gewoonlijk wordt de hoogste piek afgebeeld als 100 %.

Het massaspectrum

In Afbeelding 10-5 wordt Cl_2 ingebracht. Het massaspectrum ervan staat in Afbeelding 10-6. Hierin zijn 5 pieken te zien (zie tabel met *m*/*z*-waarden en relatieve intensiteit). Chloor heeft twee natuurlijk voorkomende isotopen, ^{35}Cl en ^{37}Cl. Daarom zijn er meerdere mogelijkheden voor Cl_2:

m/*z*	rel. intensiteit
35	82,6
37	26,6
70	100
72	63,0
74	9,9

- $^{35}Cl^{35}Cl$. Het molecuulion is $^{35}Cl^{35}Cl^{+}$ (*m*/*z* = 70) en er ontstaan $^{35}Cl^{+}$-ionen (*m*/*z* = 35).
- $^{35}Cl^{37}Cl$. Het molecuulion is $^{35}Cl^{37}Cl^{+}$ (*m*/*z* = 72) en er ontstaan $^{35}Cl^{+}$ én $^{37}Cl^{+}$-ionen (*m*/*z* = 35 resp. 37).
- $^{37}Cl^{37}Cl$: Het molecuulion is $^{37}Cl^{37}Cl^{+}$ (*m*/*z* = 74) en er ontstaan alleen $^{37}Cl^{+}$-ionen (*m*/*z* = 37).



Afbeelding 10-6 Massaspectrum van Cl_2

Uit de verhoudingen van de intensiteit van de pieken bij de *m*/*z*-waarden 35 en 37 is de hoeveelheidfractie (*x*) van deze isotopen in chloor te berekenen:

$$x(^{35}\mathrm{Cl}) = \frac{I_{35}}{I_{35} + I_{37}} = \frac{82{,}6}{82{,}6 + 26{,}6} = 0{,}756 = 75{,}6\ \%$$

$$x(^{37}\mathrm{Cl}) = \frac{I_{37}}{I_{35} + I_{37}} = \frac{26{,}6}{82{,}6 + 26{,}6} = 0{,}244 = 24{,}4\ \%$$

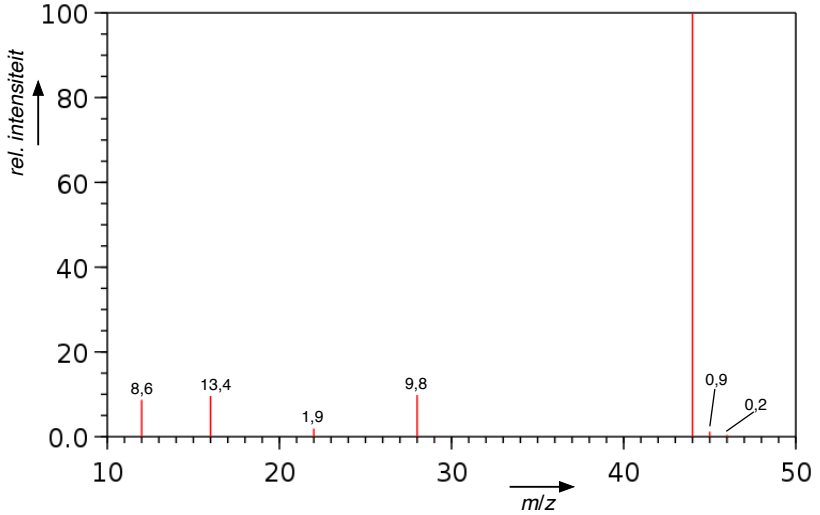
Dit komt vrij precies overeen met de in BiNaS vermelde waarde.

Opgave 100

Het massaspectrum van CO_2 staat in Afbeelding 10-7. De getallen boven de pieken geven de relatieve intensiteit weer.

a. Leid af welke molecuulionen en bijbehorende fragmentionen er zijn bij dit massaspectrum. Houd rekening met de (belangrijkste) isotopen van C en O.

b. Leg uit waarom sommige pieken wel en andere niet voorkomen.



Afbeelding 10-7 Massaspectrum van CO_2

We gaan niet in op de toepassingen van massaspectrometrie bij de kwalitatieve bepaling van de samenstelling van moleculen, wel op een kwantitatieve toepassing, de ^{14}C-datering.

Voorbeeld 70

De lijkwade van Turijn is een belangrijk katholiek relikwie en pretendeert de doek te zijn waarin Jezus werd gewikkeld na zijn dood aan het kruis. De echtheid ervan werd altijd betwijfeld. In 1988 werd het een aantal onderzoekers toegestaan een bepaling van de oudheid ervan uit te voeren. Dat ging met behulp van massaspectrometrie en de C-14 radiodatering. Een korte introductie: Koolstof heeft twee stabiele isotopen (^{12}C en ^{13}C). De isotoop ^{14}C komt zeer weinig voor en wordt in hogere luchtlagen gevormd uit stikstofatomen, door invang van neutronen die op hun beurt onder invloed van kosmische straling worden gevormd:

$$^{1}\mathrm{n} + {}^{14}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

Deze ^{14}C reageert tot CO_2 en wordt opgenomen in de koolstofkringloop. Als gevolg van deze ^{14}C-productie is er voortdurend een zéér klein beetje ^{14}C aanwezig in alle koolstofverbindingen. Onder uitstoten van een bètadeeltje (snel elektron) vervalt ^{14}C weer tot stikstof:

$${}^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + \mathrm{e}^{-}$$

De halfwaardetijd voor dit verval is 5730 jaar. Dit betekent dat de hoeveelheid ^{14}C in een voorwerp met koolstofverbindingen afneemt tot de helft in 5730 jaar, in de volgende 5730 jaar tot een kwart enz. Het aantal atomen dat na enige tijd over is (BiNaS tabel 35E):

$$N_t = N_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}}$$

N_t: aantal atomen over na tijd t
N_0: aantal atomen in begin (t = o)
t: verlopen tijd (jaar)
$t_{1/2}$: halfwaardetijd (jaar)

Gemiddeld is de balans tussen vervallend ^{14}C en gevormd ^{14}C constant[51]. Daarom is de atoomverhouding ^{14}C : ^{12}C (noteer als $r_{14/12} = \frac{N(^{14}C)}{N(^{12}C)}$ of kortweg als r), in levende materie constant. Met behulp van massaspectrometrie is vastgesteld: $r_{14/12} = 1{,}21 \cdot 10^{-12}$. Na de dood van dier of plant zal de ^{14}C in de delen die intact blijven vervallen, zonder dat er nieuw bijkomt. De waarde van de atoomverhouding $r_{14/12}$ wordt dan ook kleiner, want de hoeveelheid ^{12}C blijft constant. Hiermee kan de leeftijd van een voorwerp dat koolstofverbindingen bevat

[51] Feitelijk klopt dat niet helemaal, maar dat probleem en de (ingewikkelde) achtergronden ervan negeren we.

bepaald worden. We leiden hiervoor een vergelijking af:

$$N_t = N_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} \qquad \text{We nemen de logaritme}: \log\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = \frac{t}{t_{1/2}} \log\left(\frac{1}{2}\right) \qquad (1)$$

Nu geldt ook:

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{N(^{14}C)_t}{N(^{14}C)_0} = \frac{N(^{14}C)_t / N(^{12}C)_0}{N(^{14}C)_0 / N(^{12}C)_0} = \frac{N(^{14}C)_t / N(^{12}C)_t}{N(^{14}C)_0 / N(^{12}C)_0} = \frac{r_t}{r_0} \qquad [\text{want: } N(^{12}C)_t = N(^{12}C)_0]$$

Invullen in vergelijking (1) geeft

$$\log\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = \log\left(\frac{r_t}{r_0}\right) = \frac{t}{t_{1/2}} \log\left(\frac{1}{2}\right) \quad \text{en dus geldt: } \log\left(\frac{r_0}{r_t}\right) = \frac{t}{t_{1/2}} \cdot \log 2$$

$$t = \log\left(\frac{r_0}{r_t}\right) \times \frac{t_{1/2}}{\log 2} = \log\left(\frac{r_0}{r_t}\right) \times \frac{5730 \text{ jaar}}{0{,}3010} \rightarrow \boldsymbol{t = \log\left(\frac{r_0}{r_t}\right) \times 19035 \text{ jaar}}$$

Hierin is:
- t: verlopen tijd, dus de ouderdom van het voorwerp
- r_o: verhouding $N(^{14}C)/N(^{12}C)$ in het heden ($1{,}2 \cdot 10^{-12}$)
- r_t: verhouding $N(^{14}C)/N(^{12}C)$ van een (oud) monster, gemeten met massaspectrometrie

Bij het bepalen van de ouderdom van de lijkwade van Turijn wordt een kleine hoeveelheid van het monstermateriaal verbrand en de ontstane CO_2 wordt in de massaspectrometer geleid. De intensiteit van de belangrijkste pieken wordt nauwkeurig bepaald:

Piek	*m/z*	Intensiteit	Fragmention
1	12	8,6	$^{12}C^+$
2	14	$9{,}6 \cdot 10^{-12}$	$^{14}C^+$
3	28	9,8	$^{12}C^{16}O^+$
4	30	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	$^{14}C^{16}O^+$
5	44	100	$^{12}C(^{16}O)_2^+$
6	46	$1{,}11 \cdot 10^{-10}$	$^{14}C(^{16}O)_2^+$

Opgave 101

a. Bereken uit bovenstaande gegevens uit welk jaar van de lijkwade van Turijn stamt.

b. Welke marges kun je aangeven bij de uitkomst van a? Waarom denk je dat?

Opgave 102

Ötzi is de naam die men gaf aan de ijsmummie van een man uit de Kopertijd. Hij is de oudste menselijke mummie die in Europa is gevonden (door amateur bergbeklimmers op 19 september 1991 in de Italiaanse Ötztaler Alpen). Bestudering van Ötzi, in het bijzonder zijn voeding, kleding, uitrusting en bewapening, heeft kennis opgeleverd over het leven in die tijd. Vooral de koperen bijl die hij bij zich droeg is opmerkelijk.
Begin jaren 1993 is de leeftijd van de man vastgesteld met behulp van ^{14}C-datering. Daarbij werd een verhouding $r_{14/12}$ gevonden van $0{,}637 \cdot 10^{-12}$.

Bereken in welk jaar Ötzi is overleden. Stel dat de waarde van r_0 niet is veranderd.

Chromatografie

Eerder heb je te maken gehad met papierchromatografie. Er zijn echter veel meer chromatografische technieken, waarvan we hier de *gaschromatografie* bespreken. Maar eerst bespreken we de grondslagen van de chromatografie.

Beginselen van de chromatografie

De ontwikkeling van de chromatografie begint met de scheiding van plantenextracten door de Russische bioloog Tsvett (Afbeelding 10-8), in het begin van twintigste eeuw. Hij gebruikte een glazen kolom gevuld met fijne korrels calciumcarbonaat (Afbeelding 10-9). Die vaste stof staat stil in de kolom en heet *stationaire fase* (S). Door de kolom laten we een oplosmiddel stromen dat *mobiele fase* (M) heet.
We brengen drie gekleurde componenten (**blauw**, **rood** en **groen**), opgelost in mobiele fase, bovenop de kolom. We openen de kraan en voegen voldoende mobiele fase toe, zodat de kolom niet droog komt te staan. We zien de drie componenten met een *verschillende snelheid* naar onderen bewegen, waardoor ze worden gescheiden. Ze kunnen vervolgens afzonderlijk opgevangen en geïdentificeerd worden.
De oorzaak van deze scheiding kan begrepen worden door het gedrag van de moleculen van de componenten te onderzoeken. Wanneer deze langs de korrels van de stationaire fase bewegen zullen ze af en toe geadsorbeerd worden aan het oppervlak ervan (Afbeelding 10-10). Dit is een evenwichtsreactie, bijvoorbeeld voor een component B:

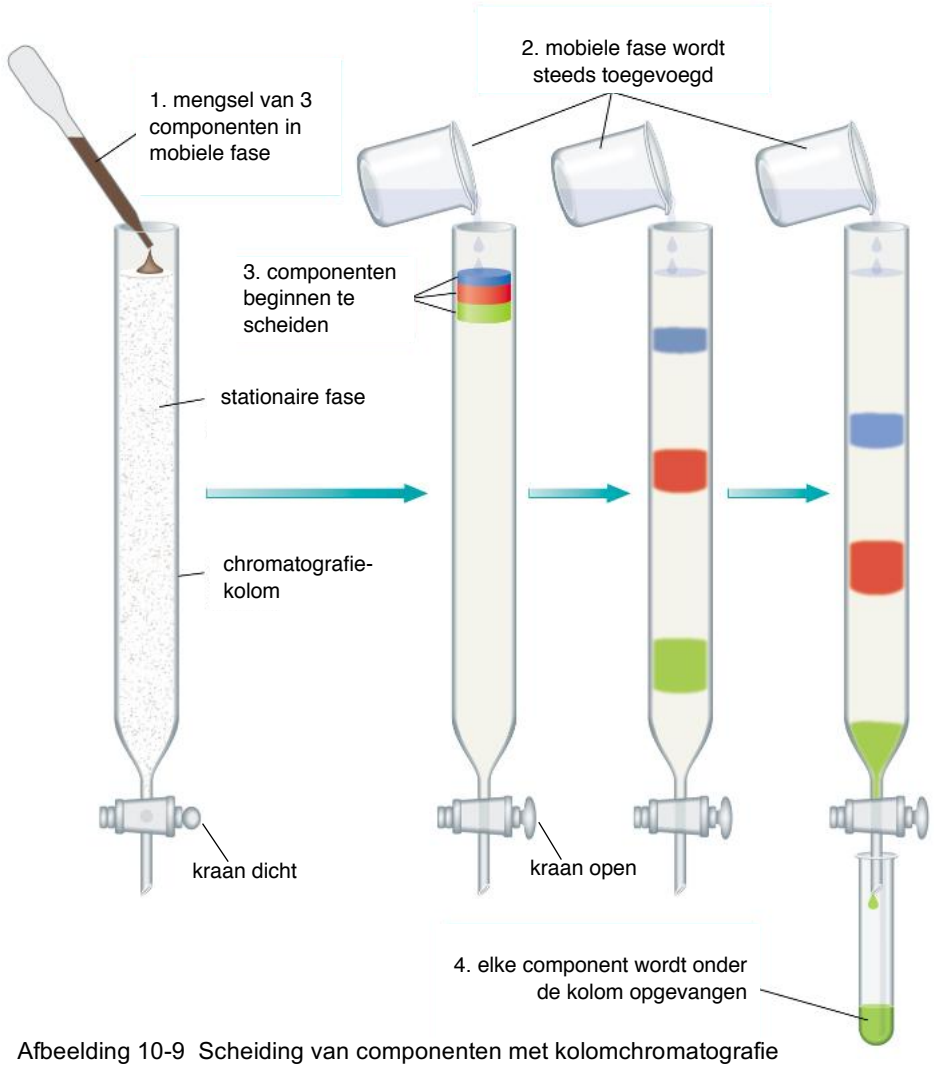
Afbeelding 10-8
Michail Semjonovitsj Tsvet
(1879 - 1919)

$$B_{mob.\ fase} \underset{desorptie}{\overset{adsorptie}{\rightleftharpoons}} B_{stat.\ fase}$$

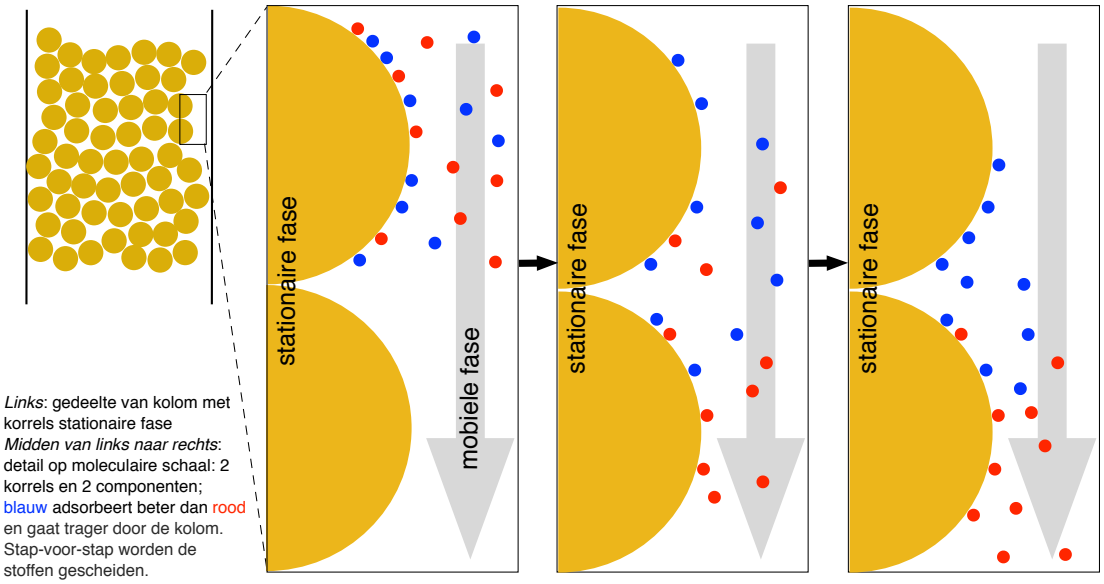
Dit proces van *adsorptie* en *desorptie* herhaalt zich voortdurend. Zolang moleculen in de mobiele fase zitten bewegen ze mee met de vloeistof, maar ze staan stil als ze geadsorbeerd zijn. Stoffen die goed adsorberen aan de stationaire fase zullen vaak stil staan en flinke vertraging oplopen. Stoffen die slecht adsorberen zullen weinig vertraging ondervinden en de kolom snel verlaten. Het gevolg is dat de componenten van het mengsel van elkaar gescheiden worden.

De *zone* van een component is het deel van de kolom waar de component zich bevindt. Deze wordt groter tijdens het transport door de kolom (zie Afbeelding 10-9). Dit wordt onder andere veroorzaakt door *diffusie* van de moleculen. Dat is een storende factor, omdat bredere zones moeilijker van elkaar zijn te scheiden. Een goede kolom produceert smalle zones!

In deze voorbeelden is de stationaire fase vast en de mobiele fase vloeibaar. Stoffen worden gescheiden ten gevolge van een verschillende adsorptiesterkte aan de stationaire fase. Er zijn veel verschillende chromatografie-technieken. Ze verschillen in de aard van de stationaire en mobiele fase, maar ook in het mechanisme van de scheiding. Maar er treedt altijd een *verdelingsevenwicht* op tussen stationaire en mobiele fase.



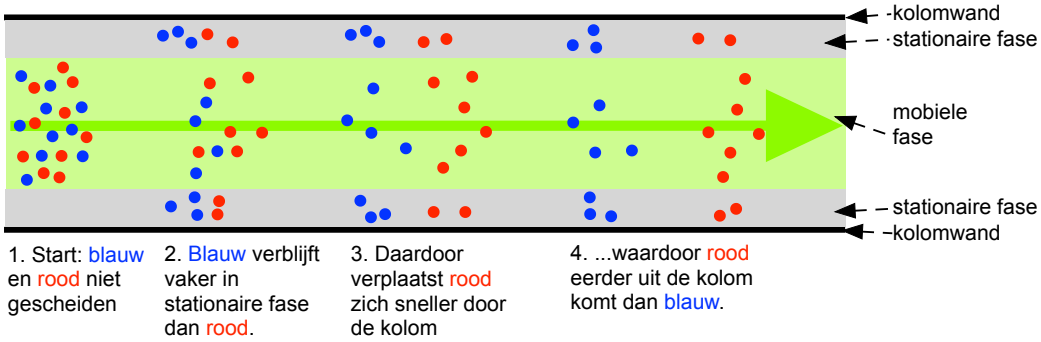
Afbeelding 10-9 Scheiding van componenten met kolomchromatografie



Afbeelding 10-10 Moleculair proces bij chromatografie

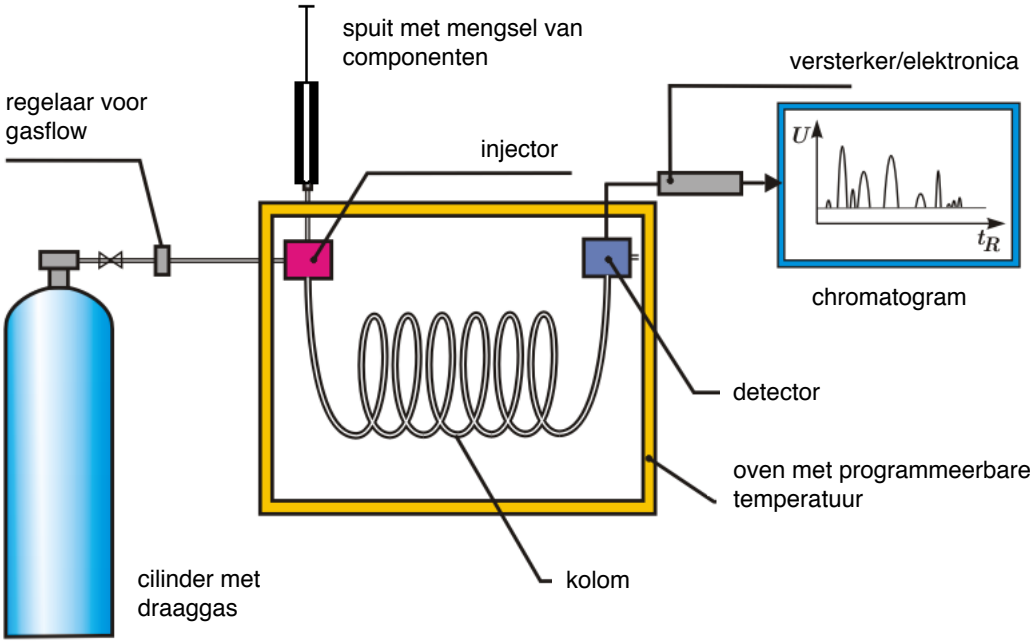
Gaschromatografie

Bij *gaschromatografie* is de mobiele fase een gas. De stationaire fase kan vast of vloeibaar zijn. We bespreken hier alleen de laatste, doorgaans aangeduid als *GLC* (Gas Liquid Chromatography). De bouw van de kolom is anders (Afbeelding 10-11) en de scheiding berust op het verschil in oplosbaarheid van de componenten in de stationaire fase.



Afbeelding 10-11 Dwarsdoorsnede capillaire GLC-kolom en scheiding van componenten (op 4 achtereenvolgende tijdstippen)

Bij een GLC-analyse komt de mobiele fase (*draaggas*) uit een *gascilinder* (Afbeelding 10-12). Het gas wordt - via een *regelaar* om de volumestroom te regelen - naar een *kolom* geleid. Dat is een lange dunne buis[52] met aan de binnenkant een laagje mobiele fase.



Afbeelding 10-12 Bouw van een eenvoudige gaschromatograaf

Deze kolom hangt in een *oven*, waarvan de temperatuur nauwkeurig geregeld wordt, want de retentietijd hangt sterk af van de temperatuur. Het mengsel dat wordt onderzocht wordt met een spuitje in de *injector* gebracht. Daar wordt het verhit zodat het verdampt; de damp gaat met het draaggas naar de kolom. Deze bevat een stationaire fase, gewoonlijk een viskeuze polymeer met een bepaalde polariteit. Die kan heel verschillend zijn. Een stationaire fase wordt zó gekozen dat het mengsel dat je onderzoekt er goed op te scheiden is.

[52] Voor een zgn. *capillaire kolom* ca. 10 tot 100 m lang en een inwendige diameter van 0,2 – 0,5 mm.

Aan het einde komen de componenten een-voor-een uit de kolom. Daar passeren ze een *detector*. Telkens als er een component passeert heeft het langsstromende gas iets andere chemische en fysische eigenschappen. De detector produceert dan een verandering van de stroomsterkte of de potentiaal. Dit *detectorsignaal* wordt door elektronica versterkt en weergegeven op een *display* of een *computerscherm*. Daarna begint de analyse van de gegevens door een gebruiker of door software.

Opgave 103

Bij het voorbeeld in Afbeelding 10-10 vindt voortdurend adsorptie en desorptie plaats van moleculen van de componenten aan de stationaire fase in de kolom.

a. Leg uit waarom de adsorptiesterkte van componenten niet heel groot, maar ook niet heel klein mag zijn.

Bij gaschromatografie hangt de vertraging van een component in de kolom af van de oplosbaarheid van de component in de stationaire fase.

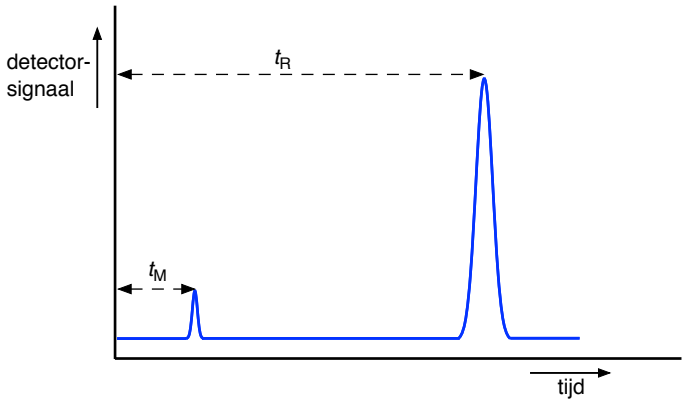
b. Leg uit waarom die niet afhangt van de oplosbaarheid van de component in de *mobiele* fase.

Kwantitatieve analyse met behulp van GLC

Gaschromatografie is een veelgebruikte methode om kwantitatieve analyses uit te voeren, bijvoorbeeld de bepaling van de massafractie van een stof in een mengsel. Hier wordt besproken hoe dat in zijn werk gaat.

Het resultaat van een gaschromatografische analyse is een *chromatogram*: de weergave van het detectorsignaal tegen de tijd (zie Afbeelding 10-13).

Elke component in het mengsel verlaat de kolom in een bepaalde tijd: de *retentietijd* t_R. In Afbeelding 10-13 (links) staat de piek van een niet-vertraagde component. Die gaat even snel door de kolom als het draaggas (de mobiele fase M) en heeft dus een retentietijd t_M. De rechterpiek is die van een component die wel vertraging heeft. De bijbehorende retentietijd t_R is groter. Uit de retentietijd van de component in het chromatogram is af te leiden welke component het is (hierover later meer).



Afbeelding 10-13 Eenvoudig chromatogram

Voor de kwantitatieve analyse is het van belang dat een grotere hoeveelheid van de component een groter detectorsignaal veroorzaakt en dus een hogere piek. Omdat de zone waarin de stof in de kolom aanwezig is er enige tijd over doet om deze te verlaten, heeft elke piek een bepaalde breedte. We moeten dus rekenen met het *oppervlak* van de piek (O_B). Dat is evenredig met de massaconcentratie (γ_B) van de component in het mengsel dat op de kolom is gebracht:

$O_B = f_B \times \gamma_B$ waarbij f_B een evenredigheidsfactor is

Dit *piekoppervlak* wordt bij moderne apparatuur elektronisch berekend en weergegeven in een tabel. We bespreken hier alleen gevallen waar deze evenredigheidsfactor voor elke stof

gelijk is. Dat is zo als de componenten in het mengsel chemisch op elkaar lijken, zoals bij de alkanen.

Ook bij de kwantitatieve bepaling van een component in een mengsel kun je de ijklijnmethode gebruiken, zoals in de volgende opgave.

Opgave 104

Bertus gaat een gaschromatografische bepaling doen van het gehalte pentaan (C_5H_{12}) in een mengsel van alkanen. Hiervoor maakt hij een aantal ijkoplossingen van pentaan in methanol. Alle ijkoplossingen en het monster worden geïnjecteerd op de gaschromatograaf en de piekoppervlakken (*O*) worden elektronisch weergegeven. De gegevens staan in tabel.

$w_{pentaan}$/%	$O_{pentaan}$
5,00	7317
10,0	17023
20,0	25309
30,0	49391
40,0	53522
monster	37692

a. Bepaal de massafractie pentaan in het monster (in %). Doe dit met de ijklijnmethode, bij voorkeur met lineaire regressie op je calculator[53].

b. Bepaal ook de correlatiecoëfficiënt van de ijklijn. Wat zegt dit over de kwaliteit van je meting?

De interne standaard

Bij de opgave hiervoor heb je gemerkt dat de meetpunten niet zo goed correleerden met een rechte lijn. Dat is een belangrijk probleem bij gaschromatografie. De oorzaak is dat de volumes die in de injector gebracht worden buitengewoon klein zijn, vaak minder dan een µL. Het is onmogelijk om dergelijke volumes reproduceerbaar in de kolom te brengen. Daardoor komen er bij achtereenvolgende injecties van hetzelfde mengsel sterk variërende hoeveelheden in de kolom, tot meer dan 10 % verschil. Daardoor is de spreiding van meetpunten op een ijklijn groot en de meting onnauwkeurig.
Voor dit probleem zijn technische oplossingen bedacht, maar die zijn erg duur. Een eenvoudiger oplossing is het gebruik van een *interne standaard*. Dat is een stof die men aan alle oplossingen in dezelfde concentratie toevoegt, maar die zelf niet in het monster voorkomt. De piek van de interne standaard moet dicht bij die van de analyt liggen, maar er wel van gescheiden zijn. Omdat de interne standaard deel uitmaakt van het mengsel dat geïnjecteerd wordt, zal de hoeveelheid die ervan in de kolom komt op dezelfde wijze variëren als die van de andere componenten. Maar de *verhouding* van de piekoppervlakken van component B (O_B) en interne standaard ($O_{i.s.}$) blijft gelijk. Die hangt niet af van de geïnjecteerde hoeveelheid, maar van de samenstelling van het mengsel en die ligt vast.
Bij het uitwerken via de ijklijnmethode moet je de piekoppervlakken van de component bepalen én die van de interne standaard. Dan bereken je $\frac{O_B}{O_{i.s.}}$ en zet die verhouding uit tegen de massaconcentratie.

[53] Zie ook de bijlage op bladzijde 165.

Opgave 105

Ontevreden met de resultaten van Opgave 104 doet Bertus de analyse helemaal opnieuw, maar nu mét een interne standaard. Daartoe voegt hij aan alle oplossingen 2-methylbutaan toe, dat niet in het monster voorkomt, in een massafractie w = 10 %. Alle oplossingen worden geïnjecteerd in de gaschromatograaf en de piekoppervlakken worden elektronisch weergegeven. De gegevens zijn ('p' is pentaan, '2mb' is 2-methylbutaan):

w_p/%	O_p	O_{2mb}
5,00	6846	5562
10,0	15927	6475
20,0	23679	4861
30,0	46210	6324
40,0	50075	5115
monster	35265	5706

a. Bepaal de massafractie pentaan in het monster (in %), rekening houdend met de gegevens van de interne standaard. Bepaal ook de correlatiecoëfficiënt van de ijklijn.

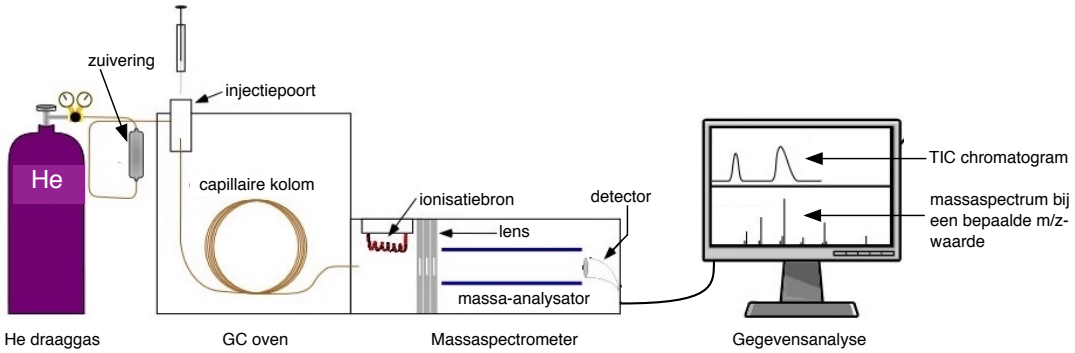
c. Vergelijk dit met de ijklijn zonder interne standaard (Opgave 104).

Kwalitatieve analyse met GLC-MS

Uit de voorgaande tekst kun je concluderen dat de aard van een component in een mengsel bepaald kan worden door de retentietijd t_R te bepalen. Is de retentietijd van twee componenten even groot dan moet het wel dezelfde stof zijn. Voor eenvoudige mengsels kan dit vaak kloppen, maar voor mengsels met een ingewikkelde samenstelling gaat die vlieger niet altijd op. Dat komt hierdoor:

- De retentietijd van een component hangt af van de stationaire fase, de temperatuur, de gassnelheid e.d. en is niet zeer constant.
- Realistische monsters bevatten vaak veel componenten, waarvan de pieken dicht op elkaar staan. Hierdoor is er onzekerheid welke piek bij welke component hoort.
- Er bestaan zeer veel verbindingen (vele miljoenen) waarvan er altijd wel een paar een retentietijd zullen hebben die vrijwel gelijk is aan die van de analyt.

