

Elektrolyse van zilvernitraat 1976-I(I)

- 1 De positieve elektrode lost langzaam op, doordat Ag^+ -ionen in oplossing gaan (waarbij de valentie-elektronen van Ag achterblijven op de elektrode): $\text{Ag(s)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$.
De negatieve elektrode trekt Ag^+ -ionen uit de oplossing aan en ontlaaft ze tot metallisch zilver:
 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$.
- 2 Omdat uitsluitend bovenstaande reacties plaatsvinden, zal voor elk Ag^+ -ion dat bij de +elektrode ontstaat aan de -elektrode een Ag^+ -ion worden ontladen. De +elektrode is 54,0 mg lichter geworden \Rightarrow op de -elektrode heeft zich eveneens 54,0 mg zilver afgezet.
- 3 Volgens onderdelen 1 en 2 wordt er netto geen AgNO_3 verbruikt; er moet dus totaal in het toestel $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol AgNO_3 worden teruggevonden. Links: $1,30 \cdot 10^{-3}$ mol \Rightarrow rechts: $0,70 \cdot 10^{-3}$ mol AgNO_3 .
- 4 In beide elektroderuimten bevond zich oorspronkelijk $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol AgNO_3 (de helft van het aanwezige totaal). Bij de +elektrode neemt $[\text{Ag}^+]$ toe, doordat zich nieuwe Ag^+ -ionen vormen. Bij de -elektrode neemt $[\text{Ag}^+]$ af, doordat Ag^+ -ionen zich ontladen (zie 1). Hiernaast spelen twee andere effecten een rol die de uiteindelijke concentraties in beide elektroderuimten bepalen:
1. Transport van de ionen o.i.v. het elektrische veld.
 2. Na enige tijd diffusie van de ionen t.g.v. opgebouwde concentratieverschillen. Beide ionsoorten nemen dus een deel van het ladingstransport voor hun rekening.
- 5 Het totale elektrische ladingstransport is te berekenen uit de hoeveelheid zilver die neerslaat op de -elektrode (of verdwijnt bij de +elektrode):

$$54,0 \text{ mg Ag} \hat{=} \frac{54,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{108 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ag.}$$

Hierbij zijn eveneens $0,50 \cdot 10^{-3}$ mol Ag^+ -ionen (en $0,50 \cdot 10^{-3}$ mol elektronen) betrokken geweest. Uit de oplossing rechts zijn netto $0,30 \cdot 10^{-3}$ mol Ag^+ -ionen weggenomen (zie onderdeel 3). Er moeten dus $0,20 \cdot 10^{-3}$ mol Ag^+ -ionen zijn aangevoerd uit de linkerhelft van het toestel \Rightarrow 40% van het totale elektrische ladingstransport ($0,50 \cdot 10^{-3}$ mol) is afkomstig van transport van Ag^+ -ionen.

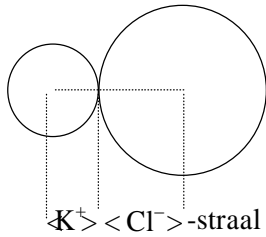
- 6 De ionen in de oplossing verplaatsen zich door twee oorzaken, nl. concentratieverschillen (diffusie) en potentiaalverschillen (beweging in een elektrisch veld).

De diffusiebeweging van NO_3^- -ionen (van links naar rechts) werkt de verplaatsing van deze ionen o.i.v. het elektrische veld (van rechts naar links) tegen. Het concentratieverschil van $[\text{NO}_3^-]_{\text{links}}$ en $[\text{NO}_3^-]_{\text{rechts}}$ zal zo lang toenemen, totdat een dynamisch evenwicht is ontstaan tussen de beide stromen heen- en teruggaande NO_3^- -ionen \Rightarrow na enige tijd geen *netto* ladingstransport meer t.g.v. NO_3^- -ionenverplaatsing. De verplaatsing van Ag^+ -ionen d.m.v. diffusie is van links naar rechts, dus in dezelfde richting als de verplaatsing t.g.v. het elektrische veld. De ontlading en vorming van Ag^+ -ionen zijn echter processen, die zich afspelen in de onmiddellijke omgeving van de elektroden. Daarom treedt aanvankelijk bij de kraan nog geen diffusiestroom van Ag^+ -ionen op. Deze komt pas op gang als de concentratieveranderingen bij de kraan merkbaar worden en hij bereikt een maximum op het moment dat de nitraationen geen bijdrage meer leveren aan het netto ladingstransport.

