

Verzepingsgetal 1974-I(I)

Bij het onderzoek naar, de samenstelling van dierlijke en plantaardige oliën en vetten is gebleken dat deze voornamelijk bestaan uit triglyceriden. Dit zijn esters van verzadigde en/of onverzadigde carbonzuren en propaan-1,2,3-triol (glycerol).

Een belangrijke eigenschap van oliën en vetten is het verzepingsgetal. Dit getal geeft aan hoeveel milligram kaliumhydroxide nodig is voor de verzeping van 1 gram olie of vet.

Het verzepingsgetal is daarmee een maat voor de gemiddelde molecuulmassa van de triglyceriden.

- 1 Geef de reactievergelijking voor de verzeping van een triglyceride met behulp van structuurformules. Palmolie heeft een groter verzepingsgetal dan olijfolie.

- 2 Beredeneer welke van deze oliën de grootste gemiddelde molecuulmassa heeft. Veronderstel hierbij dat beide oliën uitsluitend uit triglyceriden bestaan.

Bij de bepaling van het verzepingsgetal Z , lost men een afgewogen hoeveelheid (a gram) olie of vet op in een geschikt oplosmiddel en verwarmt de oplossing met een bepaald volume kaliloog tot de verzeping voltooid is. Na afkoelen titreert men de oplossing met n normaal (n molair) zoutzuur, waarvan V_1 mL nodig is.

In de praktijk wordt bovendien een 'blanco-bepaling' uitgevoerd. Hierbij neemt men eenzelfde hoeveelheid van het oplosmiddel, waaraan men geen olie of vet heeft toegevoegd, en verwarmt deze met evenveel van de kaliloog als bij de verzeping werd toegevoegd. Na afkoeling titreert men met n normaal (n molair) zoutzuur, waarvan nu V_2 mL nodig is.

Het verzepingsgetal Z kan uit de volgende formule worden berekend: $Z = \frac{(V_2 - V_1) \cdot n \cdot M}{a}$, waarin M de molecuulmassa van KOH is.

- 3 Leg uit dat V_2 groter moet zijn dan V_1 .
4 Beredeneer dat de uit de formule berekende Z het verzepingsgetal volgens de definitie is.

Bij de titraties maakt men gebruik van fenolftaleïen als indicator.

Als men methylrood als indicator gebruikt, vindt men een veel grotere waarde voor V_1 .

- 5 Welke oorzaak kun je aangeven voor het feit dat V_1 bij gebruik van methylrood veel groter is?
6 Beredeneer of bij gebruik van methylrood in plaats van fenolftaleïen als indicator een grotere, kleinere of dezelfde waarde voor Z gevonden wordt.

Elektrochemisch element 1974-I(II)

Als men waterstofsulfide leidt in een waterige oplossing van ijzer(II)chloride ontstaat zwavel.

- 7 Geef de reactievergelijking.

Men kan een elektrochemisch element als volgt samenstellen:

in een bekersglas A, gevuld met ijzer(III)chloride-oplossing, plaatst men een koolstofelektrode. In een bekersglas B, gevuld met gedestilleerd water, plaatst men ook een koolstofelektrode. Van een zoutbrug plaatst men het ene been in de vloeistof van bekersglas A, het andere in de vloeistof van bekersglas B. Deze zoutbrug is gemaakt door een U-vormige buis te vullen met een warme verzadigde kaliumchlorideoplossing, waaraan gelatine is toegevoegd; bij afkoeling heeft zich een gelei gevormd. Men leidt in het gedestilleerde water een regelmatige stroom waterstofsulfide. De beide koolstofelektroden worden via een gevoelige voltmeter verbonden; deze wijst een potentiaalverschil aan.

- 8 Maak een schematische tekening van dit elektrochemische element.
9 Waartoe dient de zoutbrug?
10 Verklaar het optreden van een potentiaalverschil tussen de elektroden.
11 Beredeneer wat in dit element de positieve elektrode is.

Als men in het beschreven elektrochemische element enkele druppels natronloog toevoegt aan de oplossing in het bekeerglas B, slaat de voltmeter verder uit.

- 12 Geef hiervoor een verklaring.

Snelheid en moleculariteit 1974-I(III)

Onder de snelheid van de reactie $A(g) + 2 B(g) \rightarrow 2 C(g)$ ¹ kan men verstaan het aantal mol A dat per seconde en per liter reagerend gasmengsel wordt omgezet. De reactiesnelheid is o.a. afhankelijk van de concentraties van de reagerende stoffen.