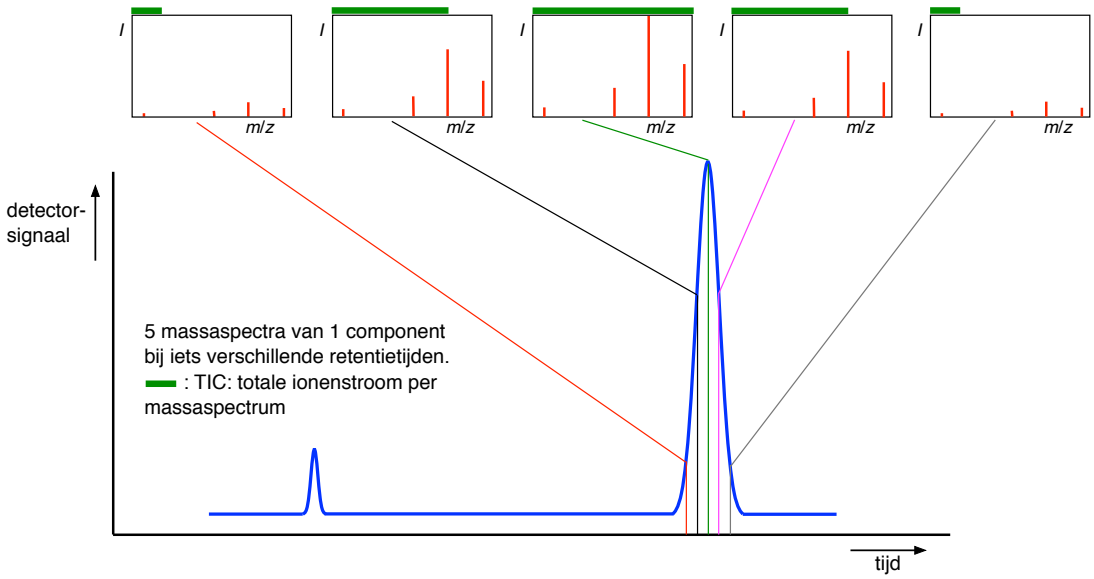
Daarom kan uit de retentietijd niet zonder meer de aard van de stof worden afgeleid.



Afbeelding 10-14 Apparatuur bij GC-MS

Daarom is de combinatie gaschromatografie met massaspectrometrie ontwikkeld (aangeduid als GC-MS). Hierbij is de 'gewone' detector van de gaschromatograaf vervangen door een

massaspectrometer[54] (Afbeelding 10-14).
Als een oplossing geïnjecteerd wordt in de gaschromatograaf, zullen de componenten ervan een-voor-een de kolom verlaten. Daar wordt het grootste deel van het draaggas verwijderd en komen de componenten in de massaspectrometer. Die maakt een paar keer per seconde een massaspectrum. Al deze massaspectra worden in de computer opgeslagen.
Het detectorsignaal bestaat hier uit de totale ionenstroomsterkte (TIC = 'total ion current') per massaspectrum van de moleculen die de kolom hebben verlaten (Afbeelding 10-15). Het chromatogram wordt gevormd door de TIC tegen de tijd uit te zetten. Als je de cursor plaatst op één bepaalde plek in het chromatogram, wordt het bijbehorende massaspectrum weergegeven (Afbeelding 10-15).



Afbeelding 10-15 Piek van een component met 5 bijbehorende massaspectra

Daarnaast hebben GC-MS apparaten ook een database met massaspectra van veel stoffen. De computer vergelijkt het opgenomen massaspectrum met die in de database, zoekt de beste overeenkomsten en geeft het resultaat weer op het scherm. Op deze wijze kan ook bij ingewikkelde mengsels de kwalitatieve analyse snel verlopen.

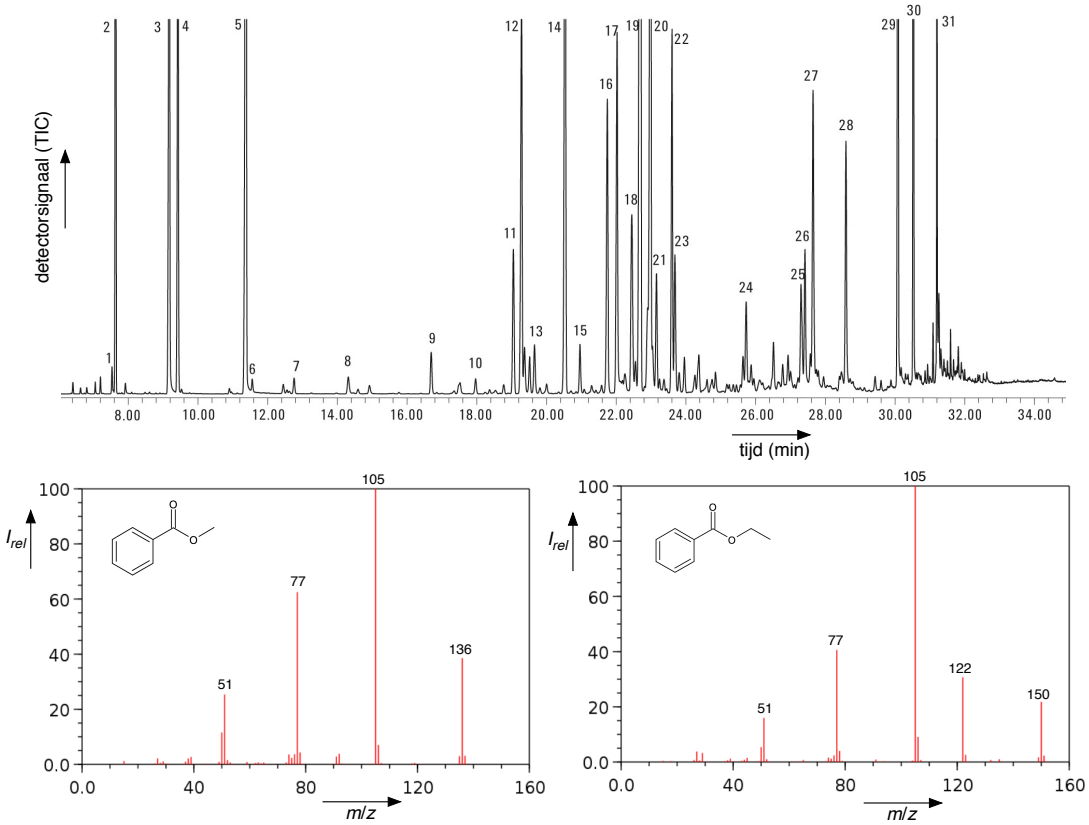
Opgave 106

nr.	Component	nr.	Component	nr.	Component	nr.	Component
1	eucalyptol	9	p-propylanisool	17	cinnamylacetaat	25	δ-muuroleen
2	p-methylanisool	10	α-cubebeen	18	t-muuroleen	26	τ-cardinol
3	**linalool**	11	copaeen	19	germacreen D	27	τ-muurolol
4	methylbenzoaat	12	β-myrceen	20	α-farneseen	28	b-farneseen
5	benzylacetaat	13	β-elemeen	21	α-muuroleen	29	**benzylbenzoaat**
6	ethylbenzoaat	14	caryofylleen	22	δ-cadineen	30	caryofylleen
7	dibroombenzeen (i.s.)	15	β-cubebeen	23	γ-cadineen	31	**benzylsalicylaat**
8	cis-geraniol (nerol)	16	α-caryofylleen	24	caryofylleenoxide	-	-

Etherische oliën worden soms gebruikt als massageolie of alleen voor hun lekkere geur. Bij een onderzoek met behulp van GC-MS naar de aanwezigheid van allergenen in Ylang Olie

[54] Bekijk ook de instructieve video: http://www.shsu.edu/%7Echm_tgc/sounds/flashfiles/GC-MS.scrubber.swf

zijn de volgende geurstoffen aangetroffen (zie tabel; **vet**: allergenen; i.s.: interne standaard). Het chromatogram en de massaspectra van component 4 en 6 staan in Afbeelding 10-16.



Afbeelding 10-16 Chromatogram en massaspectra van 2 componenten in etherische olie

a. Ga voor de 4 grootste pieken uit het massaspectrum van methylbenzoaat (Afbeelding 10-16) na wat de formules zijn van de fragmentionen.

b. Dezelfde vraag voor de 5 grootste pieken uit het massaspectrum van ethylbenzoaat.

De kwaliteit van een chromatografische scheiding

Realistische monsters die met chromatografie worden gemeten, bevatten vaak een groot aantal stoffen en dus bevat het chromatogram veel pieken. Het oppervlak van een piek kan alleen goed worden bepaald als ze niet overlapt met andere pieken. De *kwaliteit* van een kolom hangt er vooral van af of ze smalle pieken produceert. Hierbij wordt een aantal grootheden gebruikt: capaciteitsverhouding, schotelgetal en resolutie.

De capaciteitsverhouding

Om twee pieken goed te kunnen scheiden moeten ze in de eerste plaats een verschillende retentietijd hebben. De retentietijd hangt af van de oplosbaarheid van de stof in de stationaire fase en dus van de verdeling van een stof over de stationaire en mobiele fase.
Die verdeling wordt uitgedrukt in de *capaciteitsverhouding k'*:

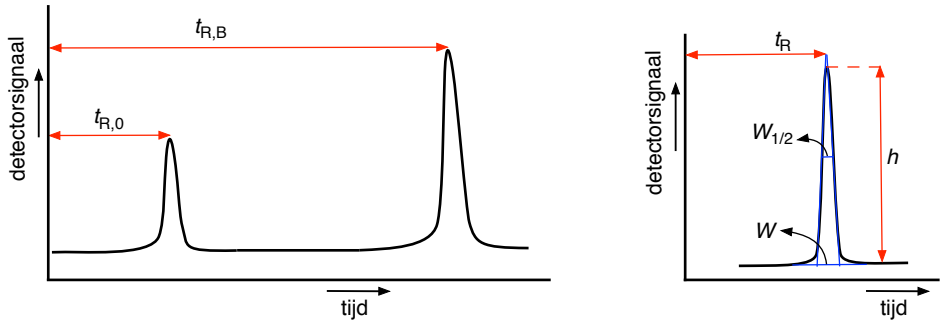
$$k'_B = \frac{n_S}{n_M}$$

k'_B: capaciteitsverhouding van stof B
n_S: chemische hoeveelheid van B in stationaire fase S
n_M: chemische hoeveelheid van B in mobiele fase M

Hoe beter de stof oplost in de stationaire fase, des te groter is de capaciteitsverhouding van een stof, en des te groter de retentietijd (zie Afbeelding 10-17, links). De relatie tussen capaciteitsverhouding en retentietijd is[55]:

$$k'_B = \frac{t_{R,B}}{t_{R,0}} - 1$$

$t_{R,B}$: retentietijd van stof B
$t_{R,0}$: retentietijd van een niet-vertraagde stof (of mobiele fase)



Retentietijd voor stof B ($t_{R,B}$) en een niet-vertraagde stof ($t_{R,0}$)

Piekbreedte aan de basis (W) en op halve hoogte ($W_{1/2}$)

Afbeelding 10-17 Links: retentietijden. Rechts: piekbreedtes

Het schotelgetal

Als retentietijden weinig verschillen, zijn pieken alleen goed gescheiden als ze smal genoeg zijn. Een kolom die smalle pieken produceert heet *efficiënt*. Deze efficiëntie drukt men uit in het *schotelgetal N*. Het begrip *schotel* komt uit de destillatietechniek (meer hierover in de Bijlage op blz. 188). Er geldt: Hoe groter het schotelgetal van een kolom, des te smaller de pieken.

Het schotelgetal kan met behulp van gegevens uit het chromatogram (Afbeelding 10-17 rechts) worden bepaald, ófwel gebaseerd op W ófwel op $W_{1/2}$:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{W}\right)^2 = 5,55 \cdot \left(\frac{t_R}{W_{1/2}}\right)^2$$

N: schotelgetal
t_R: retentietijd
W: piekbreedte aan de basis
$W_{1/2}$: piekbreedte op halve hoogte

De breedte aan de basis is soms moeilijk te bepalen. Daarom is vergelijking op basis van $W_{1/2}$ betrouwbaarder dan die met W.

Moderne kolommen voor de gaschromatografie kunnen schotelgetallen hebben tot 4000 per meter kolomlengte (die soms wel 100 meter bedraagt).

Het schotelgetal N is afhankelijk van:

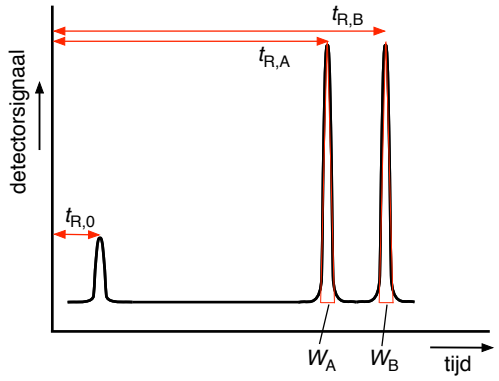
- de exacte bouw van de kolom
- de stof waaraan je meet
- kolomlengte L: N is recht evenredig met L.

[55] Afleiding van deze en andere vergelijkingen in de chromatografie: zie blz. 180 en volgende.

De resolutiefactor

Voor een goede scheiding van pieken is zowel het verschil in retentietijd als de piekbreedte van belang. De mate waarin pieken van elkaar zijn gescheiden wordt dan uitgedrukt in de *resolutie* of *resolutiefactor* R_S (zie Afbeelding 10-18). Je kunt uitgaan van de breedte aan de basis (W) of de breedte op halve hoogte ($W_{1/2}$):

$$R_S = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{0,5 \cdot W_A + 0,5 \cdot W_B} = \frac{2 \cdot \Delta t_R}{W_A + W_B} = \frac{1,18 \cdot \Delta t_R}{W_{1/2,A} + W_{1/2,B}}$$



Afbeelding 10-18 Bepaling van de resolutiefactor

Hoe groter het verschil in retentietijd, en hoe smaller de pieken, des te groter is de resolutiefactor. Bij een resolutiefactor van ca. 1,5 zijn twee pieken nét volledig gescheiden.

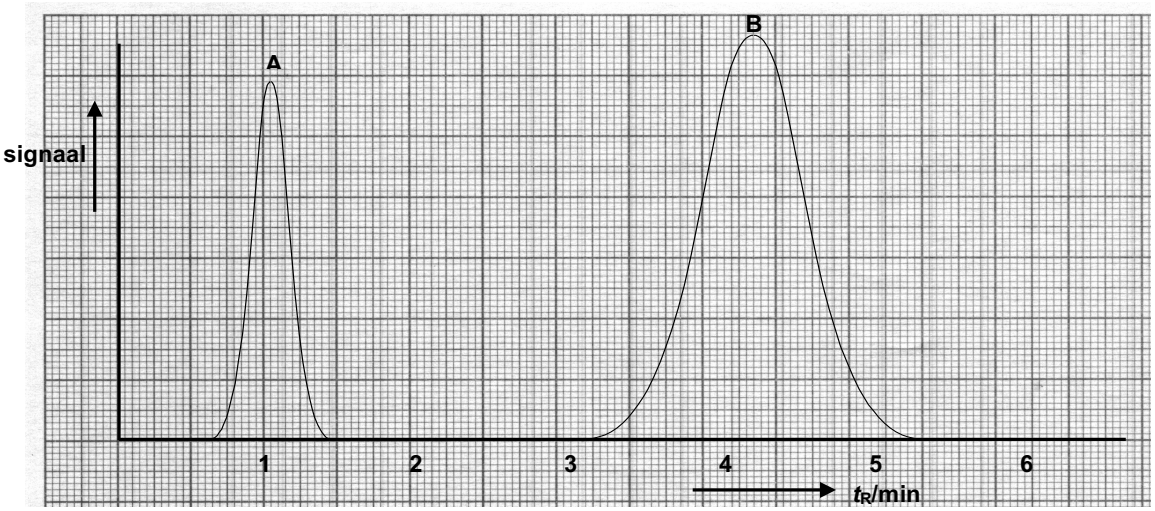
Resolutiefactor en schotelgetal zijn beide van invloed op de kwaliteit van de scheiding. We gaan na wat het verband is tussen de capaciteitsverhouding k' , het schotelgetal N en de resolutiefactor R_S. Daartoe drukken we R_S uit in k' en N (afleiding op blz. 186):

$$R_S = \frac{k'_B - k'_A}{1 + k'_B} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4}$$

De resolutiefactor hangt dus af van beide capaciteitsfactoren en van de wortel van het schotelgetal.

Opgave 107

Hieronder staat het chromatogram van een analyse met gaschromatografie. A is een niet-vertraagde stof.



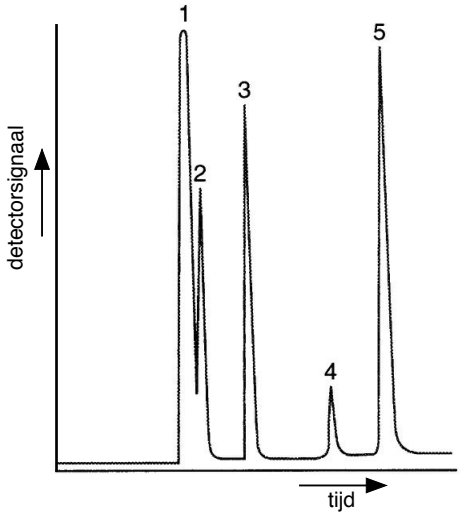
Bereken aan de hand van gegevens van dit chromatogram:

- k'_B
- het schotelgetal voor B op basis van $W_{1/2}$
- het schotelgetal voor B op basis van W

Opgave 108

Hiernaast staat het chromatogram weergegeven van de analyse van vier stoffen. Bij het injecteren is er ook een beetje lucht op de kolom geïnjecteerd. Dat is de niet-vertraagde component (1). De kolomlengte is 30 m. In tabel gegevens uit het chromatogram.

nr.	Stof	t_R/min	$W_{1/2}$/min
1	lucht	1,82	0,35
2	methaan	2,09	0,09
3	kooldioxide	2,80	0,12
4	etheen	4,18	0,17
5	ethaan	4,90	0,21



a. Bereken de capaciteitsverhouding van kooldioxide en die van etheen.

b. Bereken het schotelgetal voor etheen en voor ethaan.

c. Bereken de resolutie van lucht en methaan.

d. Bereken de kolomlengte (m) nodig voor een *volledige* scheiding van lucht en methaan.

11 De reactie-enthalpie

Vereiste voorkennis

- Je kunt uitleggen wat endotherme en exotherme reacties zijn.
- Je kunt het energiediagram van een reactie tekenen en daarin vermelden wat de vrijkomende of benodigde energie is (zie ook Hoofdstuk 6).

Wat is reactie-enthalpie?

Een belangrijk aspect van een chemische reactie is of er warmte bij vrijkomt of juist voor nodig is, dus of ze exotherm of endotherm is. Denk maar aan de chemische industrie waar brandstof wordt gebruikt om reactiemengsels te verwarmen en aan de productie van elektrische stroom door het verbranden van aardgas, steenkool of aardolie. In al die gevallen is goede kennis van de precieze warmte-effecten bij een reactie onontbeerlijk voor een goed ontwerp van de installatie. We bespreken hier een aantal belangrijke grootheden en we gaan er ook mee rekenen.

Bij een exotherme reactie komt warmte vrij. Het maakt daarbij uit of je die warmte meet in een situatie van constante druk of een situatie met constant volume. Omdat de meeste reacties uitgevoerd worden bij constante druk (omgevingsdruk), beperken we ons daartoe. De reactiewarmte bij constante druk noemt men *enthalpie* (H). Omdat we alleen energieverschillen vóór en ná de reactie kunnen vaststellen gebruiken we ΔH (het symbool Δ betekent een verschil van een grootheid).
De enthalpie van een reactie is afhankelijk van de druk en de temperatuur. Om verschillende reacties goed met elkaar te kunnen vergelijken worden ze bij dezelfde druk en temperatuur gedefinieerd, de *standaard reactie-enthalpie*:

> De *standaard reactie-enthalpie* ($\Delta_r H°$)[56] is de warmte die vrijkomt of nodig is bij het verloop van een chemische reactie (bij $p° = 10^5$ Pa en $T = 298$ K). De eenheid is $J \cdot mol^{-1}$.

In BiNaS tabel 56 staan waarden voor de standaard reactie-enthalpie van verbrandingsreacties.

Kennis van de reactie-enthalpie maakt het bijvoorbeeld mogelijk om een energiecentrale goed te ontwerpen. Je moet immers weten hoeveel aardgas of propaan je nodig hebt om de vereiste hoeveelheid energie te leveren (zie ook blz. 136). De grootte en het ontwerp van alle onderdelen hangen hiervan af.

Voorbeeld 71

De verbranding van aardgas (methaan) gaat als volgt:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

De reactie-enthalpie $\Delta_r H° = -8{,}90 \cdot 10^5\ J \cdot mol^{-1}$. Die warmte wordt dus *afgestaan aan de omgeving* (exotherme reactie).

---

[56] De ° betekent 'standaardomstandigheden' (Green Book blz. 57/58). Het subscript r geeft aan op welk proces de verandering betrekking heeft (reactie) en staat dus meteen na de Δ (Green Book blz. 60). Waarden die in BiNaS zijn vermeld bij een andere $p°$ (1,0132 bar) verschillen vrijwel niet van die bij 1 bar.

De reactie van propaangas met zuurstof heeft de reactievergelijking:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

De reactie-enthalpie $\Delta_r H° = -22{,}2 \cdot 10^5$ J·mol^{-1}.

Calorimetrie

We gaan na hoe je de reactie-enthalpie experimenteel kunt bepalen. Daarbij is de grootheid soortelijke warmte belangrijk.

Soortelijke warmte

De soortelijke warmte van een stof bij constante druk is de energie (warmte) nodig om 1 kg van die stof een temperatuurstijging te geven van 1 °C; symbool is c_p, eenheid J·kg^{-1}·°C^{-1}. De soortelijke warmte is een stofeigenschap. Ze is enigszins afhankelijk van de temperatuur, maar dat effect is minimaal is en we verwaarlozen het. Waarden van de soortelijke warmte staan in BiNaS tabellen 10, 11 en 12. Bij verwarmen van een stof geldt:

$$\boldsymbol{Q = m \cdot c_p \cdot \Delta\theta}$$

Q: overgedragen warmte (J) bij constante p
m: massa van de stof (g)
c_p: soortelijke warmte stof bij constante druk (J·kg^{-1}·°C^{-1})
$\Delta\theta$: temperatuurverschil, $\theta_{eind} - \theta_{begin}$ (°C)

Voorbeeld 72

We verhitten 15,0 gram water van 20,0 °C tot 35,0 °C. Hoeveel energie (Q in J) is daarvoor nodig?

We noteren de vergelijking en vullen waarden in:

$$Q = m(H_2O) \times c_p(H_2O) \times \Delta\theta$$

$$\boldsymbol{Q} = 15{,}0 \text{ g} \times 4{,}184 \text{ J·g}^{-1}\text{·°C}^{-1} \times (35{,}0 - 20{,}0) \text{ °C} = \mathbf{941\ J}$$

Als je een heet voorwerp in koud water brengt, zal er warmte worden uitgewisseld tot beide dezelfde temperatuur hebben. Daarbij geldt: $Q_{opgenomen} = Q_{afgestaan}$ of korter: $Q_{op} = Q_{af}$.

Voorbeeld 73

We leggen een stukje aluminium met massa van 23,0 gram een paar minuten in kokend water en brengen het daarna over in 50 g water van 20,3 °C. Even goed roeren tot de temperatuur van Al en water gelijk zijn (= θ_{eind}). Er wordt geen warmte met de omgeving uitgewisseld.
Bereken de eindtemperatuur (in °C).

Het aluminium koelt af en het water warmt op: $Q_{op} = Q_{af}$ tot beide dezelfde eindtemperatuur θ hebben. Deze vergelijking werken we uit:

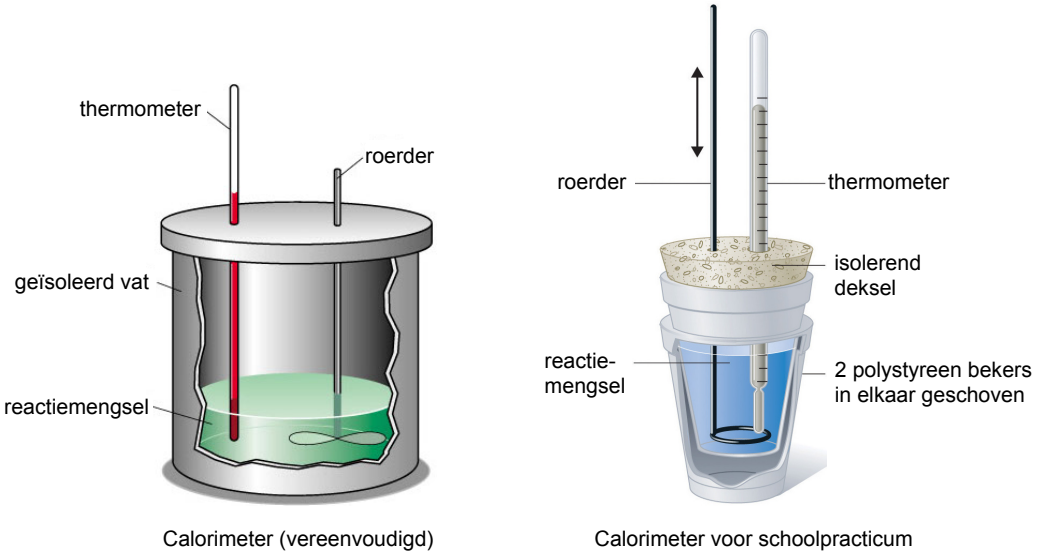
- $Q_{op} = m(H_2O) \times c_p(H_2O) \times \Delta\theta(H_2O)$
  $Q_{op} = 50{,}0 \text{ g} \times 4{,}184 \text{ J·g}^{-1}\text{·°C}^{-1} \times (\theta_{eind} - 20{,}3 \text{ °C}) = 209{,}2 \cdot \theta_{eind} - 4246{,}8$
- $Q_{af} = m(Al) \times c_p(Al) \times \Delta\theta(Al)$
  $Q_{af} = 23{,}0 \text{ g} \times 0{,}903 \text{ J·g}^{-1}\text{·°C}^{-1} \times (100 \text{ °C} - \theta_{eind}) = 2077 - 20{,}77 \cdot \theta_{eind}$

Samen geeft dat:

- $209{,}2 \cdot \theta_{eind} - 4246{,}8 = 2077 - 20{,}77 \cdot \theta_{eind}$
  $229{,}97 \cdot \theta_{eind} = 6323{,}8$ en $\boldsymbol{\theta_{eind}}$ **= 27,5 °C**

De calorimeter

De enthalpie van een reactie kunnen we experimenteel bepalen met behulp van een *calorimeter*. Die bestaat uit een goed geïsoleerde bak met een reactieruimte, een roermechanisme en een thermometer (zie Afbeelding 11-1). Alle reacties hierin verlopen bij constante temperatuur.



Afbeelding 11-1 De calorimeter

Van de stoffen die je wilt laten reageren wordt de massa en de temperatuur bepaald. Daarna worden ze in de calorimeter gebracht en de reactie verloopt. Dan wordt de temperatuur weer gemeten. Ga ervan uit dat de calorimeter, de oplossing en de reactanten dezelfde begin- en eindtemperatuur hebben.
Bij een exotherme reactie komt er een hoeveelheid warmte vrij ter grootte van Q_r. Deze warmte wordt gebruikt om de oplossing in de calorimeter te verwarmen, waarbij een hoeveelheid warmte ter grootte van $Q_{opl.}$ wordt opgenomen. Ook wordt de calorimeter zelf opgewarmd, waarbij Q_{cm} wordt opgenomen. De calorimeter heeft een warmtecapaciteit C_{cm} (in $J \cdot °C^{-1}$). De calorimeter is zeer goed geïsoleerd, dus er wordt geen warmte aan de omgeving afgestaan: $Q_{totaal} = 0$. We kunnen schrijven:

$$Q_{totaal} = Q_r + Q_{opl.} + Q_{cm} = 0 \quad \text{en dus:} \quad Q_r = -(Q_{opl.} + Q_{cm})$$

De twee termen schrijven we uit:

$$Q_{opl.} = m_{opl.} \times c_{p,\,opl.} \times \Delta\theta$$

$$Q_{cm} = C_{cm} \times \Delta\theta$$

Alle reacties worden gemeten bij constante temperatuur dus geldt:

$$\Delta_r H = \frac{Q_r\ (\mathrm{J})}{n\ (\mathrm{mol})}$$

Voorbeeld 74

We gaan de reactiewarmte bepalen van een neutralisatiereactie. We hebben 100 mL 0,500 mol·L^{-1} zoutzuur en 100 mL 0,500 mol·L^{-1} natronloog met een temperatuur van 22,5 °C. Die brengen we in een calorimeter (warmtecapaciteit C_{cm} = 335 J·°C^{-1}). We roeren even en lezen een temperatuur af van 24,9 °C. De oplossing in de calorimeter heeft dezelfde soortelijke warmte als water.

Bereken de reactiewarmte $\Delta_r H$ van deze reactie in J·mol^{-1}.

- $\Delta\theta$ = 24,9 °C – 22,5 °C = 2,4 °C.
  De massa van de oplossing is gelijk aan 200 g
  We kunnen schrijven: $Q_r = -(Q_{opl.} + Q_{cm})$. We berekenen deze bijdragen afzonderlijk.
- $Q_{opl} = m_{opl} \times c_p(H_2O) \times \Delta\theta$
  Q_{opl} = 200 g × 4,184 J·g^{-1}·°C^{-1} × 2,4 °C = 2008 J
- $Q_{cm} = C_{cm} \times \Delta\theta$
  Q_{cm} = 335 J·°C^{-1} × 2,4 °C = 804 J
- Q_r = – (2008 J + 804 J) = – 2812 J

Om de reactie-enthalpie te berekenen moeten we eerst de chemische hoeveelheid berekenen van de reactanten H_3O^+ en OH^-.

- $n(H_3O^+) = V \times c$ = 0,100 L × 0,500 mol·L^{-1} = 0,0500 mol
  $n(OH^-) = V \times c$ = 0,100 L × 0,500 mol·L^{-1} = 0,0500 mol

$$\Delta_r \boldsymbol{H} = \frac{Q_r}{n} = \frac{-2812\ \mathrm{J}}{0{,}0500\ \mathrm{mol}} = \mathbf{-5{,}6 \cdot 10^4\ J \cdot mol^{-1}} \quad (\text{dus per mol } H_3O^+ \text{ of } OH^-)$$

Opgave 109

Een volume van 400 mL 0,600 mol·L^{-1} HNO_3-oplossing wordt gemengd met 400 mL 0,300 mol·L^{-1} $Ba(OH)_2$-oplossing, in de calorimeter van Voorbeeld 74. De calorimeter en de oplossingen hebben een temperatuur van 18,88 °C. Na afloop is die 22,52 °C.

Bereken de reactie-enthalpie van deze reactie in J·mol^{-1}.

Opgave 110

0,547 gram magnesium wordt met een volume van 125 mL 1,00 mol·L^{-1} zoutzuur in een calorimeter gebracht. Alle ingrediënten hebben een begintemperatuur van 25,3 °C. De eindtemperatuur is 38,9 °C. De warmtecapaciteit van de calorimeter is 250 J·°C^{-1}.

Bereken de reactie-enthalpie $\Delta_r H$ van deze reactie in J·mol^{-1} (per mol Mg).

Opgave 111

Charles heeft zelf een calorimeter gemaakt voor het practicum in vwo 5. Deze lijkt op die in Afbeelding 11-1 (rechts). Om deze goed te kunnen gebruiken moet hij eerst de warmtecapaciteit ervan bepalen. Dat doet hij door de reactie van magnesium met zoutzuur een aantal keren uit te voeren, telkens met exact 125 mL zoutzuur van 1,00 mol·L^{-1}. De begintemperatuur is telkens 20,0 °C. De waarden van de massa magnesium en de bijbehorende eindtemperatuur θ_{eind} staan in tabel.

