

***Uitschudden* 1974-II(I)**

Dierlijke en plantaardige oliën bestaan voornamelijk uit esters van propaan-1,2,3-triol (glycerol) en verzadigde en/of onverzadigde hogere carbonzuren. Voor oliën die als voedingsstoffen worden gebruikt, is het van belang aantal en plaats van de dubbele bindingen te kennen. Onderzoek daarnaar kan pas plaatsvinden als de carbonzuren zo volledig mogelijk uit de esters zijn vrijgemaakt en van elkaar zijn gescheiden. Daartoe wordt de olie verzeept met een oplossing van kaliumhydroxide in ethanol. Men gebruikt ethanol als oplosmiddel, omdat zowel de olie als het kaliumhydroxide hierin goed oplost. Vervolgens wordt de ethanol afgedestilleerd en wordt een geringe overmaat verdund zwavelzuur toegevoegd. Dan wordt de oplossing met ethoxyethaan (ether) geschud. Na het schudden vormen zich twee lagen.

- 1 ☐ Geef de reactievergelijking voor de bovenbeschreven verzeeping van een triglyceride, met behulp van structuurformules.
- 2 ☐ Geef een reden waarom men de ethanol afdestilleert.
- 3 ☐ Welke stoffen bevinden zich na het schudden voornamelijk in de etherlaag? Licht je antwoord toe.
- 4 ☐ Welke stoffen bevinden zich na het schudden voornamelijk in de andere vloeistoflaag? Licht je antwoord toe.

Na het scheiden van de beide vloeistofflagen wordt het oplosmiddel van de carbonzuren afgedestilleerd. Door verschillende bewerkingen worden vervolgens de carbonzuren volledig van elkaar gescheiden.

Voor het onderzoek naar aantal en plaats van de dubbele bindingen in een onverzadigde verbinding oxideert men deze met ozon in zuur milieu.

Daarbij worden de koolstofketens op de plaats van de dubbele bindingen verbroken. Analyse van de ontstane producten geeft inzicht in aantal en plaats van de dubbele bindingen. Zo geeft bijvoorbeeld oxidatie van een alkeen met formule $C_{15}H_{30}$ een reactieproduct waarin octaanzuur en heptaanzuur kunnen worden aangetoond.

- 5 ☐ Beredeneer wat de structuurformule van dit alkeen op grond hiervan moet zijn.
Bij krachtige oxidatie van linolzuur $C_{18}H_{32}O_2$ in zuur milieu ontstaan nonaandizuur, propaandizuur en hexaanzuur.
- 6 ☐ Beredeneer welke structuurformules op grond van deze gegevens voor linolzuur mogelijk zijn. (Hierbij kan *cis-trans*isomerie buiten beschouwing worden gelaten.)

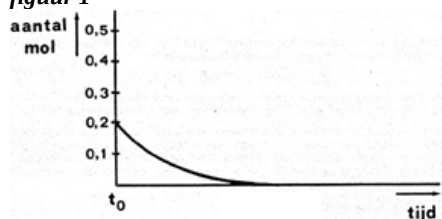
***Snelheid en oppervlak* 1974-II(II)**

Men verhit een mengsel van 0,40 mol stikstofmonoxide en 0,20 mol waterstof tot 800 °C. Bij deze temperatuur kunnen stikstofmonoxide en waterstof reageren tot stikstof en waterdamp.

- 7 ☐ Geef de vergelijking voor deze reactie.
Op tijdstip t_1 is nog de helft van de oorspronkelijke hoeveelheid waterstof over.
- 8 ☐ Bereken de hoeveelheden van de andere stoffen die op dat moment aanwezig zijn.