Lange tijd heeft men het verband tussen de reactiesnelheid s en de concentraties van A en B aangegeven door de volgende vergelijking:

$$s = k \cdot [A] \cdot [B]^2 \quad (I)$$

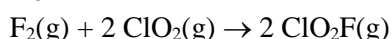
waarin k een evenredigheidsconstante (de z.g. reactieconstante) is.

De vergelijking is bruikbaar als de reactie in één stap verloopt, d.w.z. dat twee moleculen C kunnen ontstaan wanneer één molecuul A en twee moleculen B tegelijkertijd botsen.

Als men een ander verband vindt tussen s , $[A]$ en $[B]$, neemt men aan dat de reactie in twee of meer stappen verloopt.

- 13 Welke invloed heeft volgens vergelijking (I) verdubbeling van de concentratie van A, onder overigens gelijkblijvende omstandigheden, op de snelheid van de reactie?
- 14 Welke invloed heeft volgens vergelijking (I) verdubbeling van de concentratie van B, eveneens onder overigens gelijkblijvende omstandigheden, op de snelheid van de reactie?

Bij een onderzoek naar de snelheid van de reactie



onder bepaalde omstandigheden, zijn de volgende resultaten gevonden:

$[F_2]$	$[ClO_2]$	s (in mol $F_2 \cdot L^{-1} \cdot sec^{-1}$)
0,10	0,010	0,0012
0,10	0,030	0,0036
0,10	0,040	0,0048
0,20	0,010	0,0024

- 15 Stel met behulp van de gegevens uit deze tabel een vergelijking op voor het verband tussen de reactiesnelheid en de concentraties van F_2 en ClO_2 .
- 16 Bereken de reactiesnelheid die zou optreden indien men onder dezelfde omstandigheden als bovengenoemd, voor $[F_2]$ 0,20 en voor $[ClO_2]$ 0,020 zou kiezen.
- 17 Licht toe dat de opvatting dat de reactie in één stap zou verlopen, in strijd is met de experimentele gegevens.
- De reactie zou wel in twee stappen kunnen verlopen, waarvan dan één stap de snelheid zou moeten bepalen. Men kan voor de snelheidsbepalende stap verschillende mogelijkheden bedenken.
- 18 Geef een snelheidsbepalende reactiestap die in overeenstemming is met de experimentele gegevens, in een vergelijking weer.
- 19 Geef de daarbij behorende andere reactiestap in een vergelijking weer.

¹ Met (g) wordt aangegeven dat de betreffende stof gasvormig is.

Reactiemechanisme 1974-I(IVa)

Deze opgave is bedoeld voor alle kandidaten met uitzondering van hen die het programma van de C.M.L.S., W.E.I.(S.) of Theorie uit Experimenten gevolgd hebben.

Wanneer men monobroomethaan met een oplossing van kaliumhydroxide laat reageren, ontstaat o.a. ethanol. Monobroomethaan kan op analoge wijze reageren met een oplossing van kaliumwaterstofsulfide onder vorming van o.a. ethaanthiol, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$. Beide reacties verlopen volgens het zogenaamde $\text{S}_{\text{N}}2$ -mechanisme. Thiol is afgeleid van het Griekse theion (= zwavel).

- 20 Geef beide reacties weer in vergelijkingen met structuurformules.
- 21 Beschrijf het mechanisme voor de vorming van ethaanthiol.
Ethanol en ethaanthiol koken bij resp. $78,5\text{ }^\circ\text{C}$ en $35,0\text{ }^\circ\text{C}$.
- 22 Geef een beschouwing over de factoren die de intermoleculaire krachten in elk van deze vloeistoffen bepalen, en verklaar daarmee het vrij grote verschil in kookpunt.
De eigenschappen van een zuur zijn bij ethanol vrijwel niet aanwezig.
- 23 Verwacht je dat ethaanthiol deze eigenschappen in sterkere mate zal vertonen? Beredeneer je antwoord.
Thiofenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$, vormt gemakkelijk radicalen. Het radicaal $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$ wordt door mesomerie gestabiliseerd.
- 24 Geef van $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$ een drietal grensstructuren.
De radicalen $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$ kunnen geaddeerd worden aan onverzadigde verbindingen, bijvoorbeeld aan fenyletheen (styreen).
- 25 Leg uit hoe deze additie het begin zou kunnen zijn van een polymerisatieproces.
Bij polymerisatie komt door een zogenaamde terminatiereactie op een gegeven ogenblik een eind aan de verdere verlenging van een macromolecuul.
- 26 Geef twee mogelijke terminatiereacties voor het onder 25 aangeduide polymerisatieproces.
- 27 Beredeneer welk verband er bestaat tussen de concentratie van het radicaal $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$ en de gemiddelde ketenlengte.