Charles gaat uit van de reactie-enthalpie zoals gevonden in Opgave 110.

a. Werk een groothedenvergelijking uit voor het berekenen van de warmtecapaciteit van de calorimeter. De enige onbekenden hierin zijn m(Mg) en $\Delta\theta$.

b. Bereken de warmtecapaciteit C_{cm} van deze calorimeter in J·°C^{-1}.

m(Mg)/g	θ/°C
0,551	34,4
0,541	34,1
0,540	34,0
0,562	34,7
0,553	34,4
0,571	35,1

De vormingsenthalpie en de wet van Hess

Het is niet mogelijk om van alle bestaande reacties de reactie-enthalpie in een tabellenboek te zetten. Zo'n boek zou gigantisch groot worden. Daarnaast is van sommige reacties de reactie-enthalpie zeer moeilijk rechtstreeks te meten.
Om de reactie-enthalpie van een bepaalde reactie toch te berekenen, maak men gebruik van de *vormingsenthalpie* van stoffen. Deze hangt af van de druk en temperatuur, daarom gebruikt men de *standaard vormingsenthalpie*:

> De standaard vormingsenthalpie ($\Delta_f H°$)[57] is de reactie-enthalpie bij de vorming van 1 mol van de stof uit de elementen in hun meest stabiele toestand, bij standaardomstandigheden (298 K en 10^5 Pa). De eenheid is J·mol^{-1}.

De meest stabiele toestand van het element stikstof is N_2(g), voor ijzer is dat Fe(s). Uit de definitie volgt dat de standaard vormingsenthalpie van een *element* (H_2, O_2, Fe, etc.) 0 J·mol^{-1} is. De vormingsenthalpie van een aantal verbindingen staat in tabellenboeken weergegeven (BiNaS tabel 57 A en B).

Voorbeeld 75

De vormingsenthalpie van CO_2 is – 3,935·10^5 J·mol^{-1} en is de reactie-enthalpie van:

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Hierbij zijn begin- en eindstoffen in de fase waarin ze normaal bij standaardomstandigheden verkeren. Dat betekent dat je de reactieproducten weer laat afkoelen tot 25 °C en de druk terugbrengt tot standaarddruk. Het energieverschil dat er dan netto overblijft is de vormingsenthalpie van CO_2.

Om de reactie-enthalpie van een willekeurige reactie te bepalen, gebruiken we van *de Wet van Hess*:

> De enthalpie van een reactie hangt alleen af van de begin- en eindtoestand waarin de stoffen verkeren en niet van de (deel)reacties waarmee het resultaat wordt bereikt.

Praktisch betekent dit dat we de reactie opvatten als de som van een paar deelreacties:

- Reactanten ontleden in de elementen. Hierbij hoort de *negatieve* vormingsenthalpie van reactanten ($-\Delta_f H°$), want ontleding is het omgekeerde van vorming.
- Elementen vormen de gevraagde producten. Daarbij hoort de vormingsenthalpie van producten ($\Delta_f H°$).

[57] 'f' van 'formation', vorming (Green Book blz. 58 voetnoot 14).

Daarom kunnen we de berekening van de reactie-enthalpie geheel uitvoeren met behulp van vormingsenthalpieën.

De enthalpieverandering bij een chemische reactie ($\Delta_r H°$) is:

$$\Delta_r H° = \sum_{\text{prod.}} z \cdot \Delta_f H° - \sum_{\text{react.}} z \cdot \Delta_f H°$$

z: coëfficiënt in de reactievergelijking

Met voorbeelden laten we zien hoe je de Wet van Hess en de vormingsenthalpie kunt gebruiken om de enthalpie van een reactie te berekenen.

Voorbeeld 76

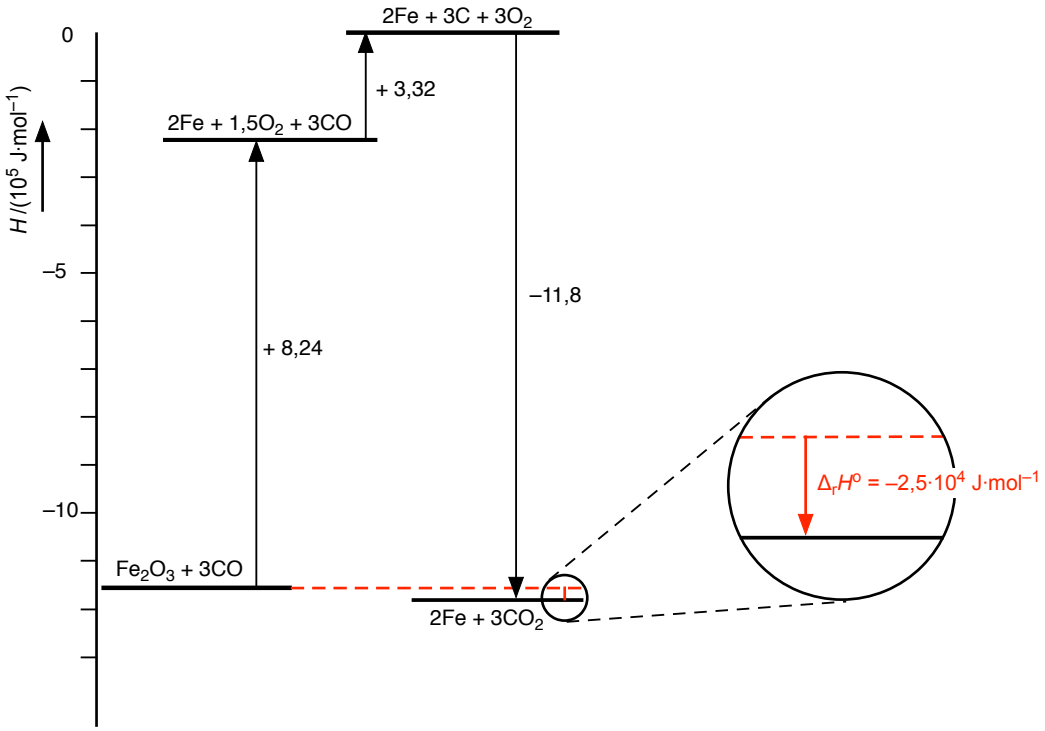
In hoogovens wordt ijzer gemaakt door ijzer(III)oxide te verhitten met koolmonoxide. De reactievergelijking is:

$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 2Fe(s)$$

Wat is de enthalpie van deze reactie?

Deze reactie kan geschreven worden als een paar ontledings- en vormingsreacties, waarvan de som gelijk is aan de totale reactie. Dat doen we in een tabel. In de kolom ernaast wordt de enthalpie van de deelreacties berekend. In de onderste rij worden deze opgeteld tot de gevraagde reactie-enthalpie:

Deelreactie:	**$\Delta_r H°$/(J·mol^{-1})**
$Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe + 1{,}5O_2$	$\mathbf{-1} \times \Delta_f H°(Fe_2O_3) = -1 \times (-8{,}24 \cdot 10^5) = \mathbf{+}\ 8{,}24 \cdot 10^5$
$3CO \longrightarrow 3C + 1{,}5O_2$	$\mathbf{-3} \times \Delta_f H°(CO) = -3 \times (-1{,}105 \cdot 10^5) = \mathbf{+}\ 3{,}315 \cdot 10^5$
$3C + 3O_2 \longrightarrow 3CO_2$	$\mathbf{+3} \times \Delta_f H°(CO_2) = +3 \times (-3{,}935 \cdot 10^5) = \mathbf{-}\ 11{,}81 \cdot 10^5$
	$\Delta_r H° = -2{,}50 \cdot 10^4$ J·mol^{-1}



Dit hele proces kan in een enthalpie-diagram worden weergegeven (Afbeelding 11-2). Hierin staat de enthalpie verticaal. Het enthalpieverschil van de afzonderlijke deelreacties wordt weergegeven met zwarte pijlen en de reactie-enthalpie ($\Delta_r H°$) in rood.

Afbeelding 11-2 Reactie-enthalpie en deelprocessen

Voorbeeld 77

Bij de reactie van methaan en jood ontstaat joodmethaan:

$$CH_4(g) + I_2(s) \longrightarrow CH_3I(l) + HI(g)$$

Bereken de reactie-enthalpie ($\Delta_r H°$ in J·mol^{-1}), met behulp van vormingsenthalpieën.

Ook hier noteren we een paar deelreacties - vormingsreacties of 'omgekeerde' vormingsreacties - die samen de reactievergelijking geven:

Deelreactie:	**$\Delta_r H°$/(J·mol^{-1})**
$CH_4 \longrightarrow \cancel{C} + \cancel{2H_2}$	$-1 \times \Delta_f H°(CH_4) = -1 \times (-0{,}75 \cdot 10^5) = +0{,}75 \cdot 10^5$
$\cancel{\frac{1}{2}H_2} + \frac{1}{2}I_2 \longrightarrow HI$	$+1 \times \Delta_f H°(HI) = +1 \times (+0{,}265 \cdot 10^5) = +0{,}265 \cdot 10^5$
$\cancel{C} + 1\cancel{\frac{1}{2}H_2} + \frac{1}{2}I_2 \longrightarrow CH_3I$	$+1 \times \Delta_f H°(CH_3I) = +1 \times (-0{,}14 \cdot 10^5) = -0{,}14 \cdot 10^5$
	$\Delta_r H° = 8{,}75 \cdot 10^4$ J·mol^{-1}

Opgave 112

Teken een enthalpie-diagram (net als in Afbeelding 11-2) bij Voorbeeld 77.

Opgave 113

Als je methaan met voldoende chloorgas laat reageren krijg je tetrachloormethaan:

$$CH_4(g) + 4Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + 4HCl(g)$$

Bereken de reactie-enthalpie ($\Delta_r H°$ in J·mol^{-1}) met behulp van vormingsenthalpieën.

Opgave 114

De vormingsenthalpie van koolstof is exact 0 J·mol^{-1}. Koolstof is dan in de vorm die bij standaardomstandigheden stabiel is; dat is grafiet (C_{gr}) en niet diamant (C_{di}).

a. Geef de reactievergelijking van de verbranding van diamant. (Deze reactie wordt alleen op papier uitgevoerd!)

b. Bereken de reactie-enthalpie van de verbranding van diamant in J·mol^{-1}.

Reactie-enthalpie en bindingsenergie

We kunnen de enthalpie van een chemische reactie berekenen met behulp van vormingsenthalpieën van reactanten en producten. Maar er zijn vele miljoenen stoffen en van de meeste is de vormingsenthalpie niet bekend. Wat doe je dan?
Maak dan gebruik van de bindingsenergie van chemische bindingen (zie BiNaS tabel 58). Die is gedefinieerd als de energie die vrijkomt als 1 mol van de betreffende binding wordt gevormd. Noteer die als ΔH(C–H) (voor de C–H-binding):

- Bindingen van reactanten worden verbroken. Daartoe moet energie worden *opgenomen*: $-\Delta H$ J·mol^{-1} (voor elke binding).
- Bindingen van producten worden gevormd. Daarbij wordt energie *afgestaan*: $+\Delta H$ J·mol^{-1} (voor elke binding).

Dec reactie-enthalpie wordt dan berekend met:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{prod.}} \mathbf{a} \cdot \Delta H - \sum_{\text{react.}} \mathbf{a} \cdot \Delta H$$

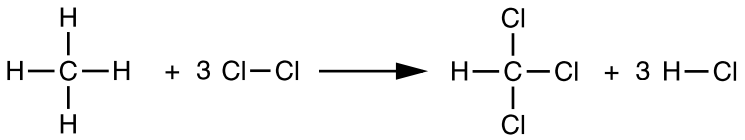
a: aantal bindingen van elke soort (in de reactie-vergelijking) dat verbroken of gevormd wordt.
ΔH: gemiddelde bindingsenergie van een binding.

Voorbeeld 78

Bereken de enthalpie van de reactie van methaan met chloor tot trichloormethaan. De reactievergelijking is:

$$CH_4(g) + 3Cl_2(g) \longrightarrow CHCl_3(l) + 3HCl(g)$$

- Noteer deze vergelijking in structuurformules, mét alle bindingen:



- Voor de pijl wordt verbroken: C–H (3 ×); Cl–Cl (3 ×)
  Na de pijl wordt gevormd: C–Cl (3 ×); H–Cl (3 ×)
- Dan krijgen we (met waarden uit BiNaS tabel 58 in $J \cdot mol^{-1}$):

$$\Delta_r H^o = 3 \cdot \Delta H(C–Cl) + 3 \cdot \Delta H(H–Cl) - 3 \cdot \Delta H(C–H) - 3 \cdot \Delta H(Cl–Cl)\}$$

$$\Delta_r H^o = 3 \cdot (-3{,}3 \cdot 10^5) + 3 \cdot (-4{,}32 \cdot 10^5) - 3 \cdot (-4{,}1 \cdot 10^5) - 3 \cdot (-2{,}43 \cdot 10^5)$$

$$\mathbf{\Delta_r H^o = -3{,}3 \cdot 10^5\ J \cdot mol^{-1}}$$

Deze waarde komt goed overeen met de waarde die je krijgt met behulp van de vormingswarmten ($\Delta_r H^o = -3{,}36 \cdot 10^5\ J \cdot mol^{-1}$). Je kunt dat zelf narekenen.

Op deze manier is het wel mogelijk om een reactie-enthalpie te berekenen als de vormingsenthalpie ontbreekt.

Let op! De waarden van tabel 58 in BiNaS zijn vaak gemiddelde waarden; in verschillende moleculen zullen ze een iets andere waarde hebben. Daarom zal de hier beschreven methode met bindingsenergieën vaak afwijkende uitkomsten opleveren.

Opgave 115

a. Bereken de verbrandingsenthalpie van methanol met behulp van bindingsenergieën.
b. Vergelijk de uitkomst van a. met die uit BiNaS. Trek een conclusie.

Opgave 116

a. Bereken de verbrandingsenthalpie van mierenzuur met behulp van bindingsenergieën.
b. Vergelijk de uitkomst van a. met die uit BiNaS. Trek een conclusie.

Reactie-enthalpie en andere energievormen

Zoals in het begin van dit hoofdstuk werd opgemerkt, is de reactie-enthalpie van heel praktisch nut. De meeste energiecentrales worden gestookt met fossiele brandstoffen (aardgas, aardolie en steenkool). Kort samengevat: in zo'n centrale wordt de reactie-enthalpie van de verbranding van brandstof gebruikt om stoom te genereren. Deze stoom drijft een generator aan die elektrische stroom produceert. In dit hele proces wordt chemische energie omgezet

in warmte, die wordt omgezet in mechanische energie, die op zijn beurt weer wordt omgezet in elektrische energie. Het rendement (η) van zo'n centrale ligt ver onder de 100 %. Dat wil zeggen dat van de energie die bij de verbrandingsreactie vrijkomt, maar een deel wordt omgezet in elektrische energie.
De warmte-energie die bij een reactie vrijkomt wordt uitgedrukt in J (of kJ etc.), maar elektrische energie vaak in kWh ('kilowattuur'). De omrekeningsfactor is:

$1\ \text{W} = 1\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$, dus: $1\ \text{kWh} = 10^3\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1} \times 3600\ \text{s} = 3{,}6\cdot10^6\ \text{J}$

Het vermogen van een centrale is de energie die per tijdseenheid geleverd kan worden en wordt meestal uitgedrukt in MW ('megawatt').
We gaan rekenen aan zo'n centrale aan de hand van het volgende voorbeeld.

Voorbeeld 79

(bron: http://www.enecogen.com/News/Pages/Eerste_generator_geplaatst_bij_Enecogen.aspx)
De tekst is ingekort.

Bouw schoonste gascentrale van Europa verloopt veilig en voorspoedig
Rotterdam, 23 juli 2010. Gisteren is de eerste ruim 300 ton wegende generator in de nieuwe Enecogen gascentrale op de Maasvlakte geplaatst. Een zelfde generator wordt binnenkort geplaatst in de tweede opweklijn van deze centrale. (…)

Enecogen: de efficiëntste en schoonste gascentrale
De Enecogen gascentrale maakt gebruik van de schoonste fossiele brandstof, wat zorgt voor een veel lagere CO_2-uitstoot dan een kolengestookte centrale. De hoge efficiency van de centrale (59 %) zorgt dat er per Megawatt nog minder CO_2 wordt uitgestoten. Daarnaast is de centrale ook uitgerust met een DeNOx installatie, wat zorgt voor lage NOx-emissies. Hierdoor kunnen we zeggen dat Enecogen de schoonste gascentrale van Europa is. De laatste technieken zijn verwerkt in de automatisering, wat zorgt voor betrouwbaarheid, beschikbaarheid en flexibiliteit.

De bouw verloopt voorspoedig: de 1e generator is succesvol geplaatst
Enecogen maakt voor de opwekking van elektrische energie gebruik van twee identieke opwekkingseenheden. Deze leveren gezamenlijk 870 MW wat voldoende is voor 2 miljoen huishoudens. De installaties zijn de meest efficiënte (59 % rendement) en de schoonste die er momenteel in Europa bestaan. Vandaag is de eerste generator met succes geplaatst in de eerste eenheid. (…)

De installatie draait op vol vermogen bij een druk $p = p°$ en een temperatuur van 25 °C.

Bereken welk volume aardgas (in m^3) er per seconde moet worden aangevoerd om dit mogelijk te maken.

- Het vermogen van de centrale is 870 MW = $8{,}70\cdot10^8\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$.
- De reactievergelijking is:

  $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$

  met een reactie-enthalpie van $\Delta_r H° = -8{,}90\cdot10^5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
  Dan is er *per seconde* nodig aan CH_4:

  $$n(\text{CH}_4) = \frac{8{,}70\cdot10^8\ \text{J}}{8{,}90\cdot10^5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}} = 9{,}78\cdot10^2\ \text{mol}$$

- Deze hoeveelheid geldt bij een rendement van 100 %. Bij een lager rendement:

  $$\eta = \frac{n(\text{CH}_4)_{\text{theoretisch}}}{n(\text{CH}_4)_{\text{feitelijk}}} = \frac{9{,}78\cdot10^2\ \text{mol}}{n(\text{CH}_4)_{\text{feitelijk}}} = 0{,}59$$

Dan volgt:

$$n(\mathrm{CH_4})_{\mathrm{feitelijk}} = \frac{9{,}78 \cdot 10^2\ \mathrm{mol}}{0{,}59} = 1{,}66 \cdot 10^3\ \mathrm{mol}$$

- Het volume gas dat nodig is berekenen we met:
  $V_{gas} = n_{gas} \cdot V_m$, dus we berekenen eerst het molair volume bij 25 °C:
  $p \times V = n \times R \times T$, dus:
  $$V_{\mathrm{m}} = \frac{1\ \mathrm{mol} \times 8{,}3145\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 298{,}15\ \mathrm{K}}{1{,}0132 \cdot 10^5\ \mathrm{Pa}} = 2{,}45 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$
- Het volume gas dat per seconde moet worden toegevoerd is dan:
  $\boldsymbol{V_{gas}} = n_{gas} \cdot V_m = 1{,}66 \cdot 10^3\ \mathrm{mol} \times 2{,}45 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} = 40{,}54\ \mathrm{m^3} = \mathbf{41\ m^3}$

Opgave 117

In het voorbeeld hierboven wordt beweerd dat de uitstoot van CO_2 voor een centrale op aardgas veel minder is dan die van een kolengestookte centrale. Je gaat dat controleren met behulp van een berekening. Dit is een open opdracht!
Gegevens (van Internet; cijfers kunnen variëren afhankelijk van de bron en het tijdstip van publicatie):

- Het rendement van een aardgascentrale, η_{gas}, is 67 %. Dat van een kolengestookte centrale 46 %.
- Verbrandingsenthalpieën en andere gegevens: zie BiNaS.

Bereken voor beide typen centrales de uitstoot van CO_2 en geef de uitkomst weer in ton CO_2 per MWh geproduceerde elektrische energie. Maak, waar nodig, geschikte aannames.

12 Entropie en Gibbs-energie

Spontane reacties

Een *spontane reactie (of proces)* verloopt, na te zijn gestart, vanzelf verder. We gaan hieronder na welke *oorzaken* er zijn voor het spontaan verlopen van chemische reacties en onder welke *omstandigheden* reacties spontaan zijn.

Voorbeelden van spontane reacties (processen) zijn:

- de verbranding van steenkool tot CO_2.
- de reactie van waterstof met zuurstof verloopt, na een vonkje, vanzelf.
- moleculen van een gas zullen zich verspreiden tot de hele beschikbare ruimte is opgevuld.

Andere reacties of processen zullen niet verlopen als je niet steeds energie toevoert; dat zijn niet-spontane reacties:

- de elektrolyse van water bij 25 °C.
- het smelten van een ijsblokje in de diepvriezer.
- de vorming van ammoniak uit stikstof en waterstof bij 1000 K.

Opgave 118

Vermeld voor de volgende processen of ze spontaan verlopen of niet.

a. Het oplossen van keukenzout in hete soep.

b. Het beklimmen van de Mount Everest.

c. Het verspreiden van de geur van een parfum.

Om te weten of een reactie spontaan verloopt moeten we onderzoeken wat de *drijfveren* voor een chemische reactie zijn. Een van deze drijfveren is in het vorige hoofdstuk besproken: de verlaging van de energie-inhoud van stoffen, ofwel een negatieve reactie-enthalpie ($\Delta_r H° < 0$). Dat is het geval bij exotherme reacties. Vroeg in de negentiende eeuw dacht men dat alle spontane reacties exotherm waren. Immers veel exotherme reacties, zoals verbrandingen, verlopen spontaan.
Maar in de wetenschap geldt dat een theorie niet kan kloppen als er tegenvoorbeelden zijn, bijvoorbeeld van een spontane reactie die *endo*therm is, dus waarvoor geldt: $\Delta_r H^o > 0$.

Voorbeeld 80

I We halen een ijsblokje uit de koelkast en leggen het op een schoteltje in de warme kamer. Het zal beginnen te smelten. Daarbij wordt warmte opgenomen uit de omgeving. Dit is een endotherm proces dat spontaan verloopt.

II Ammoniumnitraat lost goed op in water:

$NH_4NO_3(s) \longrightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$

De oplossing is kouder dan voorheen. Daarom wordt er warmte opgenomen. Dit oplossen is dus endotherm, en verloopt spontaan.

III We mengen bariumhydroxide-octahydraat met ammoniumchloride (beide zijn vaste stoffen) in een bekerglas en roeren goed. Het reactiemengsel wordt ijskoud en vochtig en er komt een ammoniaklucht vanaf. De reactievergelijking is:

$$Ba(OH)_2.8H_2O(s) + 2NH_4Cl(s) \longrightarrow BaCl_2(s) + 10H_2O(l) + 2NH_3(g)$$

Er vindt een sterke temperatuurdaling plaats. Er wordt warmte aan de stoffen in het mengsel onttrokken en omgezet in chemische energie van nieuwe bindingen. Tegelijkertijd wordt warmte uit de omgeving opgenomen, net zo lang tot de temperatuur weer normaal is. De reactie is dus endotherm en ze verloopt ook spontaan, want het enige dat je hoeft te doen is de stoffen te mengen. De rest gaat vanzelf.

Blijkbaar hoeft een reactie niet per se exotherm te zijn om spontaan te verlopen. Er moet dus nog een andere drijfveer zijn voor reacties.

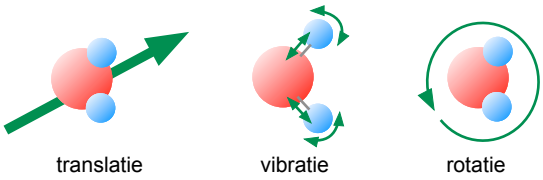
Energie, systeem en omgeving

Eerst bespreken we een paar begrippen die nodig zijn om het vervolg te begrijpen.

De bewegingsenergie van moleculen

Deeltjes (moleculen en atomen) zijn voortdurend in beweging (Afbeelding 12-1). Daarom hebben ze *bewegingsenergie (kinetische energie)*. Die is er in drie soorten:

- *Translatie*: Moleculen vliegen met een bepaalde snelheid door de ruimte. Ze hebben dus *translatie*-energie. De temperatuur van een portie materie (bijvoorbeeld het gas in een ballon) is een maat voor de gemiddelde translatie-energie van de moleculen erin.



Afbeelding 12-1 drie bewegingen van moleculen

- *Vibratie*: De atomen in moleculen vibreren (zoals twee gewichten verbonden door een veer kunnen vibreren). Daar hoort *vibratie*-energie bij.
- *Rotatie*: Moleculen roteren om hun as. Ze hebben dus ook *rotatie*-energie.

Deze drie vormen van bewegingsenergie kunnen groter worden door opname en kleiner door afgifte van energie. Ze worden voortdurend in elkaar omgezet, als gevolg van de talrijke botsingen tussen moleculen.

Moleculen hebben ook *potentiële energie*: energie van chemische bindingen, die verbroken of gevormd kunnen worden. Bij een exotherme reactie wordt potentiële energie van reactanten omgezet in bewegingsenergie van moleculen. Moleculen van producten hebben dan meer bewegingsenergie dan die van de reactanten. (De producten hebben een hogere temperatuur.) Deze bewegingsenergie wordt door botsingen van moleculen overgedragen op de moleculen van de omgeving. We zeggen: er wordt warmte afgestaan aan de omgeving.

Systeem en omgeving

Onder een *systeem* verstaan we dat deel van het heelal waar we onze aandacht op richten of waar we onderzoek aan doen, bijvoorbeeld:

- Bij de reactie van H_2 met O_2 is het mengsel van reagerende gassen het systeem.
- Als je een basische oplossing toevoegt aan een zure oplossing in een bekerglas, is de inhoud van het bekerglas het systeem.
- Bij de stuiterende bal is bal met vloer het systeem (Afbeelding 12-2).
- Bij het ontsnappende gas (Afbeelding 12-3) bestaat het systeem uit het gas in de

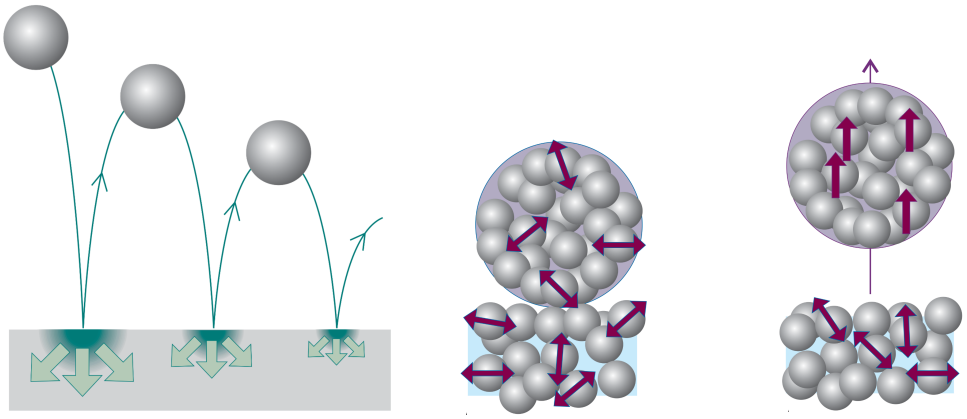
twee bollen.

Al het andere noemen we de *omgeving*. Dat is de rest van het heelal (maar vooral de onmiddellijke omgeving).

Dispersie van energie

Voorbeeld 81

We houden een bal vast op enige afstand van de vloer en laten hem los. De potentiële energie die de bal heeft ten opzichte van de vloer, wordt omgezet in kinetische energie als de bal naar de vloer valt. Daar stuitert hij een paar keer en komt dan tot rust. De kinetische energie die de bal heeft als hij de vloer raakt wordt *verspreid* als bewegingsenergie van de moleculen in de bal en de vloer (Afbeelding 12-2 a). Deze verspreiding heet ook *dispersie*. Temperatuur van bal en vloer zijn (een klein beetje) gestegen.



a. Als de bal op de vloer stuitert wordt de energie ervan **verspreid** over de atomen in de vloer (en de bal). Die atomen krijgen daardoor een iets grotere bewegingsenergie (hogere *T*).

b. De bewegingsenergie van de atomen in de vloer is **ongericht**; het netto effect op de bal is nul. Zeer waarschijnlijk.

c. De bewegingsenergie van de atomen in de grond is **omhoog gericht**; het netto effect op de bal is niet gelijk aan nul. Extreem onwaarschijnlijk.

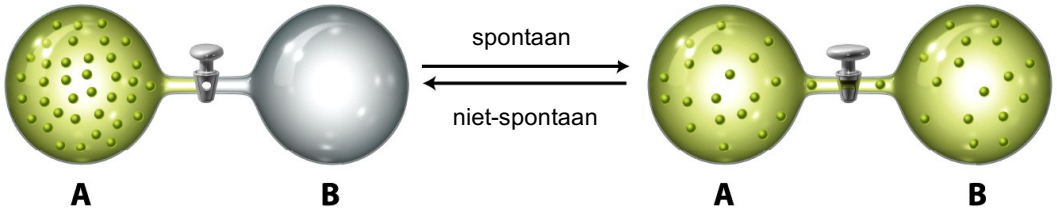
Afbeelding 12-2 Dispersie van energie bij stuiterende bal

Bron: Atkins, de Paula (2006), *Physical Chemistry*, 8th Edition, W. H. Freeman and Company, New York

Een op een warme vloer rustende bal zal nooit spontaan omhoog stuiteren. Daarvoor zou het nodig zijn dat alle atomen in de vloer (althans in meerderheid) tegelijk omhoog bewegen (Afbeelding 12-2 c). De kans daarop is zo extreem klein dat het *nooit* gebeurt. De atomen in de vloer hebben immers een willekeurige beweging die netto geen effect heeft op de bal (b).

Voorbeeld 82

Een gas wordt in een grotere ruimte gelaten (Afbeelding 12-3).



Afbeelding 12-3 Expansie van gasmoleculen over twee ruimtes

De moleculen worden verspreid over een groter volume en dus hun energie ook. Ze hebben meer bewegingsmogelijkheden; ook dat is dispersie. Het gas zal zich *nooit* spontaan verzamelen in de kleinere ruimte alleen. Dat kan alleen als er arbeid wordt verricht en die gaat gepaard met veel meer verspreiding van energie (door de werking van de benodigde pomp bijvoorbeeld).

Voorbeeld 83

Een vonk door een mengsel van waterstof en zuurstof laat dit exploderen tot waterdamp. Die heeft veel groter volume. Potentiële energie van bindingen (in H_2 en O_2) wordt omgezet in bewegingsenergie van moleculen in de ontstane waterdamp en vervolgens in de omgeving. Deze dispersie van energie is niet-omkeerbaar: het is nog nooit voorgekomen dat een hoeveelheid warmte spontaan aan de omgeving werd onttrokken en dat daarmee een hoeveelheid water werd omgezet in waterstof en zuurstof bij lagere druk. Dat is alleen mogelijk als je er veel extra energie instopt en dan is het geen spontane reactie.

Samenvattend: Bij elk spontaan verlopend fysisch of chemisch proces wordt de energie die van tevoren in de voorwerpen of stoffen aanwezig was *meer verspreid*.

De entropie

Deze dispersie of verspreiding van energie is de tweede drijvende kracht voor een spontane reactie. Energie-dispersie wordt uitgedrukt in de grootheid *entropie* (S), het quotiënt van de reactie-enthalpie[58] (ΔH) en de absolute temperatuur (T):

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

ΔS: verandering van entropie ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
ΔH: verandering in enthalpie ($J \cdot mol^{-1}$)
T: temperatuur (K)

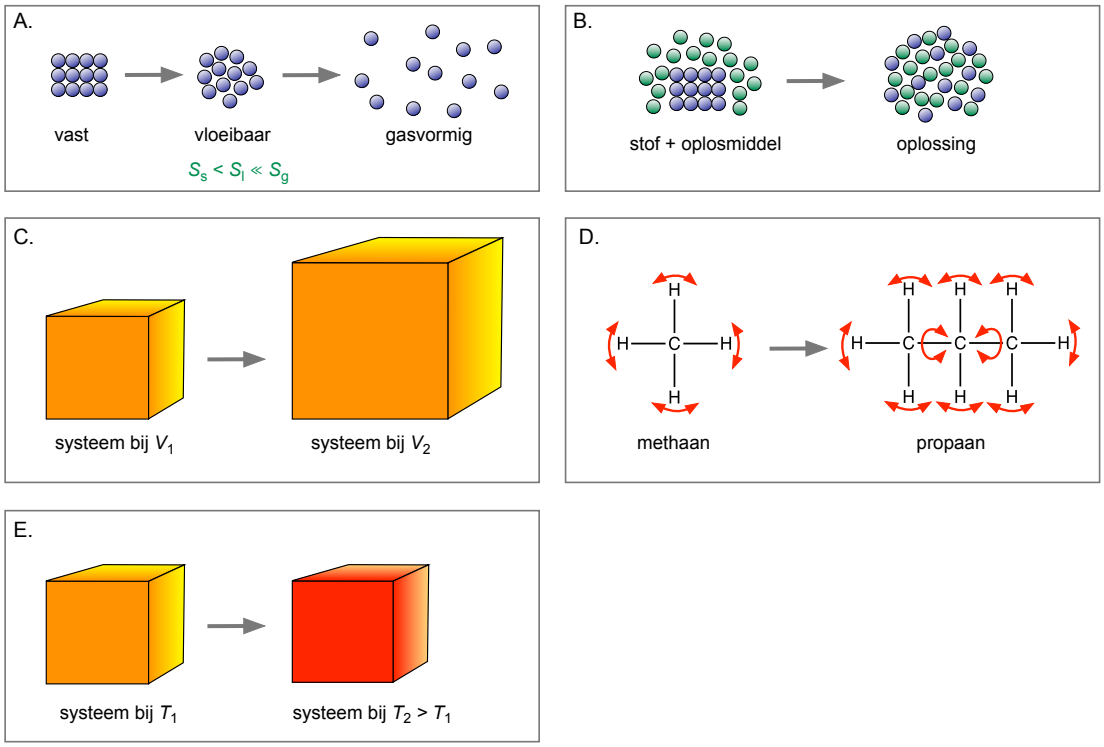
Waarom ΔS? Net als de enthalpie kan de entropie niet rechtstreeks gemeten worden. Daarom rekenen we alleen met het *verschil* in entropie van een reactie, ΔS (doorgaans uitgedrukt als molaire grootheid, dus in $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$). Waarom delen door T? Door de extra energie (ΔH) worden de verschillende bewegingen van de moleculen in de omgeving gestimuleerd en stijgt de entropie. Maar bij een hoge omgevingstemperatuur hebben moleculen al veel energie en is het effect van de vrijkomende warmte (en dus de waarde van ΔS) gering. Bij een lage temperatuur is het effect van de vrijkomende warmte groter. Daarom is de entropieverandering afhankelijk van de temperatuur.