Vanaf dat moment geschiedt het netto elektrisch ladingstransport voor 100% door Ag^+ -ionenverplaatsing.

Dipoolmoment 1976-I(II)

7 □



Afstand der zwaartepunten = K^+ -straal + Cl^- -straal =
 $1,33 \cdot 10^{-10} \text{ m} + 1,81 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 3,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ($e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
 Dipoolmoment = $1,6 \cdot 10^{-19} \times 3,14 \cdot 10^{-10} \text{ C m} = 5,0 \cdot 10^{-29}$
 (C m is Coulomb meter).

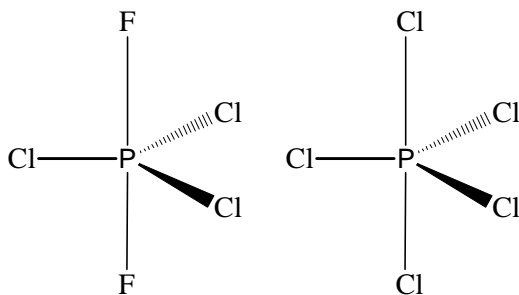
8 □

In de gasfase is er blijkbaar *geen* sprake van echte (bolsymmetrische) ionen. De afstand van de ionkernen is waarschijnlijk in de gasfase niet veel veranderd. De elektronenwolk van het Cl^- -ion vervormt richting het K^+ -ion, waardoor het centrum van de minlading niet meer samenvalt met het middelpunt van het chloride-ion \Rightarrow dipoolmoment is lager dan theoretisch te verwachten was.

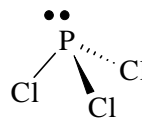
De toestand in de gasfase kan men zich voorstellen als een bolsymmetrische elektronenomringing van het Cl^- -ion, die vervormd (uitgerekt) is in de richting waarin een K^+ -ion de elektronen aantrekt. In KCl-kristallen treedt een dergelijke vervorming *niet* op, doordat elk Cl^- -ion door zes K^+ -ionen is omringd.

9 □

Blijkbaar is bij de fosforpentahalogeniden de omringing zodanig, dat compensatie van de gepolariseerde bindingen optreedt. Dit is mogelijk bij een trigonale bipyramide:

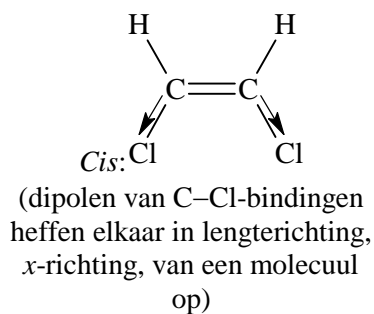
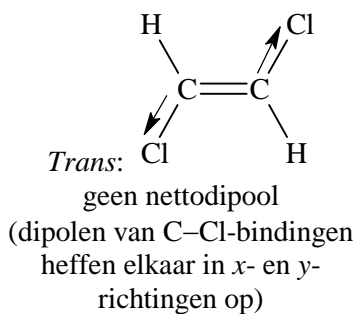


Opmerking: Fosfor heeft *d*-banen, zodat het meer dan acht elektronen rond zich een plaats kan geven.



Aan fosfortrichloride moet niet een vlakke structuur (geen dipoolmoment) worden toegeschreven, maar een tetraëdrische, waarbij in één der richtingen het vrije elektronen paar is geplaatst (vergelijk dit met NH_3 !)