Structuur en eigenschappen 1974-I(IVb)

Deze opgave is uitsluitend bedoeld voor de kandidaten die het programma van de C.M.L.S., W.E.I.(S.) of T.U.E. hebben gevolgd.

Wanneer men monobroomethaan met een oplossing van kaliumhydroxide laat reageren, ontstaat o.a. ethanol. Monobroomethaan kan op analoge wijze reageren met een oplossing van kaliumwaterstofsulfide onder vorming van o.a. ethaanthiol, een kleurloze vloeistof (smpt. $-147\text{ }^\circ\text{C}$, kpt. $35\text{ }^\circ\text{C}$) met een zeer onaangename geur, formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$. Thiol is afgeleid van het Griekse theion (= zwavel).

- 20 Geef beide reacties weer in vergelijkingen met structuurformules.
De alkanolen en alkaanthiolen vertonen in hun reactiemogelijkheden een aantal punten van overeenkomst.
Zowel alkanolen als alkaanthiolen kunnen met carbonzuren reageren onder vorming van water. We kunnen alkaanthiolen en alkanolen opvatten als zwakke zuren. Beide groepen verbindingen reageren met natrium onder waterstofontwikkeling.
Bij het oplossen van natriumethaanthiolaat in water treedt protolyse (hydrolyse) op, zij het in mindere mate dan bij het oplossen van natriummethanolaat in water.
Men kan een ether (alkoxyalkaan) bereiden uit een natriumalkanolaat en een halogeenalkaan. Op analoge wijze kan een thioether worden gevormd; zo ontstaat methylthioëthaan uit natriumethaanthiolaat en monochloormethaan.

Methylthioëthaan is een kleurloze vloeistof (smpt. $-106\text{ }^{\circ}\text{C}$, kpt. $67\text{ }^{\circ}\text{C}$), die onoplosbaar is in water maar goed oplosbaar in geconcentreerd zoutzuur en in ethanol.

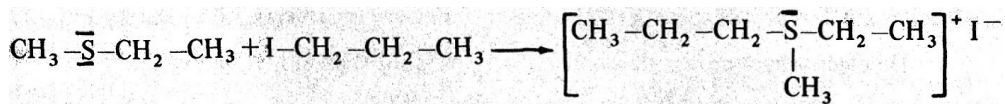
Verschillen tussen alkanolen en alkaanthiolen treden bijvoorbeeld op bij de oxidatie. Zo ontstaat uit methanol methanal, terwijl uit methaanthiol dimethyldisulfide, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, wordt gevormd.

Aan deze eigenschap schrijft men de ontkleuring van een joodoplossing door methaanthiol toe.

De reactie verloopt kwantitatief, zodat methaanthiol jodometrisch getitreerd kan worden.

- 21 Geef de reactievergelijkingen in structuurformules voor
- de reactie van ethanol en benzeencarbonzuur
 - de reactie van ethaanthiol en benzeencarbonzuur
 - de bereiding van methylthioëthaan.
- 22 Welke verklaring kun je geven voor het verschil in de mate van protolyse tussen de oplossingen van natriummethanolaat en van natriummethaanthiolaat in water?
- 23 Licht toe dat de reactie tussen jood en methaanthiol als een redoxreactie kan worden opgevat.

Een eigenschap van de thioëthers is, dat ze kunnen reageren met halogeenalkanen onder vorming van zoutachtige stoffen, sulfoniumverbindingen, die in water ioniseren. Zo reageert methylthioëthaan met 1-joodpropan als volgt:



Van het hierboven afgebeelde sulfoniumjodide heeft men twee optisch actieve vormen geïsoleerd, namelijk een linksdraaiende en een rechtsdraaiende, die ook in oplossing stabiel zijn.

- 24 Verklaar, bijvoorbeeld met behulp van een tekening, het bestaan van twee vormen van het hierboven weergegeven sulfoniumion.
- 25 Hoe kun je verklaren dat methylthioëthaan niet in water oplost, maar wel in geconcentreerd zoutzuur?