De entropie van stoffen

In een perfect geordend kristal bij een temperatuur van 0 K zijn alle moleculen bewegingloos en zitten alle deeltjes in het laagste energieniveau. De entropie is dan 0 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Bij temperatuurstijging wordt energie in de stof opgenomen en zal de bewegingsenergie van deeltjes toenemen. Dat leidt tot grotere entropie. Deze *absolute entropie* (of *molaire entropie*) $S°$ (in $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, bij $p° = 1$ bar en $T = 298$ K) staat in BiNaS tabel 63.
De entropie van een stof (zie Afbeelding 12-4) hangt af van: de aggregatietoestand (A); of de stof is opgelost (B); het volume (C); de grootte van (gelijksoortige) moleculen (D) en de temperatuur (E). Telkens is van links naar rechts de entropie groter, omdat moleculen dan meer

[58] Als we de warmte bij constante druk meten, wat in de scheikunde gebruikelijk is.

bewegingsmogelijkheden hebben en de dispersie van energie groter is.



Afbeelding 12-4 De verandering van entropie bij verschillende processen.

Opgave 119

Rangschik de volgende stoffen in opklimmende entropie bij 25 °C. Leg uit waarom en kijk niet in BiNaS 😉.

$Ne(g)$ – $SO_2(g)$ – $Na(s)$ – $NaCl(s)$ – $NH_3(g)$

Opgave 120

Beredeneer het teken (+ of –) van de entropieverandering voor de volgende reacties:

a. $2KClO_4(s) \longrightarrow 2KClO_3(s) + O_2(g)$

b. $S_8(s) + 8O_2(g) \longrightarrow 8SO_2(g)$

c. $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

De entropieverandering bij een reactie

De entropieverandering van een chemische reactie ($\Delta_r S°$, bij $p°$ = 1 bar en T = 298 K)[59] is gelijk aan de som van de absolute entropieën van de producten min die van de reactanten:

$$\Delta_r S° = \sum_{\text{prod.}} z \cdot S° - \sum_{\text{react.}} z \cdot S°$$

$\Delta_r S°$: entropieverandering van chemische reactie bij st. omst.
z: coëfficiënt in de reactievergelijking van een stof
$S°$: absolute entropie van de stof (BiNaS tabel 63)

[59] In BiNaS staan waarden voor $S°$ bij $p°$ = 1,01325 bar. Deze waarden zijn gelijk aan die bij $p°$ = 1 bar.

Voorbeeld 84

We berekenen de entropieverandering bij de verbranding van ethaan:

$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Uitschrijven en invullen van waarden uit BiNaS tabel 63 geeft (met $S°$ in $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$):

$\Delta_r S° = 4 \times S°(CO_2) + 6 \times S°(H_2O(l)) - 2 \times S°(C_2H_6) - 7 \times S°(O_2)$

$\mathbf{\Delta_r S° =} 4 \times 214 + 6 \times 70 - 2 \times 229 - 7 \times 205 = \mathbf{-617\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

Er is sprake van een daling van de entropie, vooral doordat een van de reactieproducten een vloeistof is en de rest gassen.

Voorbeeld 85

In Voorbeeld 80 (onderdeel III) staat een endotherme, spontane reactie. De entropieverandering die plaatsvindt is (met $S°$ in $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; een paar gegevens van Internet):

$\Delta_r S° = 1 \times S°(BaCl_2) + 2 \times S°(NH_3) + 10 \times S°(H_2O) - 1 \times S°(Ba(OH)_2.8H_2O) - 2 \times S°(NH_4Cl)$

$\Delta_r S° = 1 \times 124 + 2 \times 193 + 10 \times 70 - 1 \times 427 - 2 \times 94{,}5$

$\mathbf{\Delta_r S° = 594\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

Een flinke stijging van de entropie, blijkbaar een goede drijfveer voor de reactie.

Opgave 121

Bereken de entropieverandering $\Delta_r S°$ voor de reacties uit Opgave 120 b en c.

Spontane reacties en Gibbs-energie

Spontane reacties en entropie

We brengen de drijfveren voor een spontane reactie verder in beeld. Voor het spontane verloop van een reactie is een negatieve reactie-enthalpie gunstig, én een grotere entropie. De *Tweede Hoofdwet* van de thermodynamica zegt;

> De totale entropie neemt toe bij een spontane reactie (proces) en blijft gelijk bij een evenwichtsreactie.

De totale entropie is de entropie van het systeem en de omgeving samen. Hiervoor geldt:

Spontane reactie: $\Delta S_{totaal} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{omg} > 0$

Evenwichtsreactie: $\Delta S_{totaal} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{omg} = 0$

Voorbeeld 86

Bij de reactie van bariumhydroxide-octahydraat met ammoniumchloride Voorbeeld 85 geldt: $\Delta S_{syst.} = \Delta_r S° > 0$ en $\Delta H > 0$.

$\Delta S_{totaal} = \Delta S_{syst.} + \Delta S_{omg.}$ Dan volgt:

$$\Delta S_{\text{totaal}} = \Delta S_{\text{syst.}} + \frac{\Delta H}{T_{\text{omg.}}} > 0$$

Voorbeeld 87

Een ijzeren pan van 2 kg met een temperatuur van 150 °C staat in een kamer van 20 °C. De pan koelt af totdat de pan en de lucht in de kamer dezelfde temperatuur hebben aangeno-

men (22 °C). Hierbij staat de pan (systeem) $1{,}18 \cdot 10^5$ Joule af aan de lucht (omgeving) in de kamer (dus $\Delta H < 0$). Hoe verandert de totale entropie dan?

De totale entropie is: $\Delta S_{\text{totaal}} = \Delta S_{\text{pan}} + \Delta S_{\text{lucht}}$. We schrijven dat uit als:

$$\Delta S_{\text{pan}} = \frac{\Delta H}{T_{\text{pan}}} = \frac{-1{,}18 \cdot 10^5\ \text{J}}{423\ \text{K}} = -278\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{lucht}} = -\frac{\Delta H}{T_{\text{lucht}}} = -\frac{-1{,}18 \cdot 10^5\ \text{J}}{293\ \text{K}} = +402\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Daaruit volgt dat $\boldsymbol{\Delta S_{\text{totaal}} > 0}$. Bij dit spontane proces stijgt de totale entropie.
Bij de warmte-uitwisseling tussen pan en lucht daalt T_{pan} en stijgt T_{lucht}. Maar T_{pan} blijft steeds groter dan T_{lucht} en bovenstaande redenering blijft dus geldig.

De Gibbs-energie

We leiden een grootheid af waarvan het teken bepaalt of een reactie spontaan verloopt.

$$\Delta S_{\text{totaal}} = \Delta S_{\text{syst.}} + \Delta S_{\text{omg.}}$$

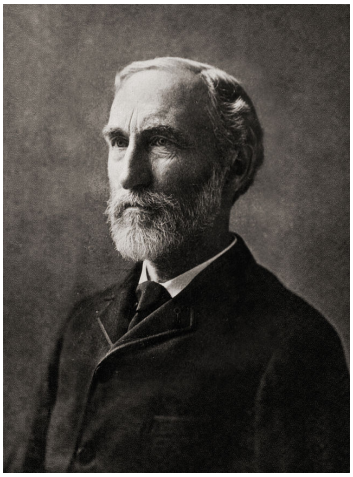
Als de temperatuur van de omgeving T is kunnen we schrijven:

$$\Delta S_{\text{totaal}} = \Delta S_{\text{syst.}} - \frac{\Delta H}{T}$$

Vermenigvuldig met $-T$ en herschik:

$$-T \times \Delta S_{\text{totaal}} = \Delta H - T \times \Delta S_{\text{sys}}$$

De term links van het gelijkteken noemen we de (verandering van) *Gibbs vrije energie*, kortweg *Gibbs-energie* (ΔG, want we werken altijd met de *verschillen* van G, H en S bij een reactie). De verandering in de Gibbs-energie van een reactie is:



Afbeelding 12-5 Josiah Williard Gibbs - Eminent en bescheiden geleerde.

$$\boldsymbol{\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S} \qquad (\Delta G \text{ en } \Delta H \text{ in J·mol}^{-1};\ \Delta S \text{ in J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1})$$

Het teken van ΔG voor een reactie ($\Delta_r G$) bepaalt of de reactie spontaan is:

$\Delta_r G < 0$: de reactie verloopt spontaan

$\Delta_r G > 0$: de reactie verloopt niet spontaan

$\Delta_r G = 0$: de reactie is in evenwicht

Tabel 12-1 Enthalpie, entropie en Gibbs-energie

ΔH	ΔS	ΔG	Voorbeeld
–	+	$\Delta G < 0$ bij elke T: de reactie is bij elke T spontaan.	$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
+	–	$\Delta G > 0$ bij elke T: De reactie is nooit spontaan (de omgekeerde altijd).	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
+	+	$\Delta G < 0$ bij hoge T: de reactie is alleen spontaan bij hoge T.	$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$
–	–	$\Delta G < 0$ bij lage T; de reactie is alleen spontaan bij lage T.	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

Het spontane verloop van een chemische reactie hangt af van de enthalpieverandering ΔH én de entropieverandering ΔS. In Tabel 12-1 staan de vier mogelijkheden die dat oplevert. Ook hier rekenen we alleen met standaardomstandigheden ($p°$ = 1 bar en T = 298 K): $\Delta G°$. De verschillen met ΔG-waarden bij andere druk en temperatuur zijn niet groot en het vergemakkelijkt het rekenen aanzienlijk.

Voorbeeld 88

Ga met een berekening na of de ontleding van MgO spontaan verloopt bij 25 °C.
De reactievergelijking is:

$$2MgO(s) \longrightarrow 2Mg(s) + O_2(g)$$

Van deze reactie berekenen we de Gibbs-energie bij standaardomstandigheden, $\Delta_r G°$:
De waarde van $\Delta_r H°$ en $\Delta_r S°$ berekenen we eerst afzonderlijk:

- $\Delta_r H° = 2 \times \Delta_f H°(Mg) + 1 \times \Delta_f H°(O_2) - 2 \times \Delta_f H°(MgO)$
  $\Delta_r H° = 2 \times 0\ J{\cdot}mol^{-1} + 1 \times 0\ J{\cdot}mol^{-1} - 2 \times (-6{,}02{\cdot}10^5\ J{\cdot}mol^{-1})$
  $\Delta_r H° = +1{,}204{\cdot}10^6\ J{\cdot}mol^{-1}$
- $\Delta_r S° = 2 \times S°(Mg) + 1 \times S°(O_2) - 2 \times S°(MgO)$
  $\Delta_r S° = 2 \times 33\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1} + 1 \times 205\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1} - 2 \times 26{,}8\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$
  $\Delta_r S° = 219\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$

De waarde van $\Delta_r G°$ wordt dan:

- $\Delta_r G° = \Delta_r H° - T{\cdot}\Delta_r S° = +1{,}20{\cdot}10^6\ J{\cdot}mol^{-1} - 298\ K \times 219\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$
  $\mathbf{\Delta_r G° = +1{,}14{\cdot}10^6\ J{\cdot}mol^{-1}}$

$\Delta_r G° > 0$, dus de reactie verloopt niet spontaan bij 25 °C. Dat komt overeen met de ervaring dat magnesium wel gemakkelijk verbrandt, maar dat magnesiumoxide bij 25 °C niet ontleedt in magnesium en zuurstof.

Voorbeeld 89

Ga na of de reactie van stikstof met waterstof tot ammoniak bij standaardomstandigheden spontaan verloopt. De reactievergelijking is:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Op dezelfde wijze als in het vorige voorbeeld berekenen we $\Delta_r G°$:

- $\Delta_r H° = 2 \times \Delta_f H°(NH_3) - 1 \times \Delta_f H°(N_2) - 3 \times \Delta_f H°(H_2)$
  $\Delta_r H° = 2 \times (-0{,}459{\cdot}10^5\ J{\cdot}mol^{-1}) - 1 \times 0 - 3 \times 0$
  $\Delta_r H° = -9{,}18{\cdot}10^4\ J{\cdot}mol^{-1}$
- $\Delta_r S° = 2 \times S°(NH_3) - 1 \times S°(N_2) - 3 \times S°(H_2)$
  $\Delta_r S° = 2 \times 193\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1} - 1 \times 191\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1} - 3 \times 131\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$
  $\Delta_r S° = -198\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$
- $\Delta_r G° = \Delta_r H° - T{\cdot}\Delta_r S°$
  $\mathbf{\Delta_r G° =} -9{,}18{\cdot}10^4\ J{\cdot}mol^{-1} - 298\ K \times (-198\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}) = \mathbf{-3{,}28{\cdot}10^4\ J{\cdot}mol^{-1}}$

De verandering van Gibbs-energie bij standaardomstandigheden is hier negatief. Dat betekent dat de reactie spontaan verloopt. Dat lijkt raar want je kunt dit reactiemengsel heel lang bewaren terwijl er niets lijkt te gebeuren. Maar als de Gibbs-energie negatief is, wil dat niet zeggen dat de reactie *snel* verloopt. De activeringsenergie voor deze reactie is vrij hoog en

dus verloopt hij heel traag, maar aan de evenwichtsconstante bij 25 °C (K = 6,8·10^5) is te zien dat het evenwicht ver naar rechts ligt.

Opgave 122

Bereken de verandering in de Gibbs-energie ($\Delta_r G°$) bij 25 °C voor de volgende reacties.

a. $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

b. $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$

c. $8Zn(s) + S_8(s) \longrightarrow 8ZnS(s)$

Van spontaan naar niet-spontaan

Bij de reactie in Voorbeeld 89 zie je dat het evenwicht bij lage T rechts ligt (K = groot) en bij hoge T links (K is klein); zie BiNaS tabel 51. Bij deze reactie zijn $\Delta_r H°$ en $\Delta_r S°$ negatief. Bij welke temperatuur zal de reactie spontaan niet naar rechts maar naar links verlopen?

We gaan uit van de vergelijking $\Delta_r G° = \Delta_r H° - T \cdot \Delta_r S°$ waarbij $\Delta_r G° < 0$. We vullen de waarden van $\Delta_r H°$ en $\Delta_r S°$ in. Invullen van gegevens levert op:

$$\Delta_r G° = -9{,}18 \cdot 10^4\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} - T \times (-198\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}) < 0$$

$$T \times (198\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}) < 9{,}18 \cdot 10^4\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

Dan volgt voor de gevraagde temperatuur:

$$T < \frac{9{,}18 \cdot 10^4\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{198\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}} \quad \text{dus: } T < 464\ \mathrm{K} = \mathbf{4{,}6 \cdot 10^2\ K}$$

Dat betekent dat bij een T lager dan 4,6·10^2 K de (netto!) reactie spontaan naar rechts verloopt en wel des te beter naarmate de temperatuur verder onder 464 K zakt. Boven 464 K zal de (netto) reactie spontaan naar links verlopen; des te meer bij hogere temperatuur.

In deze berekening hebben we $\Delta H°$ en $\Delta S°$ gebruikt bij een andere temperatuur dan 25 °C. Dat is strikt genomen onjuist, waardoor er een kleine afwijking in de uitkomst zit. Die afwijking is niet groot, want ΔH en ΔS veranderen weinig met de temperatuur. Maar om die reden ronden we de uitkomst wat meer af.

Opgave 123

Ongebluste kalk (CaO) kan men maken door calciumcarbonaat flink te verhitten, waarbij ook koolstofdioxide vrijkomt. De reactievergelijking is:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

a. *Beredeneer* kwalitatief welk teken de entropieverandering heeft.

b. *Beredeneer* of de twee drijfveren voor deze chemische reactie elkaar tegenwerken of niet.

c. *Bereken* de temperatuur (in °C) die minstens nodig is om dit proces goed te laten lopen.

Opgave 124

Een hoeveelheid kwik is precies op zijn kookpunt. We kunnen dat weergeven met de vergelijking van het evenwicht tussen vloeibaar en gasvormig kwik:

$$Hg(l) \rightleftharpoons Hg(g)$$

Gegeven is dat de standaard entropie van gasvormig kwik gelijk is aan 175 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Gebruik bij deze opgave tabel 59 en 63A van BiNaS.

a. Bereken de standaard entropie van de verdamping ('vap') van kwik $\Delta_{vap}S°$.

b. Bereken het kookpunt van kwik met behulp van (o.a.) de uitkomst van a.

c. Vergelijk je uitkomst met het kookpunt uit BiNaS. Geef een redelijke verklaring voor de verschillen.

Gibbs-energie en evenwichtsconstante

Voor een reactie in evenwicht geldt dus: $\Delta G° = 0$. Het verband tussen de evenwichtsconstante K en $\Delta G°$ van een evenwichtsreactie wordt gegeven door de vergelijking:

$$\Delta G° = -R \cdot T \cdot \ln K$$

R: gasconstante, 8,3145 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
T: temperatuur in K
K is K_p of K_c

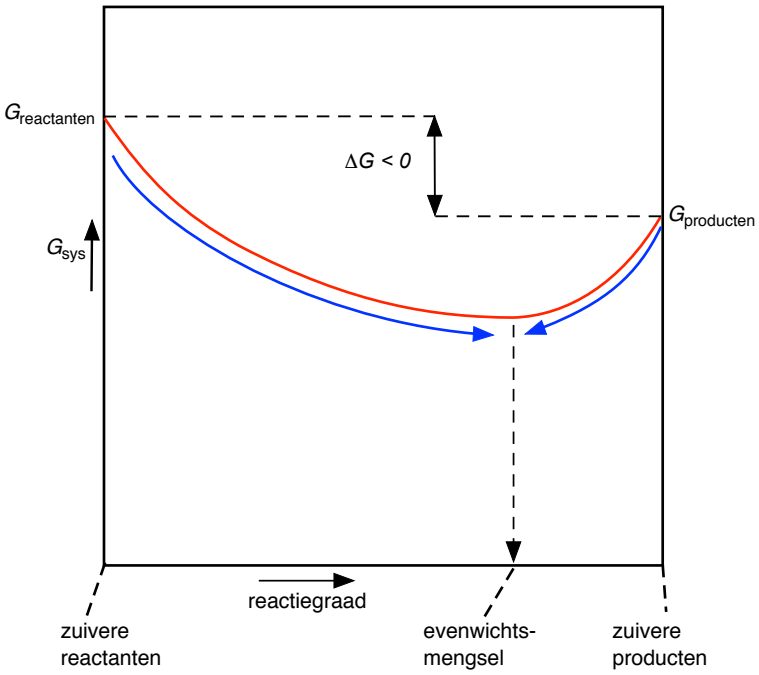
Het verband tussen $\Delta G°$ en K staat in Tabel 12-2 weergegeven.

Tabel 12-2 Evenwichtsconstante en standaard Gibbs-energie

K	$\Delta G°/(J \cdot mol^{-1})$	Opmerking
> 1	< 0	Bij evenwicht zijn er (veel) meer producten dan reactanten. Het evenwicht ligt rechts.
1	0	Het evenwichtsmengsel bevat ongeveer even grote hoeveelheden van producten én reactanten.
< 1	> 0	Bij evenwicht zijn er (veel) meer reactanten dan producten. Het evenwicht ligt links.

Als de Gibbs-energie van een reactiemengsel wordt uitgezet tegen de reactiegraad (de mate waarin de reactanten zijn omgezet in producten) krijgen we Afbeelding 12-6. Hierin geeft de rode lijn geeft de waarde van de Gibbs-energie aan tegen de reactiegraad. De blauwe pijlen geven de richting aan waarin de (netto) reactie spontaan is. Bij $\Delta G < 0$ (zoals hier het geval is) ontstaat er een evenwichtsmengsel met veel producten en weinig reactanten.

Het belang van bovenstaande vergelijking voor ΔG wordt duidelijk bij reacties die een heel grote of een heel kleine waarde van K hebben. Vaak kun je de waarde van K bepalen door de concentraties van stoffen te meten in een even-



Afbeelding 12-6 Gibbs-energie tegen reactiegraad

wichtsmengsel en de waarden ervan in te vullen in de evenwichtsvoorwaarde. Maar bij een heel grote of kleine waarde van *K* is dat onmogelijk, omdat de concentraties van sommige stoffen in het reactiemengsel dan te laag zijn om bepaald te kunnen worden. Bijvoorbeeld voor de reactie:

$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$ geldt bij 25 °C:

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]} = 4{,}2 \cdot 10^{-31}$$

Dat betekent dat [NO] bij evenwicht extreem klein is en moeilijk te meten.

De waarde van *K* kan dan wel berekend worden door $\Delta G°$ te berekenen. Die kan immers uit de waarden van $\Delta H°$ en $\Delta S°$ worden berekend, zoals in het volgende voorbeeld.

Voorbeeld 90

Bereken de waarde van de evenwichtsconstante voor de vorming van HCl uit H_2 en Cl_2 uit de waarde voor de standaard Gibbs-energie.

De reactievergelijking staat hierboven.
We hebben hier twee vergelijkingen nodig:

$$\left.\begin{aligned} \Delta G° &= \Delta H° - T \cdot \Delta S° \\ \Delta G° &= -R \cdot T \cdot \ln K \end{aligned}\right\} \quad \text{Deze combineren we tot: } \Delta H° - T \cdot \Delta S° = -R \cdot T \cdot \ln K$$

We berekenen eerst $\Delta G°$ met behulp van $\Delta H°$ en $\Delta S°$:

- $\Delta H° = 2 \times \Delta_f H°(HCl) - 1 \times \Delta_f H°(H_2) - 1 \times \Delta_f H°(Cl_2)$
  $\Delta H° = 2 \times (-0{,}923 \cdot 10^5\ J \cdot mol^{-1}) - 1 \times 0 - 1 \times 0$
  $\Delta H° = -1{,}85 \cdot 10^5\ J \cdot mol^{-1}$
- $\Delta S° = 2 \times S°(HCl) - 1 \times S°(H_2) - 1 \times S°(Cl_2)$
  $\Delta S° = 2 \times 187\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} - 1 \times 131\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} - 1 \times 223\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
  $\Delta S° = 20\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Dan vullen we de vergelijking in:

- $\Delta H° - T \cdot \Delta S° = -R \cdot T \cdot \ln K$
  $-1{,}83 \cdot 10^5 - 298 \times 20 = -8{,}3145 \times 298 \times \ln K$
  $\ln K = +76{,}9$ dus: $\boldsymbol{K = e^{+76{,}9} = 2{,}5 \cdot 10^{33}}$

Dit komt goed overeen met de waarde uit BiNaS ($2{,}4 \cdot 10^{33}$).

Voorbeeld 91

Bereken de grootte van de evenwichtsconstante (bij 298 K) voor de reactie:

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

De berekening gaat analoog aan het vorige voorbeeld.
We bereken $\Delta H°$ en $\Delta S°$ voor deze reactie:

- $\Delta_r H° = 2 \times \Delta_f H°(H_2) + 1 \times \Delta_f H°(O_2) - 2 \times \Delta H°(H_2O)$
  $\Delta_r H° = 2 \times 0\ J \cdot mol^{-1} + 1 \times 0\ J \cdot mol^{-1} - 2 \times (-2{,}86 \cdot 10^5\ J \cdot mol^{-1})$
  $\Delta_r H° = 5{,}72 \cdot 10^5\ J \cdot mol^{-1}$

- $\Delta_r S° = 2 \times S°(H_2) \quad + 1 \times S°(O_2) \quad - 2 \times S°(H_2O)$
  $\Delta_r S° = 2 \times 131\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \quad + 1 \times 205\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \quad - 2 \times 70\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
  $\Delta_r S° = 327\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- Dit vullen we in bij:
  $\Delta H° - T \cdot \Delta S° = - R \cdot T \cdot \ln K$
  $5{,}72 \cdot 10^5\ J \cdot mol^{-1} - 298\ K \times 327\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = - 8{,}3145\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K \times \ln K$
  $\ln K = - 191{,}5$
  $\boldsymbol{K} = e^{-191{,}5} = \mathbf{7 \cdot 10^{-84}}$

Deze extreem lage waarde van *K* geeft aan dat er bij kamertemperatuur geen water ontleedt. Dat komt overeen met onze dagelijkse ervaring.

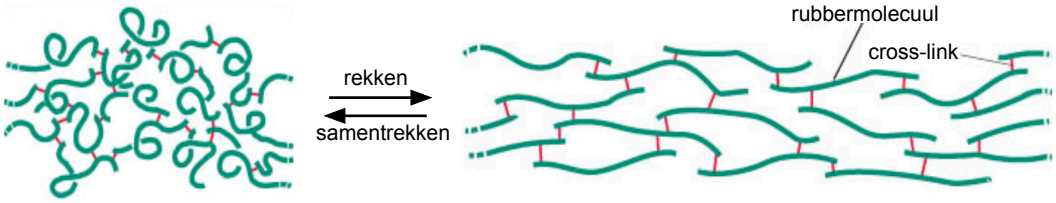
Voorbeeld 92

Thermodynamische verschijnselen zijn met een eenvoudig proefje te onderzoeken. Probeer het volgende:

- Neem een brede elastiek. Houd een stuk van ongeveer 1 cm vrij tussen je vingers en plaats het tegen je lippen (lippen zijn goede temperatuursensors).
- Rek het elastiek krachtig uit tot je niet verder kunt. Het elastiek tussen je vingers voelt warmer aan.
- Laat het elastiek weer op kamertemperatuur komen en laat het dan snel terugveren. Met je lippen voel je dat het elastiek koeler is geworden.

Hoe kun je deze verschijnselen verklaren met behulp van de thermodynamica in dit hoofdstuk? En wat gebeurt er op moleculaire schaal?

Rubber bestaat uit zeer grote moleculen (Afbeelding 12-7) die op sommige plaatsen onderling gekoppeld zijn ('cross-links'). In samengetrokken toestand kunnen deze moleculen vrij bewegen (rotaties van delen van het molecuul en vibraties van bindingen). Ze bezitten dus veel bewegingsenergie. Bij het uitrekken van het elastiek worden de moleculen sterk in de lengterichting van het elastiek georiënteerd. Daardoor hebben ze minder mogelijkheden voor rotaties en vibraties en de entropie neemt af ($\Delta S < 0$). De temperatuurstijging bij uitrekken komt door de omzetting van rotatie- en vibratie-energie in translatie-energie, die afgestaan wordt als warmte. (Ook worden er meer vanderwaalsbindingen tussen rubbermoleculen gevormd, waarbij een klein beetje warmte vrijkomt.) Daarom: $\Delta H < 0$.



Afbeelding 12-7 Links: moleculen in samengetrokken rubber. Rechts: in uitgerekt rubber.

Als je het uitgerekte elastiek snel laat terugveren trekken moleculen zich samen en gaan de moleculen meer roteren en vibreren, waarbij translatie-energie wordt omgezet in rotatie- en vibratie-energie. De temperatuur daalt dus. (Ook worden er vanderwaalsbindingen verbroken, waarvoor energie nodig is.)

We kunnen de entropieverandering ook afleiden uit het warmte-effect ($\Delta H < 0$) en de waarde van ΔG. Het uitrekken is een niet-spontaan proces dus $\Delta G > 0$. En omdat $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, moet de term $-T \cdot \Delta S$ positief zijn. Daaruit volgt: $\Delta S < 0$, wat ook overeenkomt met onze eerdere redenering.

Opgave 125

Bekijk de ammoniaksynthese bij een temperatuur van 500 K:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

a. Bereken de waarde van $\Delta G°$ voor de reactie naar rechts bij 500 K.

b. Schets het verloop van G tegen de reactiegraad (mate van omzetting van de reactanten) voor deze reactie bij 500 K.

Opgave 126

a. Geef de vergelijking voor de evenwichtsreactie van waterstof en broom tot waterstofbromide. Ga ervan uit dat alle stoffen in de gasfase zijn.

b. Geef de uitdrukking voor de evenwichtsconstante van deze reactie.

Extra gegeven: De absolute entropie van $Br_2(g)$ is gelijk[60] aan 245 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

c. Bereken de waarde van de evenwichtsconstante bij 25 °C.

d. Bij welke temperaturen is deze vorming van HBr een spontane reactie?

Opgave 127

We bekijken hier de reactie:

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

Bij 2000 K geldt: $K_p = 4{,}4$.

a. Bereken de waarde van $\Delta G°$ bij 2000 K.

b. Bereken bij welke temperaturen deze reactie spontaan verloopt.

c. Bereken de waarde van de evenwichtsconstante bij 100 °C.

[60] Bron: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=Br2&NoIon=on&Units=SI&cTG=on#Thermo-Gas

13 Elektrochemie

Vereiste voorkennis

- Je kunt een omschrijving geven van de termen: oxidator, reductor, redoxkoppel.
- Je kunt bij twee gegeven halfreacties de totaalreactie opstellen. Beide met behulp van BiNaS.

Om praktische redenen gebruiken we in dit hoofdstuk H^+ [lees: $H^+(aq)$] in plaats van H_3O^+.

Het opstellen van een halfreactie

Sommige halfreacties zijn eenvoudig, zoals de omzetting van Fe^{3+} in Fe^{2+} en de omzetting van AgCl(s) in Ag(s). Andere halfreacties bevatten ook deeltjes als $H^+(aq)$ of OH^- en H_2O. Die zoek je op in BiNaS tabel 48. Maar wat doe je als een halfreactie niet in BiNaS staat? We bespreken hoe je een halfreactie *zelf* kunt opstellen.
Het opstellen van een halfreactie begint met het *redoxkoppel*: de oxidator (of reductor) en het deeltje dat daaruit ontstaat, bijvoorbeeld Fe^{3+}/Fe^{2+}, BrO_3^-/Br^- of H_2O_2/H_2O.

De volgende aanpak werkt goed:

1. Noteer de deeltjes van het *redoxkoppel* met een pijl ertussen. Voeg hieraan toe:

milieu	voor de pijl	na pijl
zuur	H^+ (héél soms ook H_2O)	meestal H_2O; nooit OH^-
basisch	OH^- (héél soms ook H_2O)	meestal H_2O; nooit H^+
neutraal	H_2O (indien gegeven)	H^+ of OH^-

2. Maak de *atoombalans* kloppend voor alle atomen, eerst die in het redoxkoppel.
3. Maak de *ladingsbalans* kloppend door elektronen toe te voegen.

Voorbeeld 93

Leid de halfreactie af voor de omzetting van het BiO^+-ion tot vast Bi(s) in zuur milieu.

1. redoxkoppel: $BiO^+ \longrightarrow Bi(s)$
   H^+ en H_2O erbij: $BiO^+ + H^+ \longrightarrow Bi(s) + H_2O$
2. Atoombalans: links staat 1 H-atoom, rechts 2. Zet een 2 voor de H^+. Dan is de atoombalans voor H- en O-atomen kloppend:
   $BiO^+ + 2H^+ \longrightarrow Bi(s) + H_2O$
3. Ladingsbalans: links staan 3 positieve ladingen, rechts is neutraal. Zet links 3 elektronen: $BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \longrightarrow Bi(s) + H_2O$

Voorbeeld 94

Leid de halfreactie af voor de omzetting van het bromaat-ion (BrO_3^-) in bromide (Br^-) in neutraal milieu. De oplossing wordt basisch.

1. $BrO_3^- \longrightarrow Br^-$
   $BrO_3^- + H_2O \longrightarrow Br^- + OH^-$
2. Atoombalans: $BrO_3^- + H_2O \longrightarrow Br^- + OH^-$

Nodig: 3 H_2O voor de 3 O^{2-}-ionen die eraf moeten en dan 6 OH^- vormen:
$BrO_3^- + 3H_2O \longrightarrow Br^- + 6OH^-$

3. Ladingsbalans: links 1 minlading, rechts 7 minladingen. Zet links 6 e^- erbij:
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \longrightarrow Br^- + 6OH^-$

Opgave 128

a. In de nucleaire industrie wordt onder andere uranium opgewerkt. Daarbij treden diverse reacties op van uranium-bevattende deeltjes, zoals van UO_2^+ dat wordt omgezet in U^{4+} in zuur milieu. Leid de halfreactie af.

b. Wat wordt de halfreactie van de omzetting van thallium(III)oxide (Tl_2O_3) in Tl^+ in neutraal milieu, waarbij de oplossing basisch wordt?

c. In neutraal milieu wordt sulfiet (SO_3^{2-}) omgezet in thiosulfaat ($S_2O_3^{2-}$), waarbij een basische oplossing ontstaat. Leid de halfreactie af.