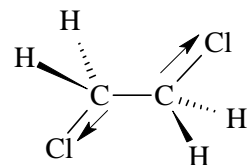
10 □



In de figuren zijn de C-Cl-dipolen als vectoren aangegeven; deze kun je ontbinden in *x*- en *y*-richting

11 □

In de stand waarbij de beide Cl-atomen zo ver mogelijk van elkaar afstaan (vergelijkbaar met het *trans*-isomeer bij *dichlooretheen*, zie figuur), heffen de C-Cl-dipolen elkaar op, zodat er geen netto-effect naar buiten toe meetbaar zou zijn:

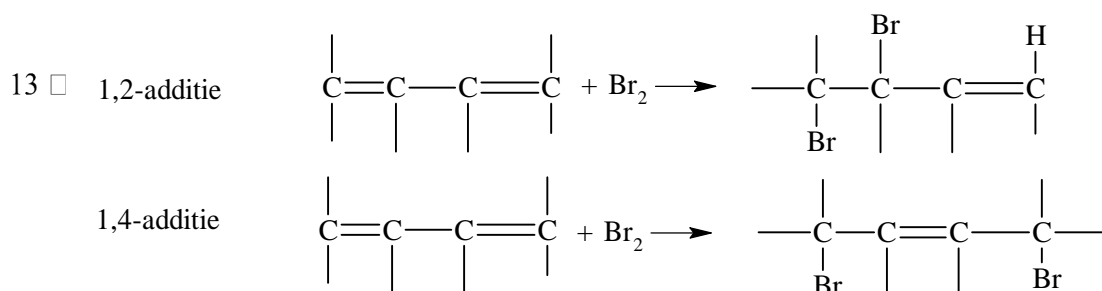


12 □

Dat er toch een dipool moment wordt gemeten, wordt veroorzaakt door de *vrije draaibaarheid* om de enkele C-C-binding. Daardoor zullen de C-Cl-dipolen steeds andere standen t.o.v. elkaar innemen. Alleen de in onderdeel 11 □ beschreven stand levert daarbij geen bijdrage aan een dipoolmoment. Alle overige standen wel, omdat de dipolen daarbij niet in elkaars verlengde liggen.

Opmerking: De verschillende standen, die door draaiing in elkaar kunnen overgaan, noemen we rotameren ('rotatie-isomeren').

1,2 en 1,4! 1976-I(III)

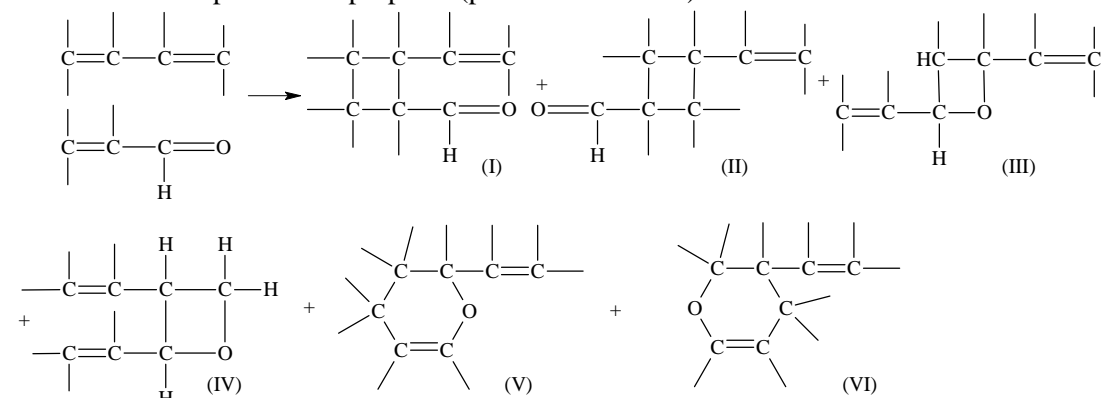


Opmerking: De structuurformules zijn niet ruimtelijk juist getekend. Losse elektronenparen vanuit C wijzen op C-H-bindingen.

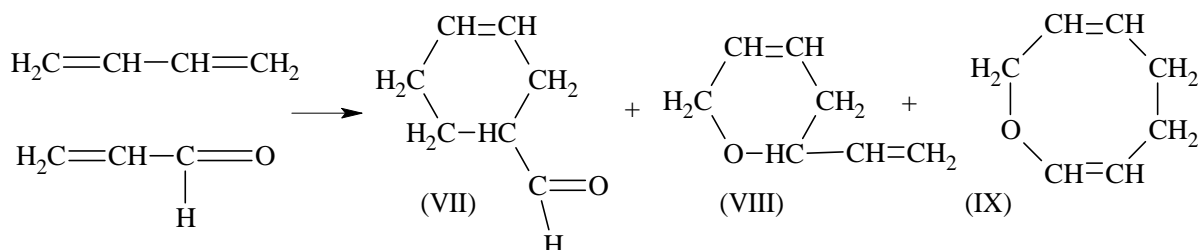
14 □ Hier treedt een additie op met een geheel ander reactiemechanisme.