Figuur 1 geeft aan hoe de hoeveelheid waterstof verandert als functie van de tijd. Het tijdstip t_0 geeft het begin van de reactie aan.

figuur 1

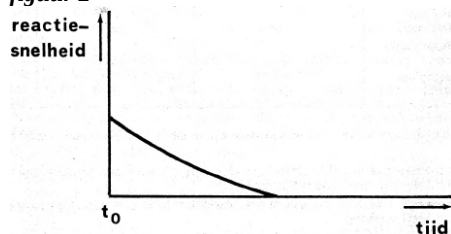


- 9 ☐ Teken figuur 1 na op dezelfde grootte en geef hierin het tijdstip t_1 aan.
- 10 ☐ Schets in de nagetekende figuur ook hoe de hoeveelheden stikstofmonoïoxide, stikstof en waterdamp gedurende de reactie veranderen.
Geef bij elke lijn duidelijk aan op welke stof zij betrekking heeft.

In figuur 2 wordt de reactiesnelheid als functie van de tijd weergegeven.

Onder reactiesnelheid wordt hier verstaan de hoeveelheid waterstof die per tijdseenheid reageert.

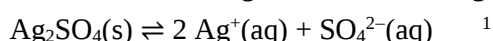
figuur 2



- 11 ☐ Welke betekenis ken je toe aan het oppervlak van het gebied onder de kromme? Licht je antwoord toe.
- 12 ☐ Teken figuur 2 na op dezelfde grootte.
Schets in de nagetekende figuur het verloop van de reactiesnelheid als functie van de tijd voor het geval de proef, onder overigens gelijkblijvende omstandigheden, wordt uitgevoerd bij een hogere temperatuur. Licht de tekening toe.

Oplosbaarheid 1974-II(III)

Bij 20 °C kan men in een liter water ten hoogste $26,7 \cdot 10^{-3}$ mol zilversulfaat oplossen. Als men meer zilversulfaat toevoegt, stelt zich het volgende evenwicht in:



- 13 ☐ Toon door berekening aan dat de gegeven waarde voor de oplosbaarheid van zilversulfaat overeenstemt met een waarde van $7,6 \cdot 10^{-5}$ voor het oplosbaarheidsproduct van zilversulfaat.

Men kan de oplosbaarheid van zilversulfaat in water waarin reeds andere zouten zijn opgelost, voorspellen door berekening met behulp van het oplosbaarheidsproduct. Daarbij veronderstelt men wél dat het oplosbaarheidsproduct (bij constante temperatuur) steeds dezelfde waarde heeft.

Om deze veronderstelling op haar juistheid te toetsen heeft men de oplosbaarheid van zilversulfaat in dergelijke oplossingen experimenteel bepaald.

In onderstaande tabel zijn vermeld in kolom

I: het oplosmiddel

II: de waarde van de oplosbaarheid van zilversulfaat, berekend met behulp van het oplosbaarheidsproduct bij 20 °C

III: de experimenteel bepaalde waarde van de oplosbaarheid van zilversulfaat bij 20 °C.

¹ (s) betekent: vast

(aq) betekent: opgelost in water

I oplosmiddel	II theoretisch berekend (in mmol/L)	III experimenteel bepaald (in mmol/L)
water	—	26,7
magnesiumsulfaat-oplossing, 0,05 mol/L	16,9	25,3
zilvernitraatoplossing, 0,05 mol/L	13,1	15,0
kaliumnitraatoplossing, 0,05 mol/L	26,7	31,4

Uit de tabel blijkt dat de theoretisch berekende waarden verschillen van de experimenteel bepaalde waarden.

- 14 ☐ Beredeneer dat men voor de oplosbaarheid van zilversulfaat in de magnesiumsulfaatoplossing een lagere waarde heeft berekend (kolom II) dan 26,7.
- 15 ☐ Beredeneer dat men voor de oplosbaarheid van zilversulfaat in de zilvernitraatoplossing een nog lagere waarde heeft berekend.
- 16 ☐ Beredeneer dat men voor de oplosbaarheid van zilversulfaat in de kaliumnitraatoplossing in kolom II wel de waarde 26,7 heeft ingevuld.

Uit kolom III blijkt o.a. dat in de kaliumnitraatoplossing meer zilversulfaat oplost dan in water. Men noemt dit verschil het 'zouteffect' en verklaart het als een gevolg van de wisselwerking tussen de opgeloste deeltjes.

Als zilversulfaat oplost in water worden de zilverionen en de sulfaationen omgeven door een mantel van watermoleculen.