Elektrolytische en galvanische cellen

Bij elektrochemische cellen[61] maken we onderscheid tussen galvanische cellen en elektrolytische cellen.

De galvanische cel

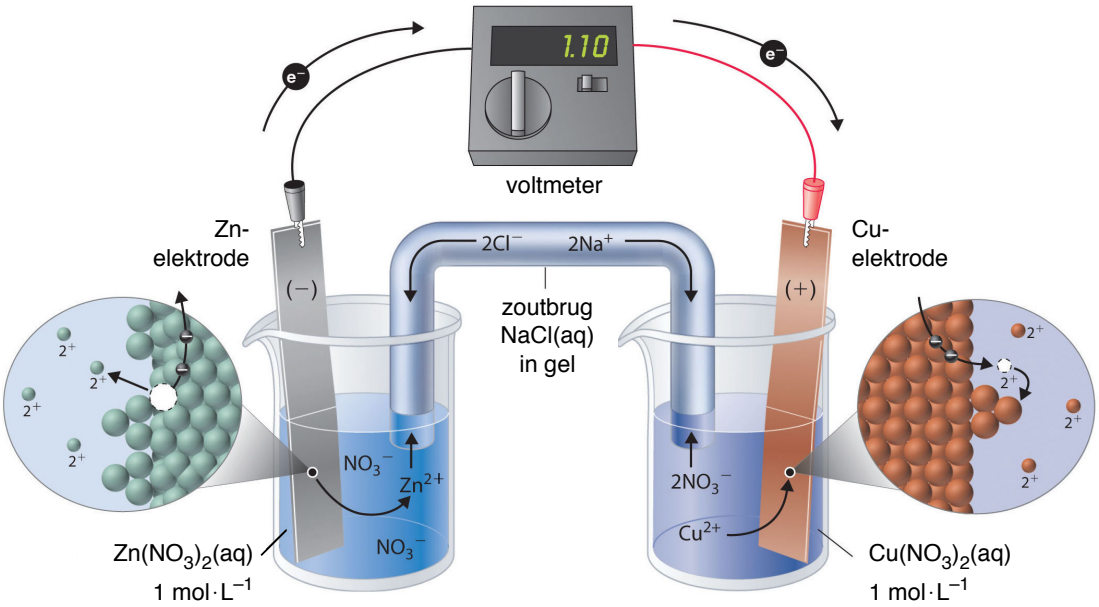
Een *galvanische cel* ('batterij') *levert* stroom. Dat gebeurt door het verloop van twee halfreacties die *spontaan* plaatsvinden aan twee elektroden. Chemische energie wordt omgezet in elektrische energie (en een beetje warmte).

Voorbeeld 95

Er hangt (Afbeelding 13-1) een plaatje zink in een oplossing van zinksulfaat (dit is de *halfcel* van zink) en een plaatje koper in een oplossing van kopersulfaat (*halfcel* van koper). De plaatjes worden verbonden door een stroomdraad met een voltmeter. In de twee oplossingen staat een *zoutbrug*, een glazen buis met een gel die veel ionen bevat, bijvoorbeeld van NaCl of KNO_3. De zoutbrug laat ionen door. Bij gesloten stroomkring meet de voltmeter een spanning en er loopt een stroom. Dit is een *galvanische cel*, of Daniell cel. Na een tijd is te zien dat zink in oplossing gaat en dat koper neerslaat op de Cu-elektrode (Afbeelding 13-2). De stroom wordt in eerste instantie veroorzaakt door twee halfreacties:

- Aan de Zn-elektrode is zink reductor en staat elektronen af (links in Afbeelding 13-1): $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
  Zink is de negatieve elektrode.
- Aan de Cu-elektrode is Cu^{2+} oxidator en neem elektronen op (rechts in Afbeelding 13-1): $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
  Koper is de positieve elektrode.

[61] Voor symbolen en afspraken in dit hoofdstuk zie Green Book blz. 71-75.



Afbeelding 13-1 Galvanische cel met Zn en Cu elektrode

Als we in de stroomgeleider een voltmeter aansluiten lezen we een spanning af van ca. 1,1 volt, afhankelijk van de concentraties van elektrolyten in de twee halfcellen.

Er zijn drie processen die een elektrische stroom in deze cel mogelijk maken. Deze zijn in Afbeelding 13-1 ook weergegeven:

- Er vinden *halfreacties* plaats aan het oppervlak van de twee elektroden.
- Er gaan *elektronen* door de draad die de twee elektroden verbindt.
- In de oplossingen (en door de zoutbrug) *verplaatsen ionen zich*: positieve van links naar rechts richting koper-elektrode en negatieve van rechts naar links, naar de zink-elektrode.

Afbeelding 13-2 Cu en Zn elektrode na enige tijd

De elektrolytische cel

We plaatsen - in de galvanische cel hiervoor - een spanningsbron met voldoende hoge spanning in de stroomdraad, de negatieve pool verbonden met de Zn-elektrode en de positieve met de Cu-elektrode. De halfreacties verlopen dan omgekeerd: koper lost op, zink slaat neer. Door de aanwezigheid van de spanningsbron gaan halfreacties die zonder hulp van buitenaf niet zouden plaatsvinden, toch verlopen. Dat is een *elektrolytische cel*. Hierin wordt elektrische energie omgezet in chemische energie (en een beetje warmte).
Nu is zink ook de negatieve elektrode, maar Zn^{2+} is de oxidator. Koper is de positieve elektrode en Cu(s) is de reductor.

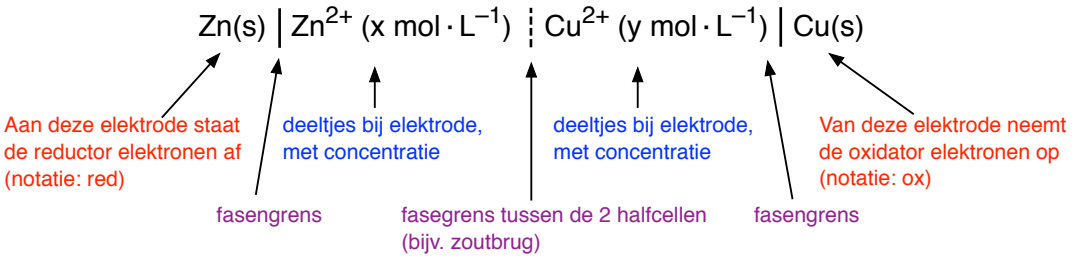
Als er geen stroom loopt spreekt men alleen van positieve en negatieve elektrode (pool). Als er wel een stroom loopt gebruikt men ook de termen *kathode* en *anode*:

- Negatieve pool: de oxidator neemt hieruit elektronen op (anode voor galvanische cel, kathode voor de elektrolytische cel).

- Positieve pool: de reductor staat hieraan elektronen af (kathode voor de galvanische cel en anode voor de elektrolytische cel).

Het celdiagram

In plaats van een elektrochemische cel helemaal te tekenen, gebruikt men vaak een verkorte weergave: het *celdiagram* (Afbeelding 13-3). Voor de galvanische cel met een Zn-elektrode in een Zn^{2+}-oplossing en een Cu-elektrode in een Cu^{2+}-oplossing:



Afbeelding 13-3 Het celdiagram (voor de galvanische cel met Zn/Zn^{2+} en Cu/Cu^{2+})

Het celdiagram bevat alle relevante informatie over de cel. Voor de elektroden geldt:

- Bij de elektrode links in het diagram ('red') staat de *reductor* elektronen af aan de elektrode. In de halfreactie staan e^- rechts van de pijl.
- Bij de rechter elektrode ('ox') neemt de *oxidator* elektronen op uit de elektrode. In de halfreactie staan e^- links van de pijl.

Opgave 129

a. Teken de *elektrolytische* cel met koper en zink volledig; geef de elektronenstroom aan en de beweging van ionen.

b. Geef de twee halfreacties die er verlopen in deze elektrolytische cel.

c. Noteer welke elektrode de kathode en welke de anode is.

d. Noteer het celdiagram van deze cel.

Elektrodepotentiaal en celpotentiaal

In deze paragraaf gaan we dieper in op de potentiaal van een elektrode. We bespreken hoe je die berekent; daarna hoe je de celpotentiaal berekent.

De elektrodepotentiaal

Als we een koperen staaf in een oplossing van Cu^{2+}-ionen plaatsen, zullen Cu-atomen aan het oppervlak van de staaf elektronen afstaan aan de staaf en als Cu^{2+} in oplossing gaan (Afbeelding 13-4, links). De omgekeerde reactie gebeurt ook. Je kunt dat weergeven in de evenwichtsreactie:

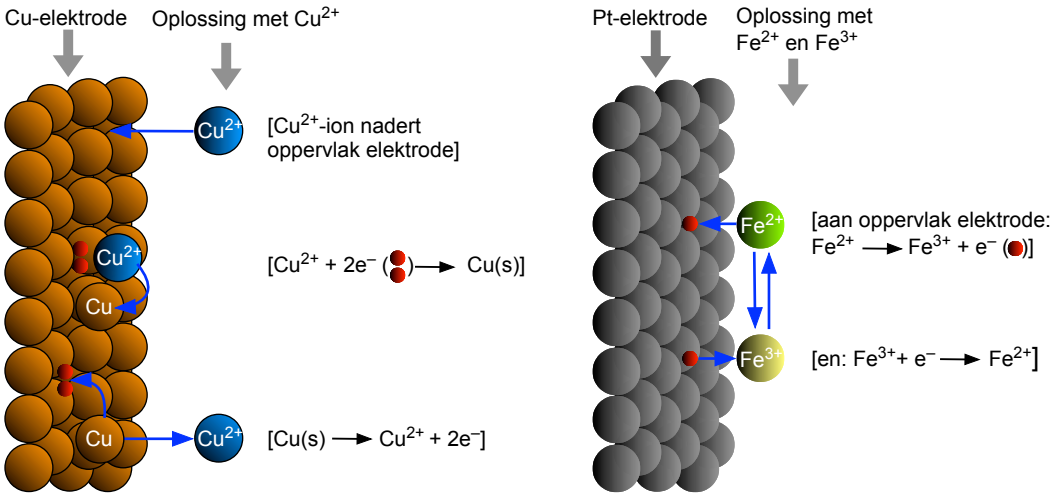
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

Als de $[Cu^{2+}]$ in de oplossing kleiner wordt, zal dit evenwicht naar links verschuiven. Er komt meer Cu^{2+} in oplossing en er worden elektronen aan de staaf afgestaan. De staaf krijg daardoor een meer negatieve lading. Hierdoor versnelt de reactie naar rechts. Na enige tijd is er evenwicht. De potentiaal verandert niet meer en heet de *evenwichtspotentiaal* of *elektrode-*

potentiaal (*U*, soms gebruikt men een *E*). Omgekeerd, als de $[Cu^{2+}]$ groot is zal het evenwicht naar rechts schuiven. Daarbij worden elektronen uit de staaf opgenomen door Cu^{2+} en de staaf zal een meer positieve lading krijgen. Ook hier wordt een evenwichtspotentiaal bereikt die afhangt van de concentratie in de oplossing.
Doe je hetzelfde met een staafje zink, dan treden vergelijkbare verschijnselen op, weergegeven in de reactievergelijking:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$$

Maar zink is veel onedeler dan koper. Daardoor ligt het evenwicht bij elke concentratie $[Zn^{2+}]$ meer naar links en zal de lading van de Zn-staaf negatiever zijn dan die van de Cu-staaf.



Afbeelding 13-4 Halfreacties aan het elektrode-oppervlak.
Links: Cu^{2+} aan Cu-elektrode. Rechts: Fe^{3+}/Fe^{2+} aan Pt-elektrode

Een vergelijkbaar verschijnsel treedt er op als je een *inerte elektrode* gebruikt, van platina (Pt) of koolstof (C). Deze reageren zelf niet mee, maar kunnen wel elektronen opnemen van of afstaan aan ionen in de oplossing. Bijvoorbeeld een oplossing die Fe^{2+} en Fe^{3+} bevat en een Pt-elektrode (Afbeelding 13-4, rechts):

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$$

Als er meer Fe^{3+} in oplossing wordt gebracht, zal het evenwicht naar rechts verschuiven. Er worden elektronen uit het platina opgenomen en de elektrode krijgt een meer positieve lading. Voor een hogere $[Fe^{2+}]$ geldt het omgekeerde.

Uit experimenten blijkt de potentiaal van een elektrode in een oplossing met ionen van de volgende zaken af te hangen:

- de *soort* deeltjes die aan het oppervlak reageren
- de *concentratie* van de deeltjes in oplossing
- de *temperatuur*

In de volgende paragraaf bespreken we de elektrodepotentiaal kwantitatief.

De vergelijking van Nernst

Als we de concentratie van de deeltjes in de oplossing weten, kunnen we de elektrodepotentiaal (*U*) ook berekenen. Aan het oppervlak van een elektrode vindt de (algemene) halfreactie plaats:

$$aA + bB + ze^- \rightleftharpoons cC + dD$$ (A, B, C en D zijn formules van deeltjes)

De potentiaal van deze elektrode ten opzichte van de oplossing waar hij instaat wordt gegeven door de *vergelijking van Nernst* (Afbeelding 13-5):

$$U = U° + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d}$$

Hierin is:

- $U°$: de *standaard elektrodepotentiaal* voor de gegeven halfreactie ten opzichte van de standaard waterstofelektrode (zie verderop); alle concentraties 1,000 mol·L^{-1}, $p°$ = 1 bar)[62] en T = 298 K
- R: gasconstante (8,3145 J·mol^{-1}·K^{-1})
- T: absolute temperatuur (K)
- z: aantal elektronen in de halfreactie[63]
- F: constante van Faraday (96485,3 C·mol^{-1}); de lading per mol elektronen
- ln: de natuurlijke logaritme (ln x = 2,303 log x)
- [..]: concentratie van deeltjes: deeltjes die aan de kant van de elektronen staan komen boven de breukstreep (en omgekeerd). Dit geldt alleen voor homogeen opgeloste deeltjessoorten. Vaste stoffen, zuivere stoffen en oplosmiddelen beinvloeden de concentratie van homogeen opgeloste deeltjes niet. Van die stoffen wordt de concentratie niet in de breuk opgenomen. Van gassen wordt de partiële druk weergegeven ($p/p°$), bijv. $p(H_2)$.

Afbeelding 13-5 Walther Nernst

In de regel werken we bij een temperatuur van 25 °C, dus 298 K. Als we alle constanten invullen en overgaan op de logaritme met grondgetal 10, dan krijgen we:

$$\boldsymbol{U = U° + \frac{0,0592}{z} \log \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d}}$$

Voorbeeld 96

Een koper-elektrode staat in een oplossing van $CuSO_4$ van 0,12 mol·L^{-1}. Bereken de potentiaal van deze elektrode.

De halfreactie is:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

De elektrodepotentiaal is gelijk aan:

$$\boldsymbol{U} = U° + \frac{0,0592}{2} \log [Cu^{2+}] = +0,34 + \frac{0,0592}{2} \log 0,12 = \mathbf{0,31\ V}$$

Op gelijke wijze kan van elke metalen elektrode in een oplossing van een ion van dat metaal de elektrodepotentiaal berekend worden.

---

62 BiNaS geeft waarden voor $U°$ bij $p°$ = 1 atm = 1,01325 bar. Die verschillen niet significant van die bij 1 bar.

63 Veel schoolboeken gebruiken hier een n. Om verwarring met de chemische hoeveelheid te voorkomen gebruiken we een z. (Green Book, blz. 71 en 74).

Voorbeeld 97

We hebben een Pt-elektrode in een oplossing van Fe^{2+} en Fe^{3+}. De concentraties zijn resp. 0,19 mol·L^{-1} en 0,015 mol·L^{-1}. De halfreactie voor dit redoxkoppel is:

$$Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + e^-$$

De reactie vindt plaats aan het *elektrodeoppervlak* omdat daar elektronen opgenomen of afgestaan kunnen worden. De potentiaal van deze elektrode zal dan ook afhangen van de concentratie van beide deeltjes in deze halfreactie:

$$\boldsymbol{U} = U° + \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = +0{,}77 + \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{0{,}015}{0{,}19} = 0{,}7047\ \text{V} = \mathbf{0{,}70\ V}$$

Voorbeeld 98

Op vergelijkbare wijze kan de elektrodepotentiaal berekend worden van een Pt-elektrode die in een oplossing staat met:

$[MnO_4^-]$ = 0,17 mol·L^{-1}

$[Mn^{2+}]$ = 0,013 mol·L^{-1}

pH = 1,00 dus $[H^+]$ = 0,10 mol·L^{-1}

De halfreactie aan het oppervlak van deze elektrode:

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$$

We berekenen de elektrodepotentiaal als volgt:

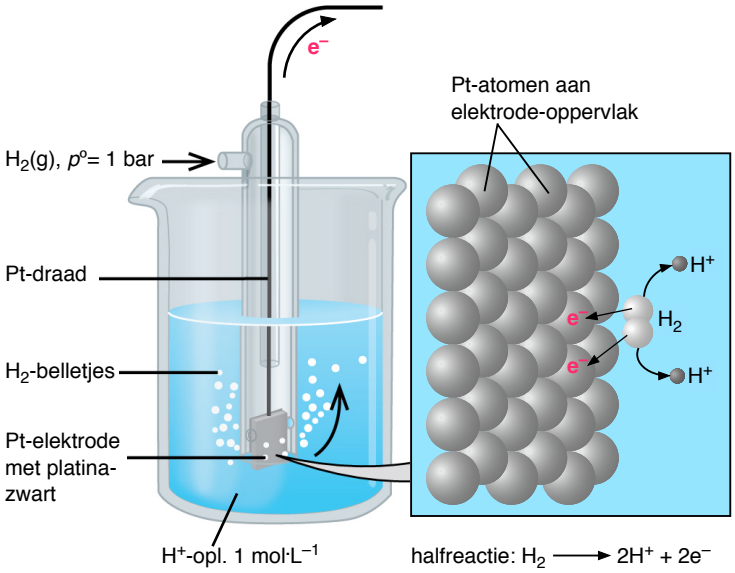
$$U = U° + \frac{0{,}0592}{5}\log\frac{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$\boldsymbol{U} = +1{,}52 + \frac{0{,}0592}{5}\log\frac{0{,}17\cdot(0{,}10)^8}{0{,}013} = 1{,}438\ \text{V} = \mathbf{1{,}44\ V}$$

De standaard waterstofelektrode

De potentiaal van een elektrode is altijd ten opzichte van de oplossing waar hij in staat. Maar hoe weet je de potentiaal van die oplossing dan? Die kun je alleen weten als je in die oplossing een andere elektrode plaatst en die verbindt met de elektrode, waarvan je de potentiaal wilt meten. Probleem alleen is dat die extra elektrode ook weer zijn eigen potentiaal ten opzichte van de oplossing heeft. Die kan variabel zijn, waardoor je nog steeds niet zeker bent van de elektrodepotentiaal die je wilt meten.

Dit probleem wordt opgelost door de elektrode te verbinden met een andere elektrode die met zekerheid een constante potentiaal heeft ten opzichte van de oplossing: een *referentie-elektrode*. In laboratoria worden verschillende referentie-elektroden gebruikt. Wij bespreken hier alleen de elektrode die als universele referentie wordt gebruikt, de *standaard waterstofelektrode* (SHE = Standard Hydrogen Electrode; Afbeelding 13-6). Deze bestaat uit een buis met een Pt-elektrode,



Afbeelding 13-6 Standaard waterstofelektrode

bedekt met fijn verdeeld platina ('platinazwart', om het oppervlak te vergroten). De buis bevat zoutzuur met een concentratie van 1,000 mol·L^{-1}. Langs de Pt-elektrode stroomt H_2-gas onder standaarddruk ($p^o = 10^5$ Pa = 1 bar). Het oppervlak van de elektrode raakt verzadigd met H_2-gas en gedraagt zich feitelijk als een H_2-elektrode. Aan het oppervlak stelt zich het volgende evenwicht in:

$$H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$$

Het potentiaalverschil tussen oplossing en de SHE is *per definitie* gelijk aan 0,000 V bij elke temperatuur.
In het celdiagram wordt de SHE (uitsluitend) als linker-elektrode weergegeven (bijvoorbeeld): Pt | H_2 ($p = p^o$) | H^+ (1,000 mol·L^{-1}) ⋮ Cu^{2+} (0,1 mol·L^{-1}) | Cu(s)

Om redoxkoppels onderling te kunnen vergelijken gaat men uit van een elektrochemische cel met twee halfcellen:

- de standaard waterstofelektrode; H_2 (reductor) wordt omgezet in H^+(aq) , waarbij elektronen worden afgestaan aan de elektrode[64].
- een halfcel met óf een metalen elektrode met de oplossing van het metaalion, óf een inerte elektrode met een oplossing van het redoxkoppel. Hier neemt de oxidator elektronen op uit de elektrode.
- alle concentraties 1 mol·L^{-1}, gassen bij standaarddruk ($p°$ = 1 bar), en T = 298 K

De potentiaal die de elektrode dan heeft ten opzichte van de SHE is de *standaard elektrodepotentiaal*. Die staat in tabellenboeken.

Deze standaard waterstofelektrode zelf wordt in de praktijk niet gebruikt, want ze is lastig te maken en te hanteren. Het is wel de *theoretische* referentie. In plaats van de SHE gebruikt men andere referentie-elektroden die wel gemakkelijk in het gebruik zijn. Deze worden hier niet besproken.

De celpotentiaal

Een elektrochemische cel heeft twee elektroden[65]. Aan één elektrode (links in het celdiagram) reageert de reductor. De elektrodepotentiaal ervan is U_{red}. Aan de andere elektrode (rechts in celdiagram) reageert de oxidator; de elektrodepotentiaal is U_{ox}.
De *celpotentiaal* is gedefinieerd[66] als het verschil tussen de twee elektrodepotentialen:

$$\boldsymbol{U_{cel} = U_{ox} - U_{red} = (U_{kathode} - U_{anode})}$$

Voorbeeld 99

We hebben een Daniell cel met [Cu^{2+}] = 0,018 mol·L^{-1} en [Zn^{2+}] = 0,16 mol·L^{-1}.

a. Noteer de halfreacties en het celdiagram van deze elektrochemische cel.

b. Bereken de celpotentiaal.

a. De twee halfreacties die verlopen zijn:

---

[64] Green Book blz. 74

[65] Cellen met meer dan twee elektroden laten we hier buiten beschouwing.

[66] Green Book blz. 71

ox : $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ Dit is de positieve pool

red: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ Dit is de negatieve pool

Het celdiagram: $Zn(s) \mid Zn^{2+}$ (0,16 mol·L^{-1}) ⁝ Cu^{2+} (0,018 mol·L^{-1}) | Cu(s)

b. De elektrodepotentialen zijn U_{ox} voor die van koper en U_{red} voor die van zink:

$$U_{ox} = U° + \frac{0{,}0592}{2}\log[Cu^{2+}] = +0{,}34 + \frac{0{,}0592}{2}\log(0{,}018) = 0{,}2884\ V = 0{,}29\ V$$

$$U_{red} = U° + \frac{0{,}0592}{2}\log[Zn^{2+}] = -0{,}76 + \frac{0{,}0592}{2}\log(0{,}16) = -0{,}7835\ V = -0{,}78\ V$$

De celpotentiaal is dan gelijk aan:

$\boldsymbol{U_{cel}}$ **=** $U_{ox} - U_{red}$ = 0,29 V – (– 0,78 V) = **1,07 V**

Opgave 130

Noteer bij de volgende drie onderdelen telkens:

- de halfreactie die plaatsvindt aan de elektrode (met elektronen links van de pijl).
- de berekening van de elektrodepotentiaal (ten opzichte van de standaard waterstof-elektrode).

a. Een cadmiumdraad in een 0,010 mol·L^{-1} Cd^{2+}-oplossing.

b. Een Pt-plaatje in een oplossing van Sn^{2+} (0,050 mol·L^{-1}) en Sn^{4+} (0,085 mol·L^{-1}).

c Een Pt-plaatje in een oplossing van ClO_3^- (0,100 mol·L^{-1}), Cl^- (0,050 mol·L^{-1}) met pH 1,0.

Opgave 131

We hebben een elektrochemische cel met een zilveren elektrode in een oplossing van 0,15 mol·L^{-1} Ag^+ en een Pt-elektrode met een oplossing van Sn^{2+} (0,35 mol·L^{-1}) en Sn^{4+} (0,098 mol·L^{-1}). De elektroden zijn verbonden door een stroomgeleider.

a. Noteer de halfreacties aan beide elektroden.

b. Teken het celdiagram.

c. Bereken de celpotentiaal.

Celpotentiaal en evenwichtsconstante

Met behulp van de vergelijking van Nernst is het mogelijk om de grootte van de evenwichtsconstante van een redoxevenwicht te berekenen. We denken ons daarbij een galvanische cel in met twee halfcellen waarin de halfreacties verlopen. Als de redoxreactie in evenwicht is verlopen er (netto) geen reacties meer en de celpotentiaal is gelijk aan 0.

Voorbeeld 100

Als je Ce^{4+} laat reageren met Sn^{2+} verloopt de reactie snel en volledig:

$$2Ce^{4+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + Sn^{4+}$$

De evenwichtsconstante is:

$$K = \frac{[Ce^{3+}]^2 \cdot [Sn^{4+}]}{[Ce^{4+}]^2 \cdot [Sn^{2+}]}$$

Hierbij vinden de volgende halfreacties plaats:

$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ met $U_{ox}° = 1{,}72$ V

$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$ met $U_{red}° = 0{,}15$ V

We laten de twee halfreacties verlopen in een galvanische cel met Pt-elektroden, tot de reactie in evenwicht is en de celpotentiaal dus gelijk is aan 0 V:

$U_{cel} = U_{ox} - U_{red} = 0$ V

$$U_{ox} = 1{,}72 + \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$U_{red} = 0{,}15 + \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

Dan volgt:

$$U_{cel} = 1{,}72 + \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} - 0{,}15 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 0$$

Maak de breuken voor het log-teken gelijk:

$$\frac{0{,}0592}{2}\left(\log\frac{[Ce^{4+}]^2}{[Ce^{3+}]^2} - \log\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}\right) = +0{,}15 - 1{,}72 = -1{,}57 \text{ V}$$

$$\frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[Ce^{4+}]^2 \cdot [Sn^{2+}]}{[Ce^{3+}]^2 \cdot [Sn^{4+}]} = -1{,}57 \text{ V}$$

We kunnen nu de waarde van *K* berekenen:

$$\frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{K} = -1{,}57 \text{ V} \quad \text{en dus: } \frac{0{,}0592}{2}\log K = 1{,}57 \text{ V}$$

$$\log K = 53{,}04 \quad \text{en}: \boldsymbol{K = 1{,}1 \cdot 10^{53}}$$

Dit evenwicht ligt zeer ver naar rechts, wat klopt met de waarneming dat de reactie afloopt naar rechts.

De grootte van *K* zegt alleen iets over de *ligging* van een evenwicht en niets over de *snelheid* waarmee dat evenwicht wordt bereikt. Dat blijkt uit het volgende voorbeeld.

Voorbeeld 101

Een oplossing van Ce^{4+} wordt graag gebruikt om redoxtitraties uit te voeren, want Ce^{4+} reageert snel en volledig met veel reductoren. Tegelijk is een oplossing van Ce^{4+} jaren te bewaren zonder dat de concentratie verandert, omdat de reactie met water extreem traag verloopt. Hoe zit het dan met de evenwichtsconstante van de reactie met water?
De reactievergelijking is:

$4Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Ce^{3+} + O_2 + 4H^+$

Met de volgende halfreacties (zie BiNaS):

$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $U° = 1{,}23$ V

$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ $U° = 1{,}72$ V

Op dezelfde wijze als in het vorige voorbeeld kunnen we hieruit de grootte van de evenwichtsconstante afleiden:

$$K = \frac{[Ce^{3+}]^4 \cdot p(O_2) \cdot [H^+]^4}{[Ce^{4+}]^4} = 1{,}3 \cdot 10^{33}$$

Het evenwicht loopt dus af naar rechts, maar blijkbaar verloopt de reactie extreem traag,

want de concentratie Ce^{4+} blijft jarenlang dezelfde.

Opgave 132

Men brengt Fe^{3+}- en I^--ionen in oplossing. Er slaat I_2(s) neer.

a. Geef de vergelijking van de reactie die plaatsvindt.

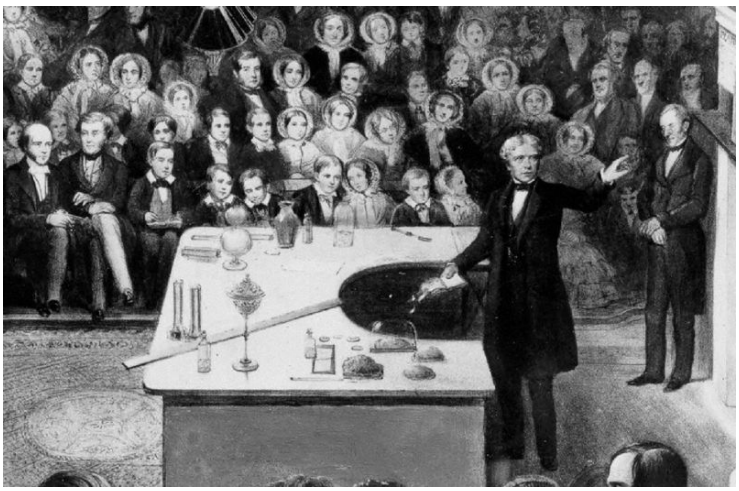
b. Bereken de evenwichtsconstante van deze reactie met behulp van elektrodepotentialen.

c. Leg uit of je uitkomst in overeenstemming is met de vuistregel voor het verloop van redoxreacties.

De elektrolysewet van Faraday

Faraday (zie Afbeelding 13-7) heeft de stofomzetting bij elektrolyse bestudeerd en geformuleerd in een wet. Deze leiden we hier af. Ga uit van een metaalion (B^{z+}) dat aan een elektrode wordt omgezet in het vaste metaal B(s):

$$B^{z+} + z\,e^- \longrightarrow B(s)$$



Afbeelding 13-7 Michael Faraday geeft een lezing (Kerstmis 1856)

De elektrolyse vindt plaats gedurende *t* seconden met een stroomsterkte van *I* Ampère. Daarbij slaat er een massa neer van *m*(B) gram. Een lading van *Q* Coulomb wordt overgedragen:

$$Q = I \cdot t$$

Hiervoor moet aan het elektrodeoppervlak een bijbehorende chemische hoeveelheid elektronen worden overgedragen:

$$n(\mathrm{e}^-) = \frac{I \cdot t}{F}$$

De chemische hoeveelheid van B is gelijk aan:

$$n(\mathrm{B}) = \frac{n(\mathrm{e}^-)}{z} = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{1}{z}$$

Dan voklgt voor de massa van het neergeslagen metaal:

$$\boldsymbol{m(\mathrm{B}) = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{M(\mathrm{B})}{z}}$$

Hierin is:

m(B):	massa van neergeslagen metaal B (g)
I:	stroomsterkte (A)
t:	tijd (seconde)
F:	constante van Faraday (96485,3 $C \cdot mol^{-1}$)
M(B):	molaire massa van metaal B ($g \cdot mol^{-1}$)
z:	aantal elektronen (per metaalatoom) in de halfreactie

Voorbeeld 102

Geert heeft 1,50 L van een Cu^{2+}-oplossing van 0,13 mol·L^{-1}. Hij wil door middel van elektrolyse minstens 99 % van het koper neerslaan en zo terugwinnen. De stroomsterkte die hij gebruikt is 300 mA.

Bereken de benodigde tijd in uur.

- De chemische hoeveelheid koper die neergeslagen moet worden is gelijk aan:
  $n(\text{Cu}) = \eta \times V_{\text{opl.}} \times c(\text{Cu}^{2+}) = 0{,}99 \times 1{,}50\ \text{L} \times 0{,}13\ \text{mol·L}^{-1} = 0{,}19697\ \text{mol}$
- Deze hoeveelheid is gelijk aan:
  $$n(\text{Cu}) = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$
  Invullen van gegevens levert op:
  $$0{,}19697\ \text{mol} = \frac{0{,}300\ \text{A} \cdot t}{2 \cdot 96485{,}3\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$
- Hieruit volgt: $t = 1{,}267 \cdot 10^5$ s = 35,19 uur. Omdat het rendement *minstens* 99 % is ronden we naar boven af: ***t* = 36 uur**

Opgave 133

Bij een elektrolyseproef wordt gedurende vier minuten een constante stroomsterkte van 400 mA gebruikt. Op de negatieve elektrode slaat zink neer.