Bij 1,2-additie van but-1,3-dieen kan propenal (theoretisch) op drie manieren reageren met zijn π -elektronen (niet zoals bij broom met σ -elektronen):

1. Met de C=C-binding (producten I en II).
2. Met de C=O-binding (producten III en IV).
- 3 Met de 1- en 4-positie van propenal (producten V en VI).



15 □ Als but-1,3-dieen met C(1) en C(4) addeert treden ook weer de drie mogelijkheden voor propenal op, met respectievelijk de producten VII, VIII en IX.



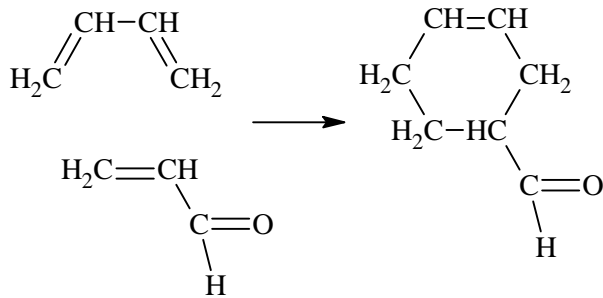
Opmerking: De producten V, VI en IX, waarbij propenal met 1- en 4-positie reageert behoeft in het examen niet vermeld te worden.

16 □ Het destillaat vertoont nog additievermogen voor broom \Rightarrow het bevat C=C-binding(en).

Dit geeft *geen* uitsluitel over probleem I. want mogelijke producten met een C=C-binding komen voor bij alle additietypen (zie 14 □ en 15 □). Ook *geen* uitsluitel over probleem II omdat additie van broom ook mogelijk blijft als de C=C-binding van propenal heeft gereageerd (zie producten I, II en VII).

- 17 Reducerend vermogen wijst op de aanwezigheid van een aldehydegroep. Daarvan is een voorbeeld te geven zowel bij onderdeel 14 (product I) als bij onderdeel 15 (product VII), zodat *geen* uitsluitel over probleem I wordt verkregen. Over probleem II wordt *wel* uitsluitel verkregen, omdat bij reactie van de C=O groep het reducerend vermogen van deze groep verloren zou gaan \Rightarrow propenal reageert met zijn C=C-binding (in aanmerking komen de producten I, II en VII).
- 18 Aanvullende informatie wordt verkregen uit de fysische eigenschappen van het destillaat: een *kookpunt* en een *smeltpunt* \Rightarrow zuivere stof.

Bij 1,2-additie is de vorming van I even waarschijnlijk als die van II \Rightarrow reactiemengsel (dit heeft een kook- en *smeltraject*). Er treedt dus blijkbaar 1,4-additie op (alleen product VII) met de vorming van een 6-ring (energetisch gunstige hoeken):

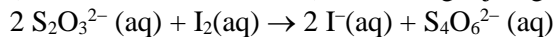


Opmerking: Het gegeven mechanisme onder 18 valt buiten het VWO examen

Snelheid van persulfaat 1976-I(IV)

- 19 De oxidator $S_2O_8^{2-}$ ($S_2O_8^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 SO_4^{2-}$) reageert met de reductor I^- ($2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-$) volgens de vergelijking $S_2O_8^{2-}(aq) + 2 I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2 SO_4^{2-}(aq)$

Op vergelijkbare wijze komt men met de oxidator ($I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$) en de reductor ($2 S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2 e^-$) tot de vergelijking van de tweede redoxreactie:



Opmerking. ' Op grond van de normaalpotentialen kan $S_2O_8^{2-}$ ook direct met $S_2O_3^{2-}$ reageren. Blijkt echter in de praktijk niet plaats te vinden, waarschijnlijk door sterke (elektrische) afstoting der negatief geladen ionen.