Als zilversulfaat neerslaat moeten deze ionen de omhulling van watermoleculen doorbreken. Het verschil tussen oplossingen van zilversulfaat in water en in kaliumnitraatoplossing is, dat in het laatste geval in de omgeving van elk zilverion nitraationen voorkomen en in de omgeving van elk sulfaation kaliumionen. Daardoor kunnen de zilverionen en de sulfaationen moeilijker met elkaar reageren. De omgekeerde reactie, het oplossen van zilversulfaat, zal door de aanwezigheid van kaliumnitraat niet worden belemmerd. Het gevolg is dat de oplosbaarheid in aanwezigheid van kaliumnitraat groter is.

- 17 ☐ De experimenteel bepaalde waarde voor de oplosbaarheid van zilversulfaat in de zilvernitraatoplossing is groter dan de theoretisch berekende. Verklaar dit met behulp van het zouteffect.

Ketenlengte 1974-II(IV)

De toepassingsmogelijkheden van een polymeer worden bepaald door zijn eigenschappen. Deze eigenschappen hangen onder andere af van de keuze van het monomeer en van de gemiddelde ketenlengte. Onder de ketenlengte verstaat men het aantal monomeermoleculen waaruit één polymeerketen is gevormd. De in het reactieproduct nog aanwezige monomeermoleculen worden opgevat als ketens met lengte één.

Er zijn verschillende manieren om de gemiddelde molecuulmassa $\bar{M}$, en daarmee de gemiddelde ketenlengte, in een reactieproduct te bepalen. De twee methoden die hier ter sprake komen, geven meestal verschillende uitkomsten.

Men onderzoekt het reactieproduct van een polymerisatie met etheen als uitgangsstof.

Methode 1.

Aangezien het reactieproduct oplosbaar is in 1,2-dibroomethaan, kan men de methode van de vriespuntsverlaging (v.p.v.) toepassen. Als men 0,98 gram oplost in 100 gram 1,2-dibroomethaan, vindt men een stolpunt van 9,700 °C (smpt. van 1,2-dibroomethaan: 9,780 °C).

1 mol stof opgelost in 100 gram 1,2-dibroomethaan geeft een v.p.v. van 118 °C.

- 18 ☐ Bereken de gemiddelde molecuulmassa $\bar{M}_{\text{vpv}}$ uit deze gegevens.
- 19 ☐ Bereken hieruit de gemiddelde ketenlengte.

Men kan uit het bovengenoemde reactieproduct al het ongepolymeriseerde etheen terugwinnen. Dit blijkt tien procent van de oorspronkelijke hoeveelheid monomeer te zijn.

- 20 ☐ Is $\bar{M}$ van het gepolymeriseerde deel van het reactieproduct groter of kleiner dan $\bar{M}_{vpv}$? Licht het antwoord toe.
- 21 ☐ Verschilt $\bar{M}$ tien procent, meer dan tien procent of minder dan tien procent van $\bar{M}_{vpv}$? Licht het antwoord toe.

Methode 2.

Een andere eigenschap die met de gemiddelde molecuulmassa van een polymeer in verband staat, is de viscositeit of stroperigheid van zijn oplossing.

Een oplossing die veel lange ketens bevat, stroomt veel trager door een capillair dan een oplossing van bijvoorbeeld monomeer. De viscositeit wordt vrijwel uitsluitend bepaald door de lange ketens. Men noteert de gemiddelde molecuulmassa die na berekening volgt uit de viscositeitsmetingen, als $\bar{M}_{visc}$. $\bar{M}_{visc}$ is evenredig met de gemeten viscositeit.

- 22 ☐ Twee soorten polyetheen hebben eenzelfde $\bar{M}_{vpv}$. Uit viscositeitsmetingen blijkt de ene soort polyetheen een veel hogere $\bar{M}_{visc}$ te hebben dan de andere soort polyetheen. Welke conclusie trek je hieruit?
- 23 ☐ Als van een reactieproduct $\bar{M}_{visc}$ vrijwel gelijk is aan $\bar{M}_{vpv}$, wat volgt daaruit dan over de ketenlengten? Licht je antwoord toe.