Bereken de massa van het neergeslagen zink in mg.

Opgave 134

Men wil uit 150 L 0,100 mol·L^{-1} Ag^{+}-oplossing alle zilver neerslaan met behulp van elektrolyse. Er worden een groot aantal elektrodes gebruikt en men wil de elektrolyse binnen het uur klaar hebben.

Bereken de benodigde stroomsterkte in ampère.

14 Duurzaamheid en Industriële Chemie

Vereiste voorkennis

- Je kent de belangrijkste principes van groene chemie.
- Je kunt het effect van een katalysator beschrijven op een reactie.
- Je kent een aantal belangrijke begrippen uit de industriële chemie: batch- en continue productie; fijnchemie en bulkchemie, etc.

Duurzaamheid

Bij een duurzame productie gebruikt men een aantal begrippen om de effectiviteit van de omzettingsproscessen te kwantificeren. Dat zijn:

- conversie en rendement van een reactie
- de atoomeconomie
- de E-factor

Conversie en rendement van een reactie

Maar weinig chemische reacties geven 100 % opbrengst van het gewenste product. Vaak blijft een deel van de uitgangsstoffen in het reactiemengsel achter. Daarnaast treden er soms nevenreacties op die tot andere reactieproducten leiden, bijproducten.
Om die redenen bestaat een reactiemengsel na verloop van tijd vrijwel altijd uit een mengsel van product, een restant reagentia en bijproducten, Een van de wensen van een ontwerper van een productieproces is om de effectiviteit van een reactie te verhogen, dat wil zeggen zoveel mogelijk product te maken uit de reagentia. Bijvoorbeeld de reactie:

$A + B \longrightarrow 2P$ Nevenreactie $A + B \longrightarrow X$

P is het product en X een (ongewenst) bijproduct; reactant B is in ondermaat aanwezig. De *conversie* of *reactiegraad*[67] α is de fractie van de reactant (in ondermaat) die is omgezet:

$$\boldsymbol{\alpha = \frac{n(\mathrm{B})_{\mathrm{gereag.}}}{n(\mathrm{B})_0} = 1 - \frac{n(\mathrm{B})}{n(\mathrm{B})_0}}$$

$n(\mathrm{B})_{\mathrm{gereag.}}$: hoeveelheid B die gereageerd heeft
$n(\mathrm{B})_0$: hoeveelheid B in begin aanwezig
$n(\mathrm{B})$: hoeveelheid B aanwezig

Als er nevenreacties optreden reageert een deel van de reactant tot iets anders dan het gewenste product. Daarom is het beter om het *rendement* (η) te gebruiken, het quotiënt van hoeveelheid reactant dat wordt omgezet in gewenst product en de hoeveelheid reactant die oorspronkelijk aanwezig was:

$$\boldsymbol{\eta = \frac{n(\mathrm{B})_{\rightarrow \mathrm{P}}}{n(\mathrm{B})_0} \left(= \frac{n(\mathrm{P})_{\mathrm{gevormd}}}{n(\mathrm{P})_{\mathrm{max.}}} \right)}$$

$n(\mathrm{B})_{\rightarrow \mathrm{P}}$: hoeveelheid B omgezet in product P
$n(\mathrm{P})_{\mathrm{gevormd}}$: hoeveelheid P feitelijk ontstaan
$n(\mathrm{P})_{\mathrm{max.}}$: hoeveelheid P die ontstaat bij volledige omzetting en zonder nevenreacties

[67] Green Book blz. 48

Voorbeeld 103

De reactie: A + B ⟶ 2P en (ongewenste) nevenreactie: A + B ⟶ X
Uit 120 mol A en 100 mol B ontstaat 160 mol P en 10 mol X. Er blijft dan 30 mol A en 10 mol B over.
De conversie α is gelijk aan:

$$\alpha = \frac{n(\mathrm{B})_{\mathrm{gereag.}}}{n(\mathrm{B})_0} = \frac{100\ \mathrm{mol} - 10\ \mathrm{mol}}{100\ \mathrm{mol}} = \mathbf{0{,}90 = 90}\ \%$$

Het rendement is gelijk aan:

$$\eta = \frac{n(\mathrm{B})_{\rightarrow \mathrm{P}}}{n(\mathrm{B})_0} = \frac{80\ \mathrm{mol}}{100\ \mathrm{mol}} = \mathbf{0{,}80 = 80}\ \% \qquad \text{Ook:}$$

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{n(\mathrm{P})_{\mathrm{gevormd}}}{n(\mathrm{P})_{\mathrm{max.}}} = \frac{160\ \mathrm{mol}}{200\ \mathrm{mol}} = \mathbf{0{,}80 = 80}\ \%$$

Opgave 135

We voegen 25,0 gram methanol en 25,0 gram azijnzuur bijeen, voegen wat zwavelzuur toe en laten het mengsel een flinke tijd koken. Er ontstaat methylacetaat (= methylethanoaat) en water:

$CH_3OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH_3 + H_2O$

Daarna wordt het mengsel afgekoeld en de zuivere ester wordt uit het mengsel afgescheiden. De massa ervan bedraagt 28,7 g.

Bereken het rendement η van deze omzetting in %.

De atoomeconomie

De atoomeconomie hangt samen met een van de principes voor groene chemie: *ontwerp atoomefficiënte syntheses*. De atoomeconomie beschrijft welk percentage van de massa van de reactanten wordt omgezet in het gewenste product, ofwel de massa van het ontstane (gewenste) product gedeeld door de totale massa van alle reactanten:

$$\mathrm{AE} = \frac{m_{\mathrm{product}}}{m_{\mathrm{reactanten}}} \cdot 100\ \%$$

Nu is het omslachtig en tijdrovend om de massa's van alle deelnemende stoffen exact te berekenen, zeker als het rendement lager is dan 100 %. Daarom gebruiken we een gemakkelijke vergelijking (voor de afleiding zie Bijlage 9 - De atoomeconomie en de E-factor):

$$\mathbf{AE} = \frac{\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{P}}}{\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{A}} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{B}} + \cdots} \cdot \mathbf{100}\ \%$$

Hierin is:
- η: rendement van de reactie (als fractie genoteerd)
- p: coëfficiënt in de reactievergelijking van product P
- M_P: de molaire massa van product P
- a: coëfficiënt van reactant A in de reactievergelijking, etc.
- M_A: molaire massa van reactant A, etc.

De atoomeconomie ligt altijd tussen de 0 en 100 % en moet voor een duurzaam proces zo hoog mogelijk zijn.

De E-factor

De E-factor hangt samen met het eerste principe van de groene chemie: *voorkom afval in plaats van het op te werken*. De E-factor is een maat voor de hoeveelheid afval waarmee de vorming van een product gepaard gaat. Alles dat (naast het product) na de reactie overblijft is afval.
De vergelijking voor de E-factor is is:

$$\mathrm{E-factor} = \frac{m_{\mathrm{afval}}}{m_{\mathrm{product}}}$$

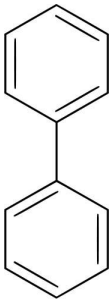
Uitgaande van deze vergelijking is de berekening omslachtig, omdat ook hier de massa's van het product en alle afvalstoffen afzonderlijk moeten worden berekend vanuit de reactie-vergelijking rekening houdend met een rendement lager dan 100 %. Daarom rekenen we die om in een algemeen toepasbare en gemakkelijke vergelijking voor de E-factor (zie blz. 191). We krijgen ook hier een vergelijking die snel de uitkomst geeft door een paar eenvoudige gegevens in te vullen:

$$\mathbf{E\text{-factor}} = \frac{\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{A}} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{B}} + \cdots}{\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{P}}} - \mathbf{1}$$

Hierin is:
- a: coëfficiënt in de reactievergelijking van reactant A, etc.
- M_A: molaire massa van reactant A, etc.
- η: rendement van de reactie (als fractie genoteerd)
- p: coëfficiënt van product P in de reactievergelijking
- M_P: molaire massa van P

Voor een goed productieproces moet de E-factor zo klein mogelijk zijn. We lichten dat toe in de volgende voorbeelden.

Voorbeeld 104



Bifenyl (C_6H_5-C_6H_5) voorkomt de groei van schimmels, en wordt vooral toegepast bij de bescherming van citrusvruchten tijdens transport. Bifenyl is biologisch afbreekbaar. De productie van bifenyl uit joodbenzeen gaat als volgt, met de molaire massa's (in g·mol^{-1}) eronder:

$$2C_6H_5I + Cu(s) \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5 + CuI_2(s)$$

(204,0) (63,55) (154,2) (317,4)

a. Bereken de atoomeconomie en de E-factor, bij een opbrengst van 100 %.
b. Idem bij een opbrengst van 80 %.

Uitwerking a

- De atoomeconomie is gelijk aan:

$$\mathrm{AE} = \frac{1{,}00 \cdot 1 \cdot M(\mathrm{C_{12}H_{10}})}{2 \cdot M(\mathrm{C_6H_5I}) + 1 \cdot M(\mathrm{Cu})} \times 100\ \%$$

$$\mathrm{AE} = \frac{154{,}2}{2 \cdot 204{,}0\ +\ 63{,}55} \times 100\ \% \ = \mathbf{32{,}7}\ \%$$

Dat is een lage waarde, omdat het afval bestaat uit CuI_2 met grote molaire massa.

- De E-factor is:

$$\textbf{E-factor} = \frac{2 \cdot M(\mathrm{C_6H_5I}) + 1 \cdot M(\mathrm{Cu}) + \cdots}{\eta \cdot 1 \cdot M(\mathrm{C_{12}H_{10}})} - 1 = \frac{2 \cdot 204{,}0 + 63{,}55}{1{,}00 \cdot 1 \cdot 154{,}2} - 1 = \mathbf{2{,}06}$$

Dit zijn geen gunstige waarden.

Uitwerking b

- De atoomeconomie zal nu iets anders uitvallen, omdat het rendement lager is. Aan de formule voor de atoomeconomie is te zien dat de waarde wordt:

  AE = 0,80 · 32,7 % = **26,2 %**.

- De E-factor wordt dan:

$$\textbf{E-factor} = \frac{2 \cdot 204{,}0 + 63{,}55}{0{,}80 \cdot 154{,}2} - 1 = \mathbf{2{,}82}$$

De atoomeconomie en de E-factor zijn verslechterd, wat natuurlijk voor de hand ligt bij een lager rendement.

Het is interessant en in het kader van duurzame scheikunde buitengewoon zinvol om na te gaan hoe dit proces verbeterd kan worden.

Voorbeeld 105

Met behulp van een katalysator van palladium (Pd) is de productie van bifenyl veel effectiever. De reactievergelijking van dit proces wordt (molaire massa's in g·mol^{-1} eronder):

$$2C_6H_6 + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \xrightarrow{\text{Pd}} C_6H_5\text{–}C_6H_5 + H_2O$$

(78,11) (32,00) (154,2) (18,02)

Bereken we hier de atoomeconomie (bij een rendement van 100 % = 1,00), dan krijgen we:

$$\mathrm{AE} = \frac{1{,}00 \cdot 1 \cdot M(\mathrm{C_{12}H_{10}})}{2 \cdot M(\mathrm{C_6H_6}) + 0{,}5 \cdot M(\mathrm{O_2})} \times 100\ \%$$

$$\mathrm{AE} = \frac{1{,}00 \cdot 154{,}2}{2 \cdot 78{,}11\ +\ 0{,}5 \cdot 32{,}00} \times 100\ \%\ = \mathbf{89{,}5}\ \%$$

De E-factor wordt dan:

$$\textbf{E-factor} = \frac{2 \cdot 78{,}11 + 0{,}5 \cdot 32{,}00}{1{,}00 \cdot 154{,}2} - 1 = \mathbf{0{,}12}$$

De atoomeconomie is groter en de E-factor veel kleiner. Een aanzienlijke (milieu)winst!

De enige afvalstof bij deze reactie is water, een hoeveelheid van $\eta \cdot z(H_2O) \cdot M(H_2O)$. Dat mag je niet als industrieel afval beschouwen. We kunnen daarvoor compenseren door de ontstane hoeveelheid water rechts en dus ook links uit de vergelijking te 'verwijderen' (zie de uitleg op blz. 191). Daarom brengen we de molaire massa van water in mindering bij de reactanten, rekening houdend met het rendement van de reactie. De E-factor is in dat geval:

$$\text{E-factor} = \frac{2 \cdot M(\mathrm{C_6H_6}) + 0{,}5 \cdot M(\mathrm{O_2}) -\ 1{,}00 \cdot M(\mathrm{H_2O})}{\eta \cdot M(\mathrm{C_{12}H_{10}})} - 1$$

$$\textbf{E-factor} = \frac{2 \cdot 78{,}11 + 0{,}5 \cdot 32{,}00 - 1{,}00 \cdot 1 \cdot 18{,}02}{1{,}00 \cdot 154{,}2} - 1 = \mathbf{0{,}00}$$

Dat was uit de reactievergelijking al op te maken.

Opgave 136

Bereken atoomeconomie en E-factor als het rendement van de reactie (zie Voorbeeld 105) gelijk is aan 0,85.

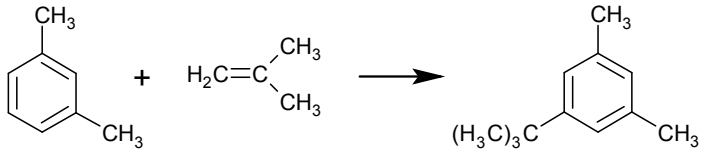
Opgave 137

(Gebaseerd op de opgave 'Musk'; eindexamen vwo 2016 eerste tijdvak)

Muskus is een belangrijke geur die onderdeel uitmaakt van vrijwel alle parfums. Al ver voor het begin van onze jaartelling werd er gehandeld in muskus. Door het geringe aanbod was natuurlijke muskus altijd uiterst kostbaar. De belangrijkste geurstof in muskus is muscon, een stof met de molecuulformule $C_{16}H_{30}O$.
De productie van synthetische muscon is nooit van de grond gekomen. Het rendement van de voorgestelde bereidingswijzen was steeds erg laag, mede vanwege het grote aantal tussenstappen. Ook kwamen goedkopere vervangers voor muscon beschikbaar: de nitromusks. Deze zijn eenvoudig te bereiden uit goedkope grondstoffen. Zo kan *muskxyleen* (MX) worden bereid in slechts twee stappen die hieronder zijn weergegeven.

Reactie 1

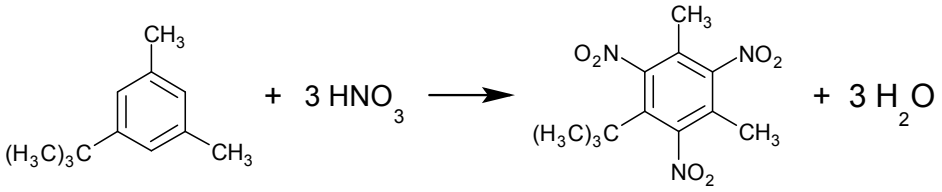
Men laat 1,3-dimethylbenzeen reageren met methylpropeen. Inclusief zuivering heeft deze omzetting een rendement η_1 van 75%. De molaire massa's staan eronder (in $g \cdot mol^{-1}$)



106,2 56,10 162,3

Reactie 2

De ontstane stof laat men reageren met geconcentreerd salpeterzuur tot muskxyleen (MX) en water. Deze tweede stap heeft een rendement η_2 van 88%. Molaire massa's eronder:



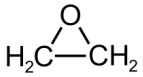
162,3 63,02 297,3 18,02

Bereken de E-factor voor deze bereiding van MX uit 1,3-dimethylbenzeen. Gebruik de uitleg op blz. 191 e.v.

Industriële chemie

In de chemische industrie wordt een veelheid van producten gemaakt. Vaak gaat het om bulkchemicaliën die op grote schaal worden gemaakt, meestal in continue productie. Soms om kleine hoeveelheden die in batchproductie worden gemaakt. We behandelen hier twee zaken die voor het begrijpen van chemische productieprocessen belangrijk zijn: blokschema's en massabalansen.

Blokschema's



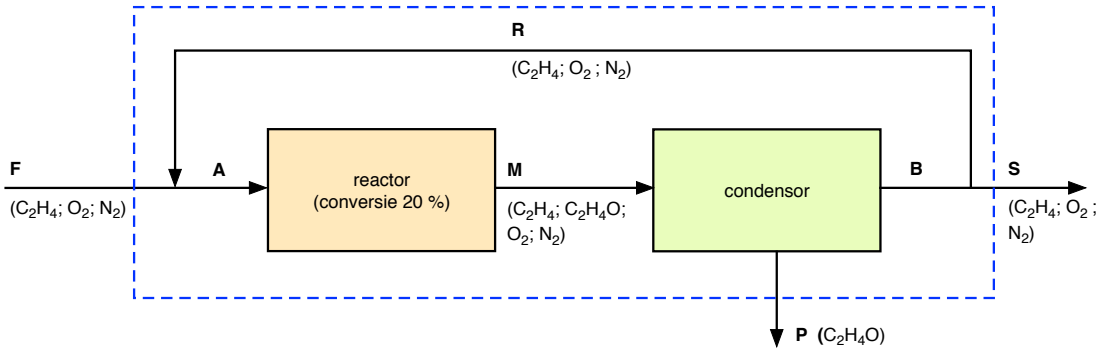
We bespreken het blokschema van een chemische installatie aan de hand van de productie van etheenoxide. Dat is een grondstof voor de productie van glycol (1,2-ethaandiol, een antivriesmiddel) en polyetheenoxide (een grondstof voor de bereiding van polyurethaan).

Voorbeeld 106

Etheenoxide wordt op grote schaal geproduceerd in continue productie. Het proces berust op de reactie van etheen met zuurstof, een partiële oxidatie:

$$2C_2H_4(g) + O_2(g) \longrightarrow 2C_2H_4O(g)$$

Dit proces kun je (schematisch en sterk vereenvoudigd) weergeven in een *blokschema*. In een blokschema worden de *units* waaruit een procesinstallatie bestaat als rechthoeken weergegeven. In elke unit vindt één *bewerking* plaats, bijvoorbeeld een reactie of een scheiding. Deze units zijn verbonden door pijlen die *stofstromen* weergeven. We bespreken de details aan de hand van Afbeelding 14-1. Het totale proces is in weergegeven met een blauwe stippellijn. De kleuren zijn optioneel.



Afbeelding 14-1 Blokschema van de productie van etheenoxide (1)

Links wordt de *voeding* aangevoerd, weergegeven met het symbool F (van 'Feed'). Deze bestaat uit etheen en lucht (zuurstof en stikstof). De voeding gaat naar de *reactor*, waar de reactie (de eerste bewerking) plaatsvindt. Omdat er gemakkelijk nevenreacties (zoals de vorming van CO_2) plaatsvinden, wordt de reactor zo afgesteld dat de *conversie*[68] van etheen in etheenoxide slechts 20 % is. Het mengsel dat de reactor verlaat (M) bevat nog veel van de reactanten. Daarom wordt deze stroom naar een *condensor* (de tweede bewerking) gevoerd, waar ze wordt afgekoeld zodat het etheenoxide condenseert. Dat vormt de *productstroom* P. De rest van het mengsel wordt teruggevoerd naar de reactor waar het etheen opnieuw kan reageren tot etheenoxide. Die terugvoer van niet-gereageerde stoffen heet *recycle* (R). Hierdoor wordt het totale rendement van de productie aanzienlijk opgevoerd. Als het hierbij zou blijven, zou er zich voortdurend stikstof ophopen in de procesinstallatie. Hierdoor zou het proces ernstig verstoord worden. Je zou de stikstof uit de voeding kunnen halen en alleen de zuurstof gebruiken, maar dat maakt de hele productie veel duurder en dat is geen optie. Daarom wordt er een deel van de gassen die de condensor verlaten niet als recycle gebruikt, maar weggevoerd uit de productieketen. Dat heet de *spui* (S). Door gebruik te maken van een spui wordt verhinderd dat verontreinigingen of inerte stoffen zich in de productieketen ophopen. De spui moet groot genoeg zijn om alle stikstof die met de voeding

[68] Of *omzetting*. Zonder nevenreacties gelijk aan het *rendement,* symbool η. Dat is het uitgangspunt.

binnenkomt af te voeren.
Een blokschema zoals hier weergegeven is een sterke vereenvoudiging van de werkelijke procesinstallatie, waarin veel meer onderdelen aanwezig zijn. Denk maar aan de verdere zuivering van het product en van de opwerking van de reststromen. Ook bevatten installaties talloze meeteenheden en regelkringen om het proces nauwkeurig te kunnen regelen. Maar voor ons doel is een blokschema voldoende.

Behalve het tekenen van het blokschema kun je ook balansen opstellen over het proces:

- *stofbalansen*, meestal *massabalansen* genoemd waarin de grootte van alle stofstromen wordt beschreven. Daar gaan de volgende paragraaf over.
- *energiebalansen*, waarin de aan- en afvoer van energie bij de units in beeld wordt gebracht. Deze behandelen we niet.

Massabalansen

Het is belangrijk om het hele productieproces met een maximale opbrengst en minimale reststromen te laten verlopen. Het rekenen met massabalansen is hiervoor heel belangrijk.

1. Teken de opstelling volledig in een *blokschema*. Noteer bij elke stroom een symbool en zet alle gegevens erbij in dezelfde eenheden. Geef het *totale* proces aan met een stippellijn.
   Noteer wat er *gevraagd* wordt, bijvoorbeeld met een vraagteken in het blokschema.
2. De grondstoffen voor een industrieel proces worden ingekocht en de producten verkocht als massa's, dus per kg of ton. Daarom worden in- en uitvoerstromen van een proces als *massastromen* weergegeven (symbool[69] q_m, in kg·s^{-1}, ton·uur^{-1} e.d.). Bijvoorbeeld $q_m(C_2H_4)_F$ is de massastroom etheen in de voeding F.
   Soms worden volumestromen gebruikt: q_V (in m^3·uur^{-1} e.d.).
   Om het rekenen met stofstromen te omzeilen stellen we een *tijdbasis* vast (bijvoorbeeld een uur). Alle tussenberekeningen worden gedaan in chemische hoeveelheden (in kmol) *gedurende die tijdbasis*. Daarna reken je de massa en de massastroom (of volumestroom) uit.
3. Reken eerst met *totaalbalansen* want daar heb je de meeste gegevens van. Daarna met geschikte *deelbalansen*. Reken dan stap-voor-stap het gevraagde uit.
   Voorbeelden van balansen, tijdbasis van bijvoorbeeld een uur (zie Afbeelding 14-1),:
   - totaalbalans voor alle stoffen over het hele proces:
     $m_{F,\ totaal} = m_{S,\ totaal} + m_P$
   - deelbalans voor een stof over het hele proces:
     $n(N_2)_F = n(N_2)_S$
   - deelbalans voor een stof over een reactor:
     $n(C_2H_4)_A - n(C_2H_4)_{A,\ omgezet} = n(C_2H_4)_M$

We bespreken de berekeningen middels een uitgebreid voorbeeld.

Voorbeeld 107

Bij de productie van etheenoxide bestaat de voeding (F) uit 10,0 kmol·h^{-1} etheen en 100 kmol·h^{-1} lucht ($x(N_2)$ = 80,0 % en $x(O_2)$ = 20,0 %). In de reactor wordt 20 % van het etheen omgezet in etheenoxide. Na de reactor wordt het etheenoxide gecondenseerd en

[69] Green Book blz. 81

afgevoerd (stroom P). Van de gasstroom die uit de condensor komt (B), wordt een deel gespuid. De samenstelling van de spui (S): $x(N_2)$ = 81,63 %, $x(O_2)$ = 16,33 % en $x(C_2H_2)$ = 2,04 %. Het andere deel van de gasstroom voeren we als recycle (R) terug in het proces.

a. Bereken de grootte van de spui - $q_{m,S}$ - in ton per uur.

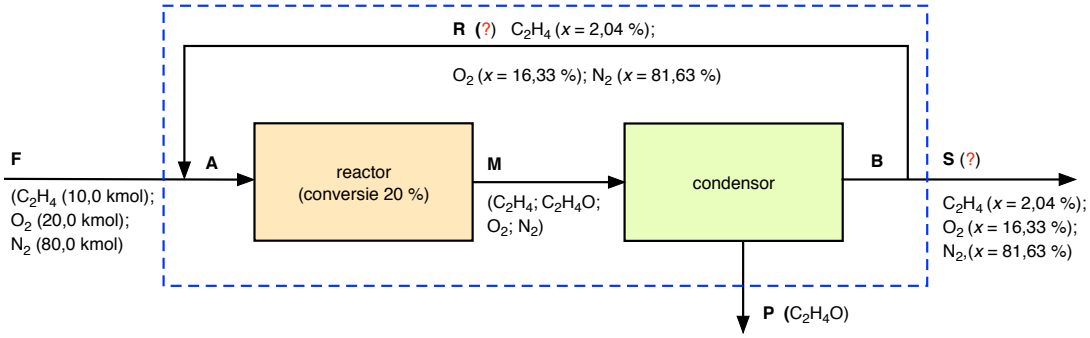
b. Bereken de overall-conversie (voor het totale proces).

c. Bereken de massaverhouding tussen recycle en spui, $\frac{q_{m,R}}{q_{m,S}}$.

d. Bereken de massaverhouding tussen verse voeding en recycle, $\frac{q_{m,F}}{q_{m,R}}$.

Uitwerking

De tijdbasis is 1 uur. Het blokschema met alle gegevens (Afbeelding 14-2):



Afbeelding 14-2 Blokschema van de productie van etheenoxide (2)

a. De grootte van de spui kunnen we berekenen door te zien dat alle stikstof die er bij F in komt, bij S eruit komt. De hoeveelheidfractie stikstof in S is gegeven. De grootte van S berekenen we met een overall-balans voor N_2:

$n(N_2)_F = n(N_2)_S$

$n(N_2)_F = x(N_2)_S \cdot n_{S,totaal}$

80,0 kmol = 0,8163 · $n_{S,totaal}$ dus: $n_{S,totaal}$ = 98,0 kmol

Bereken de hoeveelheid van alle stoffen in S met: $n(stof)_S = x(stof)_S \cdot n_{S,\,totaal}$, daarna de massa van de stoffen en tenslotte $q_{m,\,S}$:

C_2H_4: n = 0,0204 · 98,0 kmol = 2,00 kmol;

$m = n \cdot M$ = 2,00 kmol · 28,05 kg·kmol^{-1} = 56,1 kg

O_2: n = 0,1633 · 98,0 kmol = 16,00 kmol;

m = 16,00 kmol · 32,00 kg·kmol^{-1} = 512 kg

N_2: n = 80,0 kmol

m = 80,0 kmol · 28,02 kg·kmol^{-1} = 2242 kg

$m_{S,totaal}$ = 56,1 + 512 + 2242 = 2810 kg dus: $\boldsymbol{q_{m,S}}$ **= 2,8 ton·h^{-1}.**

b. De overall-conversie is de hoeveelheid etheen die er in totaal heeft gereageerd gedeeld door de hoeveelheid die het proces ingaat: $\eta_{overall} = \frac{n(C_2H_4)_{gereag.}}{n(C_2H_4)_F}$.

$n(C_2H_4)_F$ = 10,0 kmol.

Om $n(C_2H_4)_{gereag.}$ te berekenen: alle etheen die er bij F ingaat komt eruit als etheen in S (berekend in a) en als etheenoxide in P: $n(C_2H_4O)_P$. Daarom gebruiken we een balans voor C_2H_4 over het *hele* proces:

$n(C_2H_4)_F - n(C_2H_4)_{omgezet} = n(C_2H_4)_S$ en dus ook:

$n(C_2H_4)_F - n(C_2H_4O)_P = n(C_2H_4)_S$

$10{,}0 - n(C_2H_4O)_P = 2{,}00$ dus $n(C_2H_4O)_P = 8{,}0$ kmol

De overall-conversie is dan:

$$\boldsymbol{\eta}_{\mathbf{overall}} = \frac{n(C_2H_4)_{gereag.}}{n(C_2H_4)_0} = \frac{n(C_2H_4O)_P}{n(C_2H_4)_F} = \frac{8{,}0}{10} = 0{,}80 = \mathbf{80}\ \%$$

c. $q_{m,S}$ is bekend. Bereken $q_{m,R}$ met behulp van een balans voor C_2H_4 over de condensor:

$n(C_2H_4)_M = n(C_2H_4)_R + n(C_2H_4)_S$ (1)

$n(C_2H_4)_S$ is bekend (2,0 kmol) en $n(C_2H_4)_R$ moeten we berekenen. $n(C_2H_4)_M$ komt uit de reactor en is te berekenen met een balans voor etheen over de reactor:

$n(C_2H_4)_A - n(C_2H_4)_{A,\ omgezet} = n(C_2H_4)_M$

$n(C_2H_4)_A - 0{,}20 \cdot n(C_2H_4)_A = n(C_2H_4)_M$

$0{,}80 \cdot n(C_2H_4)_A = n(C_2H_4)_M$

Ook geldt dat: $n(C_2H_4)_A = n(C_2H_4)_F + n(C_2H_4)_R$ Dan volgt:

$0{,}80 \cdot \{n(C_2H_4)_F + n(C_2H_4)_R\} = n(C_2H_4)_M$ (2)

- De uitkomst van (2) vullen we in bij vergelijking (1):

  $0{,}80 \cdot \{n(C_2H_4)_F + n(C_2H_4)_R\} = n(C_2H_4)_R + n(C_2H_4)_S$

  $0{,}80 \cdot \{10{,}0 + n(C_2H_4)_R\} = n(C_2H_4)_R + 2{,}0$

  $8{,}0 + 0{,}80 \cdot n(C_2H_4)_R = n(C_2H_4)_R + 2{,}0$

  $n(C_2H_4)_R = 30$ kmol

- Dan volgt voor R:

  $$n_{R,totaal} = \frac{n(C_2H_4)_R}{x(C_2H_4)_R} = \frac{30\ \text{kmol}}{0{,}0204} = 1471\ \text{kmol}$$

- Bereken de massa's van elke stof in R en dan de massastroom $q_{m,R}$:

  C_2H_4: $n = 30{,}0$ kmol;
  $m = 30{,}0$ kmol $\cdot$ 28,05 kg·kmol^{-1} = 842 kg

  O_2: $n = 0{,}1633 \cdot 1471$ kmol = 240,2 kmol;
  $m = 240{,}2$ kmol $\cdot$ 32,00 kg·kmol^{-1} = 7687 kg

  N_2: $n = 0{,}8163 \cdot 1471$ kmol = 1201 kmol
  $m = 1201$ kmol $\cdot$ 28,02 kg·kmol^{-1} = 33646 kg

  $m_{totaal} = 842 + 7687 + 33646 = 42175$ kg dus: $q_{m,R} = 42{,}2$ ton·h^{-1}

- De gevraagde verhouding van $q_{m,R}$ en $q_{m,S}$ is dan:

  $$\frac{q_{m,R}}{q_{m,S}} = \frac{42{,}2\ \text{ton} \cdot \text{h}^{-1}}{2{,}81\ \text{ton} \cdot \text{h}^{-1}} = 15{,}02 \quad \text{dus: } \frac{\boldsymbol{q_{m,R}}}{\boldsymbol{q_{m,S}}} = \mathbf{15}$$

d. $q_{m,R}$ is nu bekend en de massastroom $q_{m,F}$ berekenen we uit de gegeven hoeveelheden van elke stof:

C_2H_4: $n = 10{,}0$ kmol; $m = 10{,}0$ kmol $\cdot$ 28,05 kg·kmol^{-1} = 281 kg

O_2: $n = 20{,}0$ kmol; $m = 20{,}0$ kmol $\cdot$ 32,00 kg·kmol^{-1} = 640 kg

N_2: $n = 80{,}0$ kmol; $m = 80{,}0$ kmol $\cdot$ 28,02 kg·kmol^{-1} = 2242 kg

$m_{F,totaal} = 281 + 640 + 2242 = 3163$ kg dus $q_{m,F} = 3{,}16$ ton·h^{-1}

Dan volgt voor de verhouding tussen $q_{m,F}$ en $q_{m,R}$: $\dfrac{\boldsymbol{q_{m,F}}}{\boldsymbol{q_{m,R}}} = \dfrac{3{,}16\ \text{ton} \cdot \text{h}^{-1}}{42{,}2\ \text{ton} \cdot \text{h}^{-1}} = \mathbf{0{,}075}$

Uit dit voorbeeld blijkt het belang van de recycle. De conversie in de reactor is maar 20 %, maar de overall-conversie is 80 %. Dat komt door de grote recyclestroom, die het mogelijk maakt dat het niet-gereageerde etheen alsnog kan reageren.
Een grote recyclestroom heeft ook nadelen. De stofstromen worden groter, zodat de capaciteit van de leidingen, de pompen of compressoren groter moet zijn. Ook de capaciteit van de reactor moet groter zijn. In de praktijk wordt een balans gezocht tussen de hogere conversie en de hogere kosten van de apparatuur.
De hoeveelheid stikstof in de spui kun je niet wijzigen, want die wordt bepaald door de hoeveelheid stikstof in de voeding.