- 20 Bij begin: 50 mL met $[S_2O_8^{2-}] = 0,08 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow 0,08 / 20 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ persulfaat aanwezig. Op het moment dat de blauwe kleur opnieuw verschijnt is alle thiosulfaat geoxideerd door vrijkomend jood.

Toegevoegd: $0,50 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \text{ mol } S_2O_3^{2-} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol } S_2O_3^{2-}$. Deze ionen zijn weggenomen met $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol } I_2$ dat gevormd is door reactie van eveneens $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol } S_2O_8^{2-}$ (met I^-). Er is dus nog over: $4 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-4} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol } S_2O_8^{2-}$ (afgerond op twee cijfers en afgezien van persulfaatverbruik bij de I_2 -vorming, indicatoreffect).

- 21 Uit onderdeel 20 volgt: in eerste 120 s is $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol } S_2O_8^{2-}$ omgezet. Het volume van de oplossing is $50 + 50 + 0,5 = 100,5 \text{ mL} \approx 100 \text{ mL}$.

$$\text{Gem. reactiesnelheid } s = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{120} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s per } 100 \text{ mL.}$$

- 22 De tijd tussen twee blauwkleuringen (en toevoegingen van nieuw thiosulfaat) neemt toe – er wordt steeds langzamer I_2 gevormd – reactiesnelheid neemt af.
- 23 De snelheid neemt af omdat $[S_2O_8^{2-}]$ afneemt (I^- wordt steeds weer teruggevormd).
- 24 Ja, als er een evenredigheid bestaat tussen $[S_2O_8^{2-}]$ en de reactiesnelheid, dan moet gelden:

$$\bar{s} = k_1[S_2O_8^{2-}] \text{ of } \frac{\bar{s}}{[S_2O_8^{2-}]} \text{ moet constant zijn } (k_1) \text{ zijn.}$$

De gemiddelde reactiesnelheid is de concentratieverandering tussen twee blauwkleuringen gedeeld

door de tijd die daartussen verloopt. Als $[S_2O_8^{2-}]$ kan men het beste de gemiddelde waarde nemen tussen twee blauwkleuringen (de afname van $[S_2O_8^{2-}]$ bij elke nieuwe blauwkleuring bedraagt $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/100 mL zie onderdeel 21 □).

Voorbeeld van berekening:

Tijd tussen twee blauwkleuringen		Gemidd. conc. (mol per 100 mL)	Berekening	k_1
120	(1 ^e → 2 ^e)	$38,75 \cdot 10^{-4}$	$\frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{38,75 \cdot 10^{-4}} \Big/ \frac{\quad}{120}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
165	(5 ^e → 6 ^e)	$28,75 \cdot 10^{-4}$	$\frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{28,75 \cdot 10^{-4}} \Big/ \frac{\quad}{165}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
245	(9 ^e → 10 ^e)	$18,75 \cdot 10^{-4}$	$\frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{18,75 \cdot 10^{-4}} \Big/ \frac{\quad}{245}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
490	(13 ^e → 14 ^e)	$8,75 \cdot 10^{-4}$	$\frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{8,75 \cdot 10^{-4}} \Big/ \frac{\quad}{490}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$

25 □ De proef kan op verschillende wijzen worden uitgevoerd, maar hij moet aan de volgende voorwaarden voldoen:

1. Gebruik dezelfde soort proef als hierboven beschreven.
2. Neem een belangrijke overmaat $S_2O_8^{2-}$ -ionen, zodat $[S_2O_8^{2-}]$ vrijwel constant is tijdens de reactie.
3. Voer de proef uit met minstens drie verschillende concentraties van I^- -ionen.
4. De toegevoegde hoeveelheid $S_2O_3^{2-}$ -ionen moet kleiner zijn dan de laagste gebruikte hoeveelheid I^- -ionen. (Te denken valt aan een constante $[S_2O_3^{2-}]$, maar ook aan $[S_2O_3^{2-}]$ als vast percentage van $[I^-]$, bv. $[S_2O_3^{2-}] = \frac{1}{5} [I^-]$)