In bovenstaand voorbeeld heb je voldoende gegevens om eerst de overall-balansen op te lossen. Hiermee kun je de productstroom en de spui berekenen. Vervolgens kun je balansen opstellen om de recyclestroom te berekenen. In veel vraagstukken kun je deze methode toepassen. Maar als de gegevens betrekking hebben op afzonderlijke units moet je eerst de stromen *tussen* deze units berekenen met behulp van deelbalansen over die units. Daarna kun je de overall-balansen opstellen en uitwerken.

Opgave 138

We bereiden etheenoxide uit etheen en zuurstof. De vergelijking van deze reactie is:

$$2C_2H_4(g) + O_2(g) \longrightarrow 2C_2H_4O(g)$$

De voeding (F) bestaat uit etheen (5,0 kmol·h^{-1}), zuurstof (10 kmol·h^{-1}) en stikstof (40 kmol·h^{-1}). De conversie van etheen in de reactor is 18 %. Na de reactor condenseren we al het etheenoxide en voeren het af (P). Van de gasstroom die uit de condensor komt, voeren we 70 % terug in de recycle (R) en spuien we 30 %. De overall conversie is 80 %.

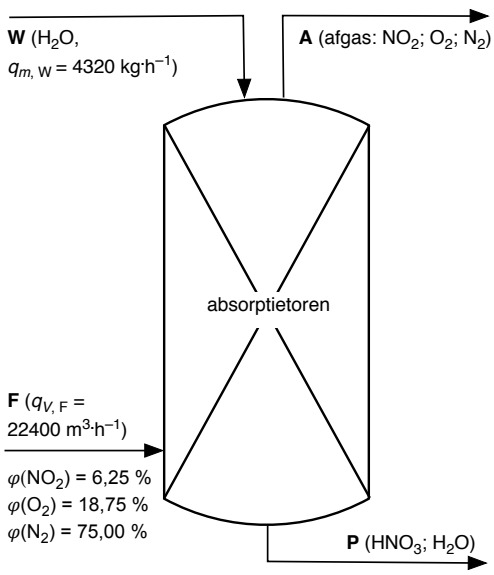
a. Bereken de massastroom stikstof in de recycle ($q_m(N_2)_R$) in ton·h^{-1}.
b. Bereken de samenstelling van de spui (massafracties van alle stoffen in %).
c. Bereken de massafractie etheen van stroom M die de reactor verlaat ($w(C_2H_4)_M$ in %).
d. Bereken de atoomeconomie en de E-factor van dit proces.

Opgave 139

In het blokschema van Afbeelding 14-3 staat een deel van de productie van salpeterzuur weergegeven. De voedingsstromen van de absorptiekolom zijn W (water; q_m = 4320 kg·h^{-1}) en F (gas; q_V = 22400 m^3·h^{-1}; T = 298 K; p = 1,0·10^5 Pa). De samenstelling van het gas: $\varphi(NO_2)$ = 6,25 %, $\varphi(O_2)$ = 18,75 % en $\varphi(N_2)$ = 75,00 %. Van de ingevoerde hoeveelheid NO_2 wordt 96 % omgezet in salpeterzuur. De reactievergelijking is:

$$4NO_2(g) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HNO_3(aq)$$

Het niet-geabsorbeerde NO_2 en de rest van het gasmengsel verlaten de absorptietoren als 'afgas' A.



Afbeelding 14-3 Productie van HNO_3 (gedeeltelijk)

a. Bereken de grootte van de productstroom $q_{m,P}$ (in ton·h^{-1}).

b. Bereken de massafractie salpeterzuur in de productstroom, $w(HNO_3)_P$ in %.

c. Bereken de samenstelling van het afgas (massafracties w van alle stoffen in %).

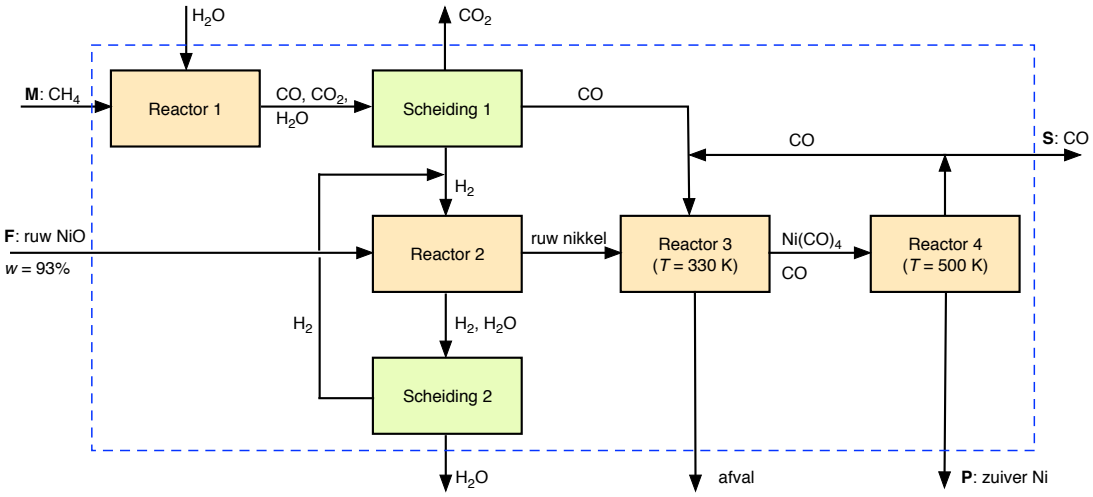
Opgave 140

(Gebaseerd op de opgave 'Nikkel', Eindexamen scheikunde vwo 2010-I)

Sommige nikkelhoudende ertsen bevatten pentlandiet ($Fe_4Ni_5S_8$). Bij de industriële bereiding van nikkel zet men eerst het pentlandiet met zuurstof uit de lucht om tot nikkel(II)oxide.
Bij de bereiding van zeer zuiver nikkel speelt de stof nikkeltetracarbonyl ($Ni(CO)_4$, kookpunt 43 °C) een belangrijke rol. Deze stof ontstaat als men nikkel laat reageren met koolmonoxide (koolstofmonooxide). Dit is een evenwichtsreactie:

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Dit evenwicht ligt bij 330 K geheel rechts en bij 500 K geheel links. Op dit verschil in ligging van het evenwicht is de productie van zeer zuiver nikkel gebaseerd.
Het proces voor de bereiding van nikkel uit ruw nikkel(II)oxide gaat als volgt (blokschema in Afbeelding 14-4):



Afbeelding 14-4 Blokschema voor de productie van nikkel

- In Reactor 1 laat men methaan met stoom reageren tot waterstof, koolmonoxide en koolstofdioxide. Hierbij geldt: $n(CO) = 2 \cdot n(CO_2)$.
- Het gasmengsel uit Reactor 1 gaat naar Scheiding 1. Daar worden de drie gassen afzonderlijk verkregen.
- Stroom F is ruw nikkel(II)oxide ($w(NiO)$ = 93 %). Die reageert in Reactor 2 met een overmaat waterstof (uit Scheiding 1). Er ontstaat waterdamp en ruw nikkel. Dit ruwe nikkel bevat nog verontreinigingen.
- Uit Reactor 2 komt een gasmengsel van waterdamp en niet-gereageerde waterstof. Dat gaat naar Scheiding 2, waar het wordt afgekoeld. Het waterstofgas recyclet men en het water wordt afgevoerd.
- Het ruwe nikkel uit Reactor 2 wordt naar Reactor 3 geleid. Daar laat men het bij 330 K reageren met een constante overmaat koolmonoxide. Alle nikkel wordt omgezet in gasvormig nikkeltetracarbonyl. De overgebleven verontreinigingen worden als

vast afval afgevoerd.

- Het nikkeltetracarbonyl en de overmaat koolmonoxide worden naar Reactor 4 geleid. Daar wordt bij 500 K alle nikkeltetracarbonyl omgezet in nikkel en koolmonoxide. Het ontstane nikkel is zeer zuiver.
- Bij P verlaat zuiver nikkel de fabriek. De massastroom is: $q_m(\mathrm{Ni})_\mathrm{P}$ = 3,5 ton·dag^{-1}.

a. Geef de vergelijkingen voor de reacties in de Reactoren 1, 2 en 4 (met toestandsaanduidingen).

b. Bereken de massastroom ruw nikkel(II)oxide ($q_{m,\mathrm{F}}$ in kg·h^{-1}) die Reactor 2 ingaat.

c. Bereken de volumestroom methaan ($q_{V,\mathrm{M}}$ in m^3·h^{-1}) die Reactor 1 ingaat (298 K, p°).

In de totaalbalans staat een spui van koolmonoxide (CO) weergegeven.

d. Bereken de grootte van deze spui ($q_{m,\mathrm{S}}$; in kg·h^{-1}).

e. Leg aan de hand van de hoeveelheid CO die in Reactor 1 ontstaat uit waarom het CO dat in Reactor 4 vrijkomt gerecycled *moet* worden.

15 Bijlagen

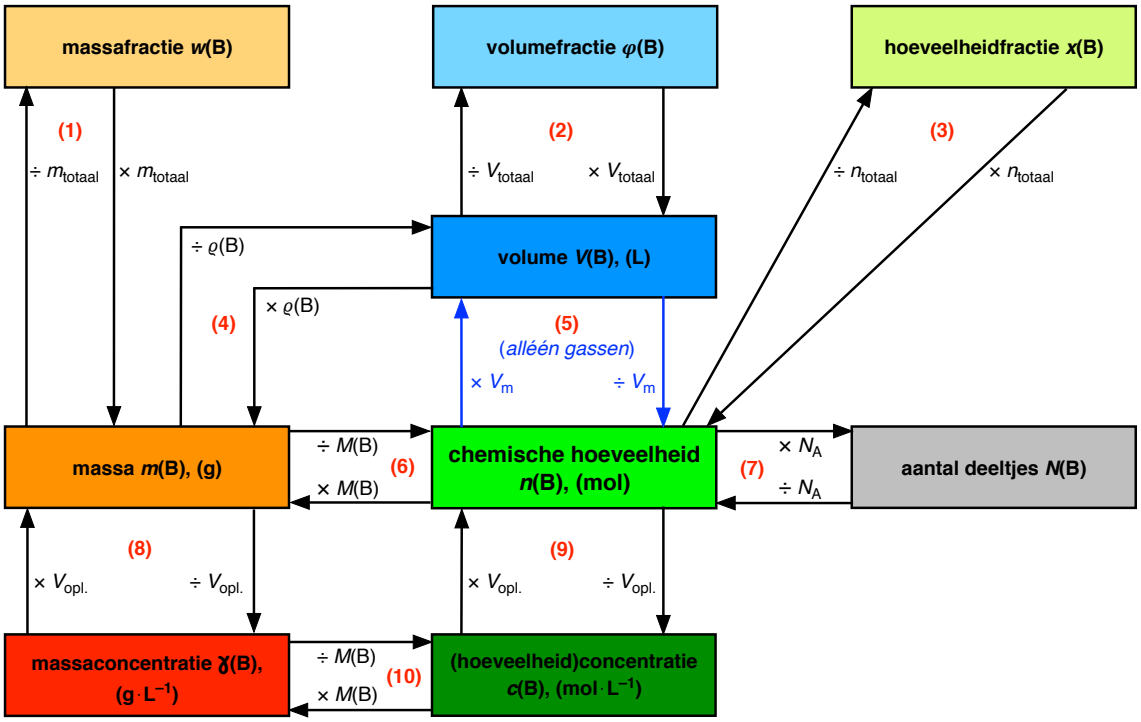
Bijlage 1 - Belangrijke grootheden en eenheden in de chemie

(Gegevens in blauw: behoort niet tot het SI-eenhedenstelsel, wel blijvend erkend en veel gebruikt)

Grootheid	Symbool (vb.)	Eenheid (vb.)	Symbool (vb.)
(hoeveelheid)concentratie	$c_{citroenzuur}$, $c(HNO_3)$, $[H_3O^+]$	mol per liter, micromol per liter, etc.	$mol \cdot L^{-1}$, $\mu mol \cdot L^{-1}$
atoommassa	$m_a(Al)$	atoommassa-eenheid	u
Celsius temperatuur	θ, t	graden Celsius	°C
chemische hoeveelheid	$n_{aspirine}$, $n(C_2H_5OH)$	mol, millimol, kilomol	mol, mmol, kmol
dichtheid	ϱ_{water}, $\varrho(Fe)$	gram per kubieke centimeter, kilogram per liter	$g \cdot cm^{-3}$, $kg \cdot L^{-1}$
druk	p	pascal ($1\ N \cdot m^{-2}$), bar (10^5 Pa)	Pa, bar
elektrodepotentiaal	U, U_{red}, U_{ox}	volt, millivolt	V, mV
energie	E	Joule, kilowattuur (= $3{,}6 \cdot 10^6$ J)	J, kWh
enthalpieverandering van een reactie (bij stand. omst.)	$\Delta_r H°$	Joule per mol	$J \cdot mol^{-1}$
entropieverandering van een reactie (bij stand. omst.)	$\Delta_r S°$	Joule per mol per Kelvin	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
extinctie	A	-	-
Gibbs-energie van reactie (bij stand. omst.)	$\Delta_r G°$	Joule per mol	$J \cdot mol^{-1}$
hoeveelheidfractie	x_B, $x(H_2O)$	chem. hoev./chem. hoev., getal tussen 0 en 1 en %	$mmol \cdot mol^{-1}$, $\mu mol \cdot mol^{-1}$ e.d.
massa	$m_{appelzuur}$, $m(H_2)$	gram, kilogram, ton	g, kg, ton
massaconcentratie	$\gamma_{keukenzout}$, $\gamma(HCl)$	gram per liter, milligram per liter	$g \cdot L^{-1}$, $mg \cdot L^{-1}$
massafractie	w_B, $w(H_2O)$	massa/massa, getal tussen 0 en 1, %	$mg \cdot kg^{-1}$, e.d.
massastroom	$q_m(C_2H_4)$, $q_{m,\,F}$	kilogram per seconde, ton per uur	$kg \cdot s^{-1}$, $ton \cdot h^{-1}$
molair volume (*alleen gas*)	$V_m(Cl_2)$	liter per mol	$L \cdot mol^{-1}$
molaire extinctiecoëfficiënt	$\varepsilon(B)$	liter per mol per centimeter	$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
molaire massa	$M(CH_4)$, M_B	(kilo)gram per (kilo)mol	$g \cdot mol^{-1}$, $kg \cdot kmol^{-1}$
molaliteit	$b_{glycerine}$, $b(C_2H_5OH)$	mol per kilogram	$mol \cdot kg^{-1}$
molecuulmassa	$m_a(H_2)$, $m_a(NaCl)$	atoommassa-eenheid	u
reactiesnelheid	v	mol per liter per seconde	$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
rendement, efficiency	η	getal tussen 0 en 1, %	idem
thermodynamische temperatuur	T	kelvin	K
volume	$V_{opl.}$, $V(H_2O)$	liter, milliliter, microliter	L, mL, µL
volumefractie	φ_B, $\varphi(H_2O)$	volume/volume, getal tussen 0 en 1, %	$\mu L \cdot L^{-1}$, $pL \cdot L^{-1}$ e.d.
volumestroom	$q_V(CH_4)$, $q_{V,\,P}$	kubieke meter per uur, etc.	$m^3 \cdot h^{-1}$

Bijlage 2 - Omrekenschema van grootheden in de chemie

Voor een zuivere stof met formule B of een oplossing ervan.
Legenda en bijbehorende groothedenvergelijkingen (bv. 1) zijn eronder weergegeven.



Legenda:	Vergelijkingen	(zie blz.)
m_{totaal}: massa van het totale mengsel (g)	1. $w(\mathrm{B}) = \frac{m(\mathrm{B})}{m_{\mathrm{totaal}}}$	(12)
V_{totaal}: volume van het totale mengsel (L)	2. $\varphi(\mathrm{B}) = \frac{V(\mathrm{B})}{V_{\mathrm{totaal}}}$	(13)
n_{totaal}: som van chemische hoeveelheden van alle stoffen in een mengsel (mol).	3. $x(\mathrm{B}) = \frac{n(\mathrm{B})}{n_{\mathrm{totaal}}}$	(37)
ϱ(B): dichtheid van stof B ($g \cdot L^{-1}$)	4. $\varrho(\mathrm{B}) = \frac{m(\mathrm{B})}{V(\mathrm{B})}$	(10)
V_m: molair volume van een gas ($L \cdot mol^{-1}$)	5. $V(\mathrm{B}) = n(\mathrm{B}) \cdot V_{\mathrm{m}}$	(48)
M(B): molaire massa van B ($g \cdot mol^{-1}$)	6. $m(\mathrm{B}) = n(\mathrm{B}) \cdot M(\mathrm{B})$	(32)
N_A: constante van Avogadro ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1})	7. $N(\mathrm{B}) = n(\mathrm{B}) \cdot N_{\mathrm{A}}$	(30)
	8. $\gamma(\mathrm{B}) = \frac{m(\mathrm{B})}{V_{\mathrm{opl.}}}$	(10)
	9. $c(\mathrm{B}) = \frac{n(\mathrm{B})}{V_{\mathrm{opl.}}}$	(38)
	10. $\gamma(\mathrm{B}) = c(\mathrm{B}) \cdot M(\mathrm{B})$	(38)

Bijlage 3 - 1 mol knikkers

Berekening van de dikte van een laag van 1 mol knikkers op de aarde.

De aanpak is:

- Berekenen het volume van 1 knikker.
- Bereken het volume van 1 mol knikkers, rekening houdend met het lege volume ertussen.
- Bereken het volume van de aarde (neem aan dat die een perfecte bol is).
- Bereken het volume van aarde en knikkers samen.
- Bereken de straal van de aarde en knikkers samen.
- Bereken de dikte van de laag knikkers.

We ronden weinig af omdat de dikte, in vergelijking met de straal van de aarde, heel klein is.

<u>Berekening</u>

- Volume van 1 knikker met diameter 2 cm en dus straal 0,01 m:

$$V_{\text{knikker}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_{\text{knikker}})^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (0{,}01\ \text{m})^3 = 4{,}18879 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3$$

- Volume van 1 mol knikkers:

$$V_{\text{knikkers}} = 6{,}022142 \cdot 10^{23} \cdot 4{,}18879 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3 = 2{,}52255 \cdot 10^{18}\ \text{m}^3$$

- Volume van 1 mol knikkers, rekening houdend met het 'leeg volume':

$$V_{\text{knikkers,totaal}} = \frac{100{,}00}{74{,}048} \cdot 2{,}52255 \cdot 10^{18}\ \text{m}^3 = 3{,}40664 \cdot 10^{18}\ \text{m}^3$$

- Volume van de aarde:

$$V_{\text{aarde}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_{\text{aarde}})^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (6{,}378 \cdot\ 10^6\ \text{m})^3 = 1{,}08678 \cdot 10^{21}\ \text{m}^3$$

- Volume van aarde en knikkers samen ('totaal'):

$$V_{\text{totaal}} = 3{,}40664 \cdot 10^{18}\ \text{m}^3 + 1{,}08678 \cdot 10^{21}\ \text{m}^3 = 1{,}09019 \cdot 10^{21}\ \text{m}^3$$

- De straal van aarde en knikkers samen berekenen we als volgt:

$$V_{\text{totaal}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_{\text{totaal}})^3 = 1{,}09019 \cdot 10^{21}\ \text{m}^3$$

$$r_{\text{totaal}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{V_{\text{totaal}}}{\pi}} = 6{,}38466 \cdot\ 10^6\ \text{m}^3$$

- En tenslotte wordt de dikte van de laag knikkers berekend:

$$\text{dikte} = r_{\text{totaal}} - r_{\text{aarde}} = 6{,}38466 \cdot\ 10^6\ \text{m} - 6{,}378 \cdot\ 10^6\ \text{m} = 6{,}65723 \cdot 10^3\ \text{m}^3 = \mathbf{6{,}7\ km}$$

Bijlage 4 - De molaire massa & vergelijking van De Donder

Molaire massa, massa en chemische hoeveelheid

We hebben een portie van *N*(B) deeltjes van een stof met formule B en molecuulmassa m_a(B). We leiden een vergelijking af voor het verband tussen *M*(B), *n*(B) en *m*(B).

- De massa van deze portie is het product van het aantal deeltjes en de molecuulmassa:

$$m(\mathrm{B}) = N(\mathrm{B}) \times m_{\mathrm{a}}(\mathrm{B}) \qquad (1)$$

- Voor de molaire massa van B geldt:

$$M(\mathrm{B}) = N_{\mathrm{A}} \times m_{\mathrm{a}}(\mathrm{B}) \qquad (2)$$

- We delen vergelijking 1 door vergelijking 2 en krijgen:

$$\frac{m(\mathrm{B})}{M(\mathrm{B})} = \frac{N(\mathrm{B}) \times m_{\mathrm{a}}(\mathrm{B})}{N_{\mathrm{A}} \times m_{\mathrm{a}}(\mathrm{B})} = \frac{N(\mathrm{B})}{N_{\mathrm{A}}} \qquad (3)$$

- In Hoofdstuk 4 zagen we dat de chemische hoeveelheid van deze portie B gelijk is aan:

$$n(\mathrm{B}) = \frac{N(\mathrm{B})}{N_{\mathrm{A}}} \qquad (4)$$

- Vergelijking 3 combineren met 4 geeft:

$$\frac{m(\mathrm{B})}{M(\mathrm{B})} = n(\mathrm{B}) \qquad \text{Hieruit volgt:} \quad \boldsymbol{M}(\mathbf{B}) = \frac{\boldsymbol{m}(\mathbf{B})}{\boldsymbol{n}(\mathbf{B})}$$

De vergelijking van De Donder

We geven hier een algemene afleiding van de vergelijking van De Donder[70].

- Neem de reactievergelijking: aA + bB ⟶ pP + qQ (1)
  Hierin zijn A en B formules van reactanten en P en Q formules van producten. De reactievergelijking kan worden uitgebreid (of ingekort) met meerdere reactanten en producten.
- De coëfficiënten in deze reactievergelijking zijn eenvoudige gehele getallen, maar in feite nemen zeer grote aantallen deeltjes deel aan de reactie. Daarom vermenigvuldigen we de coëfficiënten in de reactievergelijking met een bepaald (zeer groot) exact getal *N*:
  N·aA + *N*·bB ⟶ *N*·pP + *N*·qQ (2)
- In vergelijking (2) is *N*·a het aantal deeltjes A dat aan de reactie deelneemt, anders genoteerd: *N*·a = *N*(A). Ook: *N*·b = *N*(B), *N*·p = *N*(P) en *N*·q = *N*(Q).
  We elimineren *N* uit deze vergelijkingen en krijgen:

$$N = \frac{N(\mathrm{A})}{\mathrm{a}} = \frac{N(\mathrm{B})}{\mathrm{b}} = \frac{N(\mathrm{P})}{\mathrm{p}} = \frac{N(\mathrm{Q})}{\mathrm{q}} \qquad (3)$$

- We delen de grootheden *N*(A), *N*(B) enz. door N_A, de constante van Avogadro:

$$\frac{N(\mathrm{A})}{N_{\mathrm{A}}} = n(\mathrm{A}); \quad \frac{N(\mathrm{B})}{N_{\mathrm{A}}} = n(\mathrm{B}); \quad \frac{N(\mathrm{P})}{N_{\mathrm{A}}} = n(\mathrm{P}) \quad \text{en} \quad \frac{N(\mathrm{Q})}{N_{\mathrm{A}}} = n(\mathrm{Q}) \qquad (4)$$

  Hierin is *n*(A) de chemische hoeveelheid van A etc.
- Met behulp van vergelijking 4 kunnen we vergelijking 3 schrijven als:

$$\frac{\boldsymbol{n}(\mathbf{A})}{\mathbf{a}} = \frac{\boldsymbol{n}(\mathbf{B})}{\mathbf{b}} = \frac{\boldsymbol{n}(\mathbf{P})}{\mathbf{p}} = \frac{\boldsymbol{n}(\mathbf{Q})}{\mathbf{q}}$$

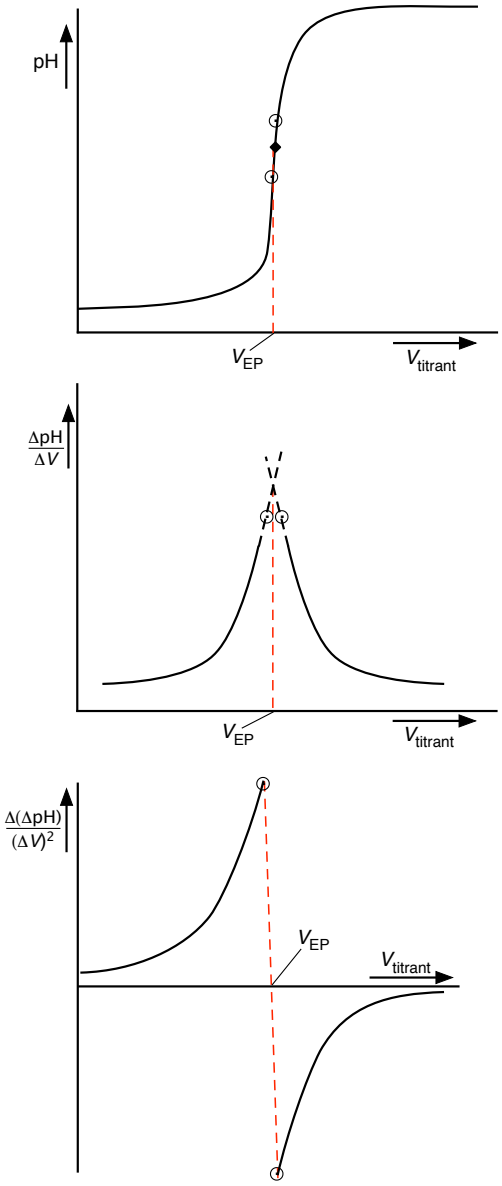
  Dit is de *vergelijking van De Donder*, de belangrijkste vergelijking bij het rekenen aan reacties.

---

[70] Afleiding: Marten J. ten Hoor, 'Het scheikundig rekenen naar de Donder, vervolg', *NVOX 42(6)*, 331.

Bijlage 5 - De methode van de tweede afgeleide

We bespreken hier de achtergrond van de methode van de 'tweede afgeleide'. De praktische aanpak is op blz. 94 besproken.



Afbeelding 15-1
Boven: titratiecurve; Midden: eerste afgeleide; Onder: tweede afgeleide.

Als je bij een titratie na elke toevoeging van titrant de pH meet en de pH tegen het volume titrant uitzet, krijg je een titratiecurve. De titratiecurve van een sterk zuur met een sterke base staat weergegeven in Afbeelding 15-1, bovenste afbeelding. De bepaling bestaat uit een groot aantal metingen, waarbij in de buurt van het eindpunt (weergegeven met ◆) met kleine volumes wordt getitreerd. In de afbeelding zijn twee van die meetpunten (⊙) weergegeven: de laatste vóór het eindpunt en de eerste ná het eindpunt. De richtingscoëfficiënt van de titratiecurve verandert constant. Ver voor het eindpunt is de richtingscoëfficiënt klein (vlakke deel van de curve). Vlak voor het eindpunt stijgt ze sterk; ze heeft een *maximum precies in het eindpunt* en daarna daalt ze weer (de curve vlakt af).

Je moet dus het punt met de grootste richtingscoëfficiënt (het *buigpunt*) zien te vinden. De richtingscoëfficiënt is wiskundig hetzelfde als de afgeleide functie (de differentiaal van de titratiecurve). Vereenvoudigd weergegeven is dat: $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$. Men noemt dat de *eerste afgeleide*.

Als je de eerste afgeleide uitzet tegen het volume loog krijg je de middelste afbeelding. Voor het eindpunt (V_{EP}) is de eerste afgeleide een stijgende lijn, na het eindpunt een dalende. Het snijpunt van deze twee lijnen is het eindpunt. Maar in de feitelijke praktijk van de meting heb je maar een beperkt aantal meetpunten, elk met zijn eigen onnauwkeurigheid. Het snijpunt wordt gevonden door links en rechts van het eindpunt de meetpunten te verbinden en als een rechte lijn te extrapoleren. Het zo gevonden snijpunt (en dus het eindpunt) heeft een grotere onnauwkeurigheid dan de meetpunten zelf. Dat is ongewenst.

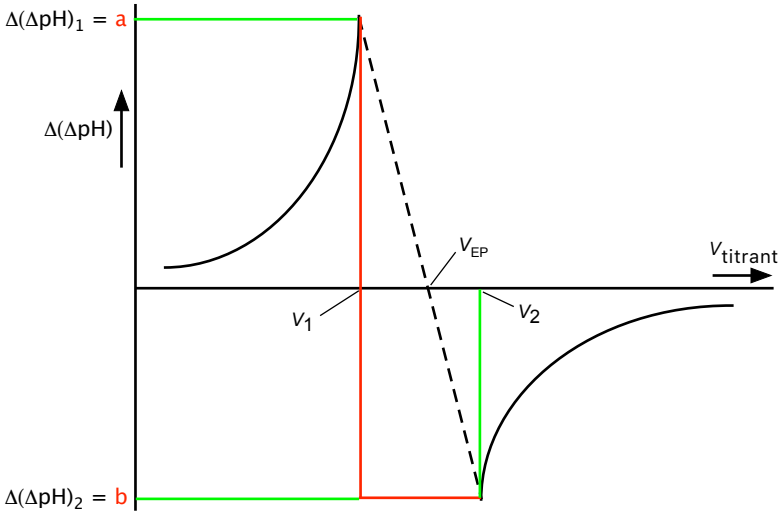
Daarom gaan we nog een stap verder. We berekenen de richtingscoëfficiënt van de eerste afgeleide (dit is $\frac{\Delta(\Delta pH)}{(\Delta V)^2}$, zie afbeelding onder). Deze *tweede afgeleide* is voor alle meetpunten vóór het eindpunt positief en voor alle meetpunten ná het eindpunt negatief. Hiertussen daalt ze zeer steil. De stippellijn verbindt het laatste meetpunt vóór het eindpunt en het eerste erná. Deze lijn snijdt de X-as in het eindpunt (V_{EP}). De zo gevonden waarde heeft een grote mate van juistheid.

Bij de praktische uitvoering wordt het eindpunt niet gevonden door de grafiek te tekenen en af te lezen; dat zou erg omslachtig zijn. We doen dat met een tabel en een formule. Hierbij bereken je de eerste en de tweede afgeleide uit de Y-waarden van de metingen. We doen dat in vereenvoudigde vorm waarbij niet de exacte tweede afgeleide wordt berekend maar $\Delta(\Delta pH)$, zonder rekening te houden met de volumetoenames. Dat mag alleen als de volumetoenames rond het eindpunt *klein en even groot* zijn ($\Delta V \leq 1$ % van het totale verbruik, meestal 0,1 à 0,2

mL). De kop van de tabel ziet er zo uit (zie ook Tabel 9-2):

$V_{titrant}$/mL	pH	ΔpH	Δ(ΔpH)

Als we Δ(ΔpH) uitzetten tegen $V_{titrant}$ krijgen we Afbeelding 15-2.



Afbeelding 15-2 Berekening volume in eindpunt met de tweede afgeleide

Binnen de rode en gestippelde lijnen staan er twee gelijkvormige driehoeken, een kleine en een grote. Hiervoor geldt:

$$\frac{|\Delta(\Delta\mathrm{pH})_1|}{V_{\mathrm{EP}} - V_1} = \frac{(|\Delta(\Delta\mathrm{pH})_1| + |\Delta(\Delta\mathrm{pH})_2|)}{(V_2 - V_1)} \text{ of eenvoudiger weergegeven: } \frac{|\mathrm{a}|}{V_{\mathrm{EP}} - V_1} = \frac{|\mathrm{a}| + |\mathrm{b}|}{(V_2 - V_1)}$$

Dit kan worden omgerekend op een formule voor het volume in het eindpunt:

$$\boldsymbol{V_{\mathrm{EP}} = V_1 + \frac{|\mathrm{a}|}{|\mathrm{a}| + |\mathrm{b}|} \times (V_2 - V_1)}$$

Vergelijk dit met de berekening op bladzijde 95.

Bijlage 6 - Gashydraten

Gashydraten zijn verbindingen van ijs (water in vaste vorm) en een gas dat in de moleculaire holtes van het ijs zit opgesloten. De bekendste en interessantste is methaan-hydraat, een verbinding van methaan en water die op grote schaal in permafrost en op de bodem van diepe zeeën voorkomt. Methaan-hydraat wordt gevormd bij een druk groter dan 50 bar en een temperatuur lager dan 4 °C, omstandigheden die op de oceaanbodem meestal voorhanden zijn.
De gemiddelde samenstelling van methaan-hydraat is 1 mol methaan per 5,75 mol water, maar dit kan enigszins variëren, naargelang de omstandigheden. De dichtheid van het hydraat is ongeveer 0,9 $g \cdot cm^{-3}$. Dat betekent dat 1 dm^3 vast methaan-hydraat gemiddeld 168 liter gasvormig methaan kan bevatten (gemeten bij normale druk en kamertemperatuur).
De totale hoeveelheid 'aardgas' die op deze wijze is opgeslagen, overtreft alle andere soorten fossiele brandstof. Eerste onderzoeken hebben aangetoond dat de te winnen voorraden de gehele aarde voor circa 3000 jaar van energie kunnen voorzien. Alleen al in de Golf van Mexico is voldoende methaanhydraat aanwezig om voor tweeduizend jaar in de energiebehoefte van de Verenigde Staten te voorzien. Helaas is de winning nog niet aan de orde, omdat dat commercieel niet interessant is.

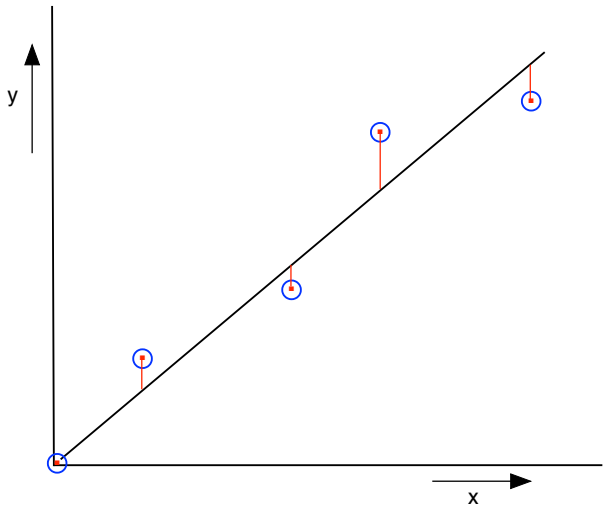
Bijlage 7 - IJklijn en lineaire regressie

IJklijnen in de analytische chemie worden gemaakt door - voor een serie ijkoplossingen - de waarden van een gemeten grootheid *y* uit te zetten als functie van een bekende concentratie *x* van een deeltjessoort. Daar trek je dan zo goed mogelijk een rechte lijn door. De vergelijking van een rechte lijn is:

$y = a \cdot x + b$

a: helling van de lijn
b: afsnede van de *y*-as (voor x = 0)

Zo wordt bij een fotometrische bepaling van permanganaat de extinctie *A* uitgezet tegen de (actuele) concentratie $[MnO_4^-]$ in de ijkoplossingen. Er wordt een rechte lijn getrokken door (of zo dicht mogelijk langs) alle meetpunten. In het ideale geval vallen alle meetpunten precies op de rechte lijn. Het aflezen van de *x*-waarde van de concentratie van een oplossing is dan probleemloos.
Maar gemeten waarden hebben *altijd* afwijkingen, groot of klein (zie Afbeelding 15-3). Wanneer je de ijklijn met de hand tekent trek je die zó dat de afstanden van de meetpunten tot de getrokken lijn zo klein mogelijk zijn. Dat wordt lastig als de afwijkingen van de *y*-waarden groot zijn. Je weet dan nooit zeker of je de *beste* ijklijn hebt getrokken.



Afbeelding 15-3 IJklijn en lineaire regressie

Dit probleem wordt opgelost met behulp van *lineaire regressie* (ook wel *regressieanalyse* genoemd). Bij deze statistische berekening wordt de *methode der kleinste kwadraten* gebruikt:

- Er wordt aangenomen dat er alleen meetfouten in de *y*-waarden zitten en geen meetfouten in de *x*-waarden.
- Alle verticale afwijkingen (—— in Afbeelding 15-3) worden gekwadrateerd en die kwadraten worden opgeteld. De beste benadering voor de ijklijn is die waarbij deze som minimaal is.

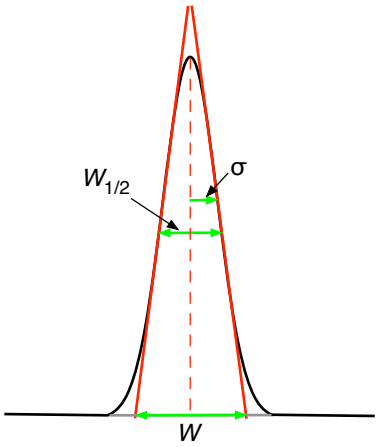
We gaan niet in op de wiskundige details. Maar de methode is ingebouwd in Excel en in veel calculators. Excel laten we voor wat het is, maar de calculator is erg handig:

- Zoek voor je eigen calculator uit hoe lineaire regressie werkt.
- Voer de *x*- en *y*-waarden van al je meetpunten in (ook van de blanco oplossing!).
- Roep de waarde van de helling op (a) en de afsnede van de y-as (b). Ook kun je de *correlatiecoëfficiënt* (*r*) laten weergeven. Die is voor meetpunten die perfect op een rechte liggen gelijk aan 1,000. Als er meer spreiding is daalt de correlatie onder de 1,000.
- Je kunt de *y*-waarde invoeren van een monster-oplossing en de *x*-waarde laten weergeven (bijvoorbeeld de concentratie van een stof als de extinctie ervan gemeten is).

De zo berekende *x*-waarde is *veel sneller* bepaald dan wanneer je een ijklijn tekent. Daarnaast is de methode *betrouwbaarder*, vooral als de correlatie tussen de meetpunten laag is.

Bijlage 8 - Enige chromatografische grootheden

Hieronder worden een paar chromatografische grootheden afgeleid, en de relatie ertussen. Dit onderdeel heeft een sterk wiskundig karakter. Uitgangspunt hierbij is de wetenschap dat de vorm van een chromatografische piek in essentie een Gauss-curve is (Afbeelding 15-4). Ze ontstaat immers uit de ontelbare - door het toeval bepaalde - acties van afzonderlijke moleculen. Dat betekent dat de grote meerderheid van de moleculen de kolom verlaat in min-of-meer dezelfde tijd (t_R) en dat er minder moleculen zijn naarmate ze verder van het gemiddelde afliggen.



Afbeelding 15-4 Chromatografische piek als Gauss-curve

Relatie tussen *W*, $W_{1/2}$ en σ

- *W* is de afstand tussen de snijpunten van de basislijn met de twee raaklijnen door de buigpunten (rood).
- $W_{1/2}$ is de breedte van de piek op halve hoogte.
- σ is de afstand van het gemiddelde tot het *buigpunt* van de curve (op ca. 60 % van de piekhoogte).

De wiskundige formule voor een Gauss-curve is:

$$y_G = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad \text{(waarbij we } \mu = 0 \text{ stellen)}$$

W *en* σ

- Eerst bepalen we de vergelijking van de raaklijn door het (rechter) buigpunt, $y_{RL} = ax + b$. Hierbij is a de helling van de raaklijn door het buigpunt. De helling van de raaklijn is de afgeleide van de Gauss-curve. Die afgeleide is:

$$y_G{}' = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \cdot \frac{d}{dx}\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$y_G' = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \cdot \left(\frac{-1}{2\sigma^2} \cdot 2x\right)$$

$$y_G{}' = \frac{-x}{\sigma^3\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

- De constante a in de vergelijking voor de raaklijn ($y = a \cdot x + b$) is gelijk aan de helling van de raaklijn door het buigpunt, dus voor $x = \sigma$:

$$a = y_G{}' = \frac{-\sigma}{\sigma^3\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{\sigma^2}{2\sigma^2}} = \frac{-1}{\sigma^2\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}} = \frac{-1}{\sigma^2\sqrt{2\pi e}}$$

- De vergelijking van de raaklijn wordt dan:

$$y_{RL} = \frac{-1}{\sigma^2\sqrt{2\pi e}} \cdot x + b$$

- De constante b vinden we door te stellen dat voor $x = \sigma$ geldt: $y_{RL} = y_G$

$$\frac{-1}{\sigma^2\sqrt{2\pi e}} \cdot \sigma + b = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{\sigma^2}{2\sigma^2}}$$

$$b = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{\sigma^2}{2\sigma^2}} + \frac{1}{\sigma^2\sqrt{2\pi\mathrm{e}}} \cdot \sigma$$

$$b = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi\mathrm{e}}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi\mathrm{e}}} + \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi\mathrm{e}}} = \frac{2}{\sigma\sqrt{2\pi\mathrm{e}}}$$

- De vergelijking van de raaklijn door het buigpunt is dus:

$$y_{\mathrm{RL}} = \frac{-1}{\sigma^2\sqrt{2\pi\mathrm{e}}} \cdot x + \frac{2}{\sigma\sqrt{2\pi\mathrm{e}}}$$

- Deze raaklijn snijdt de basislijn als $y_{\mathrm{RL}} = 0$. De bijbehorende waarde van x is:

$$y_{\mathrm{RL}} = \frac{-1}{\sigma^2\sqrt{2\pi\mathrm{e}}} \cdot x + \frac{2}{\sigma\sqrt{2\pi\mathrm{e}}} = 0$$

$$x = \frac{2 \cdot \sigma^2\sqrt{2\pi\mathrm{e}}}{\sigma\sqrt{2\pi\mathrm{e}}} = 2\sigma$$

En omdat $W = 2x$ volgt: $\boldsymbol{W = 4\sigma}$

$W_{1/2}$ *en* σ

We berekenen eerst het maximum van de Gauss-curve (de waarde van y_G als $x = 0$) en dan de waarde van y_G op halve hoogte. Daarna berekenen we de bijbehorende waarde van x en $W_{1/2}$.

- als $x = 0$:

$$y_{\mathrm{G,max}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \mathrm{e}^{0} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

- Als $y_G = ½ \cdot y_{G,max}$ volgt:

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{2\sigma\sqrt{2\pi}}$$

$$\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{2} \qquad \text{Neem de nat. logaritme: } \ln\left(\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}\right) = \ln\frac{1}{2}$$

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{x^2}{\sigma^2} = \ln\frac{1}{2} \qquad \text{en dus: } x^2 = \sigma^2 \cdot 2\ln 2$$

$$x = \sigma \cdot \sqrt{2\ln 2}$$

- En omdat $W_{1/2} = 2 \cdot x$ geldt:

$$\boldsymbol{W_{1/2} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \approx 2{,}35482 \cdot \sigma}$$

Voor de relatie tussen W en $W_{1/2}$ geldt dan:

$$\boldsymbol{W = \frac{4\sigma}{2\sigma\sqrt{2\ln 2}} \cdot W_{1/2} = 1{,}69864 \cdot W_{1/2} \approx 1{,}70 \cdot W_{1/2}}$$

De capaciteitsverhouding *k'*

We gaan uit van de vergelijking voor de capaciteitsverhouding:

$$k'_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{S}}}{n_{\mathrm{M}}}$$

n_S: chemische hoeveelheid van component B in de stationaire fase
n_M: chemische hoeveelheid van component B in de mobiele fase

We zoeken het verband tussen k' en t_R. De retentietijd hangt af van de snelheid v waarmee de stof zich door de kolom verplaatst. Deze is weer afhankelijk van de snelheid van de mobiele

fase *u* én van de verblijftijd van de stof in de mobiele fase. Dus *v* is afhankelijk van de fractie van de stof in de mobiele fase, want alleen in de mobiele fase kan de stof zich verplaatsen:

$$v = u \cdot \frac{n_\mathrm{M}}{n_\mathrm{M} + n_\mathrm{S}}$$

v: (gemiddelde) snelheid van een component in de kolom
u: snelheid van mobiele fase in kolom

Deel teller en noemer van de breuk door n_M:

$$v = u \cdot \frac{\frac{n_\mathrm{M}}{n_\mathrm{M}}}{\frac{n_\mathrm{M}}{n_\mathrm{M}} + \frac{n_\mathrm{S}}{n_\mathrm{M}}} = u \cdot \frac{1}{1 + k'} \qquad (1)$$

De kolomlengte is *L* (in cm) en de retentietijden t_R en $t_{\mathrm{R},0}$ (de retentietijd van een niet-vertraagde stof, die even snel gaat als de mobiele fase, in s). Dan kun je voor *v* en *u* schrijven:

$$v = \frac{L}{t_\mathrm{R}} \qquad \text{en: } u = \frac{L}{t_{\mathrm{R},0}}$$

Invullen in vergelijking (1) geeft:

$$\frac{L}{t_\mathrm{R}} = \frac{L}{t_{\mathrm{R},0}}\left(\frac{1}{1 + k'}\right) \qquad \text{Dan volgt: } t_\mathrm{R} = t_{\mathrm{R},0}(1 + k')$$

Anders geformuleerd:

$$\boldsymbol{k' = \frac{t_\mathrm{R}}{t_{\mathrm{R},0}} - 1}$$

Het schotelgetal *N*

Het schotelgetal *N* is *exact* gelijk aan (de afleiding hiervan bespreken we niet):

$$\boldsymbol{N = 16 \cdot \left(\frac{t_\mathrm{R}}{W}\right)^2}$$

Met de eerdergenoemde relatie tussen *W* en $W_{1/2}$ valt in te zien dat:

$$\boldsymbol{N = 5{,}55 \cdot \left(\frac{t_\mathrm{R}}{W_{1/2}}\right)^2}$$

De laatste vergelijking is in de praktijk het best bruikbaar. De waarde van *W* kan immers pas gevonden worden door de twee raaklijnen te tekenen. Daarbij worden onvermijdelijk fouten gemaakt. Bovendien hebben chromatografische pieken vaak afwijkingen in het onderste deel van de curve, waardoor het opmeten van *W* bemoeilijkt wordt.

De resolutiefactor R_S

De resolutiefactor is gedefinieerd als:

$$R_\mathrm{S} = \frac{t_{\mathrm{R,B}} - t_{\mathrm{R,A}}}{\frac{1}{2} \cdot W_\mathrm{A} + \frac{1}{2} \cdot W_\mathrm{B}} = \frac{2 \cdot (t_{\mathrm{R,B}} - t_{\mathrm{R,A}})}{W_\mathrm{A} + W_\mathrm{B}} \qquad (1)$$

Gebruik makend van de relatie tussen *W* en $W_{1/2}$ krijgen we:

$$R_\mathrm{S} = \frac{2 \cdot (t_{\mathrm{R,B}} - t_{\mathrm{R,A}})}{1{,}6986 \cdot (W_{1/2,\mathrm{A}} + W_{1/2,\mathrm{B}})} = \frac{1{,}17741 \cdot \Delta t_\mathrm{R}}{W_{1/2,\mathrm{A}} + W_{1/2,\mathrm{B}}}$$

$$\boldsymbol{R_S = \frac{1,18 \cdot \Delta t_R}{W_{1/2,A} + W_{1/2,B}}} \qquad (2)$$

Deze vergelijking is in de praktijk goed bruikbaar: meet van elke piek de retentietijd en de breedte op halve hoogte en vul in.

We kunnen de resolutiefactor ook uitdrukken in σ:

$$R_S = \frac{2 \cdot (t_{R,B} - t_{R,A})}{W_A + W_B} = \frac{2 \cdot (t_{R,B} - t_{R,A})}{4\sigma_A + 4\sigma_B}$$

$$\boldsymbol{R_S = \frac{\Delta t_R}{2(\sigma_A + \sigma_B)}} \qquad (3)$$

Deze vergelijking (die ook in BiNaS staat vermeld) is minder bruikbaar: de grootte van σ is niet gemakkelijk uit de piek te halen omdat ze *niet op halve hoogte* ligt, maar iets erboven.

Vaak wordt de vergelijking voor de resolutie (1) verder vereenvoudigd. Voor twee pieken die ongeveer even groot zijn en dicht bij elkaar liggen, geldt:

$W_A \approx W_B = W$

Dan volgt:

$$R_S = \frac{2 \cdot (t_{R,B} - t_{R,A})}{W_A + W_B} = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{W} \qquad (4)$$

We leiden nu een vergelijking af voor R_S uitgedrukt in k' en N.

Eerst elimineren we W met behulp van:

$$N = N_B = 16 \cdot \left(\frac{t_{R,B}}{W}\right)^2 \qquad \text{en dus: } W = t_{R,B} \cdot \sqrt{\frac{16}{N}}$$

Invullen in vergelijking (4) geeft:

$$R_S = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{W} = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{t_{R,B}} \cdot \sqrt{\frac{N}{16}} = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{t_{R,B}} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4} \qquad (5)$$

Nu elimineren we $t_{R,A}$ en $t_{R,B}$ met behulp van:

$$k'_B = \frac{t_{R,B}}{t_{R,0}} - 1 \qquad \text{dus: } t_{R,B} = t_{R,0}(1 + k'_B) \quad (\text{idem voor } t_{R,A})$$

Invullen in vergelijking (5) geeft:

$$R_S = \frac{t_{R,0}(1 + k'_B) - t_{R,0}(1 + k'_A)}{t_{R,0}(1 + k'_B)} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4}$$

Dit valt te vereenvoudigen tot:

$$\boldsymbol{R_S = \frac{k'_B - k'_A}{1 + k'_B} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4}}$$

Deze uitkomst krijg je ook als je uitgaat van de andere vergelijking voor de resolutiefactor:

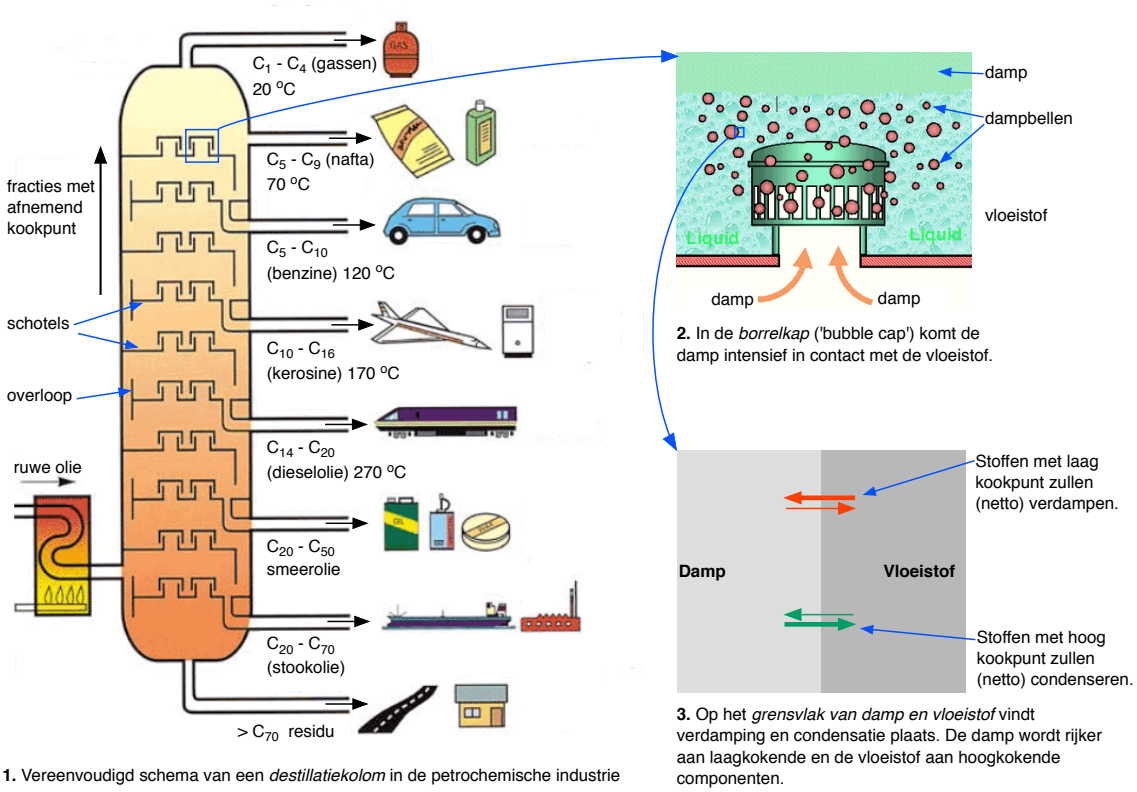
$$R_S = \frac{1,18 \cdot \Delta t_R}{W_{1/2,A} + W_{1/2,B}}$$

Bijlage 9 - Schotelkolom en schotelgetal

In Hoofdstuk 10 wordt gesproken over de schotelhoogte *N*. Hier worden een paar achtergronden besproken.

Schotels in de destillatietechniek

In de petrochemische industrie wordt een *destillatiekolom* gebruikt om ruwe aardolie te destilleren in een aantal fracties; dat heet *gefractioneerde destillatie*. De ruwe olie wordt verhit en komt in de kolom, waar ze gedeeltelijk zal verdampen (Afbeelding 15-5, 1). De kolom bevat een groot aantal platen (*'schotels'*) voorzien van 'bubble caps' (borrelkappen). Damp stijgt - via de bubble caps - op naar een hogere plaat en vloeistof daalt via een overloop naar een lagere plaat. De bubble caps zorgen ervoor dat de damp *door de vloeistof* wordt geleid, zodat beide intensief in contact komen (2). Aan het oppervlak van elke dampbel vindt continu verdamping en condensatie plaats (3). Hierbij zullen vluchtige componenten netto verdampen en minder vluchtige componenten netto condenseren. Op elke schotel stelt zich dan een *evenwicht* in tussen damp en vloeistof en heeft de vloeistof dus één bepaalde samenstelling. De ligging van dat evenwicht is op elke schotel anders: op hoger gelegen schotels is de fractie vluchtige componenten groter.



1. Vereenvoudigd schema van een *destillatiekolom* in de petrochemische industrie

2. In de *borrelkap* ('bubble cap') komt de damp intensief in contact met de vloeistof.

3. Op het *grensvlak van damp en vloeistof* vindt verdamping en condensatie plaats. De damp wordt rijker aan laagkokende en de vloeistof aan hoogkokende componenten.

Afbeelding 15-5 Destillatiekolom en bubble cap

Op verschillende hoogten van de kolom wordt vloeistof afgetapt (in de afbeelding gedeeltelijk weergegeven). Bovenaan in de kolom zijn dat gassen (van methaan tot butaan), daaronder nafta, benzine enz. Helemaal onderaan wordt een residu gewonnen dat als asfalt wordt gebruikt. Elke fractie heeft zijn eigen kooktraject (in de afbeelding is alleen een kookpunt weergegeven).

Hoe meer platen (schotels) een kolom heeft, des te meer verschillende fracties er kunnen wor-

den gewonnen. Als er meer schotels zijn, hebben de fracties een kleiner kooktraject. Elke fractie bevat dan een kleiner aantal stoffen. De scheiding is dus beter met een groot aantal schotels.

Schotels in de chromatografie

In de chromatografie wordt de term 'schotel' ook gebruikt, maar dan in theoretische zin, een 'theoretische schotel' dus. Hierbij wordt een chromatografische kolom - in gedachten - opgedeeld in een aantal compartimenten of (theoretische) schotels. Op elk van deze schotels stelt zich een evenwicht in van componenten over de stationaire en de mobiele fase. Een component die minder goed oplost in de stationaire fase (dus met kleine capaciteitsfactor *k*') zal gemiddeld meer in de mobiele fase verblijven en sneller door de kolom gaan dan een component met een grote *k*'. Vergelijk dit ook met Afbeelding 10-11. Hoe groter het grensvlak is tussen stationaire en mobiele fase, des te meer uitwisselingsmogelijkheden er zijn in de kolom en des te beter de scheidingsproces is. De pieken van de componenten zijn dan smaller. Zo'n kolom heeft meer (theoretische) schotels. Op de details gaan we verder niet in.
In de volgende tabel is de analogie van de processen in een destillatiekolom en een chromatografische kolom uitgewerkt.

Destillatiekolom	**Chromatografische kolom**
Componenten verdelen zich over vloeistof- en dampfase: die met hoog kookpunt condenseren meer in de vloeistoffase dan die met laag kookpunt.	Componenten verdelen zich over stationaire en mobiele fase: die met grote *k*' lossen beter op in de stationaire fase dan die met kleine *k*'.
Componenten met een hoog kookpunt blijven naar verhouding laag in de kolom.	Componenten met een grote *k*' blijven langer in de kolom en verlaten die later.
Meer schotels: meer evenwichtsinstellingen, dus betere scheiding. Fracties hebben een kleiner kooktraject; stoffen zijn beter gescheiden.	Meer (theoretische) schotels betekent meer evenwichtsinstellingen. De pieken zijn smaller en ze zijn dus beter gescheiden.

Bepaling van het schotelgetal N

Voor een destillatiekolom is het aantal schotels natuurlijk bekend. Voor een chromatografische kolom kan men het aantal (theoretische) schotels - het schotelgetal *N* - berekenen na het opmeten van t_R en *W* of $W_{1/2}$ in het chromatogram (zie 'Het schotelgetal' op blz. 126). Kolomlengten bij gaschromatografie liggen tussen 10 en 100 m en het schotelgetal tussen 2000 en 4000 per meter kolomlengte. Dat brengt het schotelgetal op een waarde van $2 \cdot 10^4$ tot $4 \cdot 10^5$.
Hiermee kunnen ingewikkelde mengsels van soms honderden componenten nog van elkaar worden gescheiden en geanalyseerd. Immers bij een groot schotelgetal zijn de pieken van de componenten smaller en dus beter gescheiden, wat een voorwaarde is voor de analyse, kwalitatief én kwantitatief.

Bijlage 9 - De atoomeconomie en de E-factor

De atoomeconomie

De basisvergelijking (en definitie) van de atoomeconomie is:

$$\mathrm{AE} = \frac{m_{\mathrm{product}}}{m_{\mathrm{reactanten}}} \cdot 100\ \%$$

Het berekenen van de feitelijke massa's is redelijk wat werk, zeker wanneer het rendement (η) kleiner is dan 1 (en dat is vaak zo). Daarom gaan we anders te werk, bijvoorbeeld voor een proces met één reactie:

$$\mathrm{aA + bB \longrightarrow pP + qQ} \qquad (\text{rendement} = \eta)$$

A en B zijn reactanten; P is (gewenst) product en Q een bijproduct.

De massa's in de breuk hierboven zijn evenredig met $z \cdot M$, waarbij z de coëfficiënt in de reactie-vergelijking is en M de molaire massa. Maar bij het product moeten we ook rekening houden met het rendement, zodat de massa van het product evenredig is met ($\eta \cdot \mathrm{p} \cdot M_{\mathrm{P}}$). We krijgen dan een algemene vergelijking voor de atoomeconomie:

$$\boxed{\mathbf{AE} = \frac{\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{P}}}{\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{A}} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{B}} + \cdots} \cdot \mathbf{100}\ \%}$$

Hierin is:

η:	rendement van de reactie (als fractie genoteerd)
p:	coëfficiënt van het product P in de reactievergelijking
M_{P}:	molaire massa van het product P
a:	coëfficiënt van het reactant A in de reactievergelijking etc.
M_{A}:	molaire massa van reactant A, etc.

Deze vergelijking is gemakkelijk in te vullen met gegevens: molaire massa's, coëfficiënten uit de reactievergelijking en het rendement.

Maar wat moet je doen als er *méér dan een reactie* achter elkaar verloopt? We laten aan de hand van een proces met twee reacties zien hoe de atoomeconomie dan te berekenen is.

Reactie 1:

$$\mathrm{aA + bB \longrightarrow cC} \qquad (\text{rendement} = \eta_1)$$

Reactie 2:

$$\mathrm{cC + dD \longrightarrow pP + qQ} \qquad (\text{rendement} = \eta_2)$$

Als we uitgaan van stoichiometrische hoeveelheden A en B - a mol A en b mol B - ontstaat er ($\eta_1 \cdot$c) mol C. Die wordt - samen met ($\eta_1 \cdot$d) mol D - gebruikt in reactie 2 die een rendement heeft van η_2. Er ontstaat dan ($\eta_1 \cdot \eta_2 \cdot$p) mol P en ($\eta_1 \cdot \eta_2 \cdot$q) mol Q. De atoomeconomie wordt dan:

$$A\mathrm{E} = \frac{\eta_1 \cdot \boldsymbol{\eta_2} \cdot \mathrm{p} \cdot M_{\mathrm{P}}}{\mathrm{a} \cdot M_{\mathrm{A}} + \mathrm{b} \cdot M_{\mathrm{B}} + \boldsymbol{\eta_1} \cdot \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{D}}} \cdot 100\ \%$$

Voor andere combinaties van reacties kunnen overeenkomstige vergelijkingen worden afgeleid.

De E-factor

De basisvergelijking voor de E-factor is:

$$\text{E-factor} = \frac{m_{\text{afval}}}{m_{\text{product}}}$$

We aan uit van de reactie:

$$aA + bB \longrightarrow pP + qQ \qquad \text{met rendement } \eta$$

(A en B zijn reactanten; P is product en Q is bijproduct).

Voor de meeste chemische reacties geldt dat het rendement (η) kleiner is dan 100 % (= 1,00). Daarmee rekening houden is mogelijk door precies na te gegaan hoeveel van de reactanten overblijven in het resterende mengsel en dat te verrekenen in de massa van het afval. Dit is veel rekenwerk, vooral als er veel reactanten en bijproducten zijn. De berekening kan effectiever worden uitgevoerd door in te zien dat de massa van het afval gelijk is aan de massa van alle reactanten samen *min* de massa van het ontstane product. De E-factor is dan:

$$\text{E-factor} = \frac{m_{\text{reactanten}} - m_{\text{product}}}{m_{\text{product}}}$$

De massa van de reactanten is evenredig met $z \cdot M$ (gesommeerd over alle reactanten). Verder geldt dat het rendement (η) de massa van de reactanten niet beïnvloedt, maar de massa van het ontstane product wel. Daarom is de massa van het product evenredig met ($\eta \cdot \text{p} \cdot M_{\text{P}}$). De E-factor is dan:

$$\text{E-factor} = \frac{\text{a} \cdot M_{\text{A}} + \text{b} \cdot M_{\text{B}} - \eta \cdot \text{p} \cdot M_{\text{P}}}{\eta \cdot \text{p} \cdot M_{\text{P}}}$$

Dit wordt vereenvoudigd tot een *algemeen toepasbare* formule voor de E-factor:

$$\boxed{\textbf{E-factor} = \frac{\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{A}} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{B}} + \cdots}{\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{P}}} - \mathbf{1}}$$

Hierin is:
- a: coëfficiënt van reactant A, etc.
- M_{A}: molaire massa van reactant A, etc.
- η: rendement van de reactie (als fractie genoteerd)
- p: coëfficiënt van het product in de reactievergelijking
- M_{P}: molaire massa van het product

Maar wat nu als het bijproduct een *onschadelijke* stof is zoals N_2, O_2 of H_2O? Het is dan niet realistisch om dat als afval te beschouwen. De E-factor is immers een maat voor de *milieubelasting* van een chemisch proces. We brengen dan de bijdrage van dat 'schone' bijproduct ($\eta \cdot \text{q} \cdot M_{\text{Q}}$) in mindering bij het afval en dus bij de reactanten:

$$\text{E-factor} = \frac{m_{\text{afval}}}{m_{\text{product}}} = \frac{m_{\text{reactanten}} - m_{\text{product}}}{m_{\text{product}}} = \frac{m_{\text{A}} + m_{\text{B}} - \boldsymbol{m}_{\mathbf{Q}} - m_{\text{P}}}{m_{\text{P}}}$$

$$\text{E-factor} = \frac{\text{a} \cdot M_{\text{A}} + \text{b} \cdot M_{\text{B}} - \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{Q}} - \eta \cdot \text{p} \cdot M_{\text{P}}}{\eta \cdot \text{p} \cdot M_{\text{P}}}$$

$$\boxed{\textbf{E-}\text{factor} = \frac{\text{a} \cdot M_{\text{A}} + \text{b} \cdot M_{\text{B}} - \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{Q}}}{\eta \cdot \text{p} \cdot M_{\text{P}}} - 1 \qquad \text{E-factor bij onschadelijk bijproduct Q}}$$

Voor een proces met *meerdere reacties* (zoals hiervoor bij de atoomeconomie besproken) star-

ten we met a mol A en b mol B. Hieruit ontstaat (η_1·c) mol C. Dat reageert met (η_1·d) mol D tot ($\eta_1 \cdot \eta_2$·p) mol P en ($\eta_1 \cdot \eta_2$·q) mol Q. We kunnen dan de E-factor schrijven als:

$$\text{E-factor} = \frac{m_{\text{afval}}}{m_{\text{product}}} = \frac{\text{a} \cdot M_{\text{A}} + \text{b} \cdot M_{\text{B}} + \boldsymbol{\eta_1} \cdot \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathbf{D}} - \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \text{p} \cdot M_{\text{P}}}{\eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \text{p} \cdot M_{\text{P}}}$$

Voor andere combinaties van reacties kunnen overeenkomstige vergelijkingen worden afgeleid.