

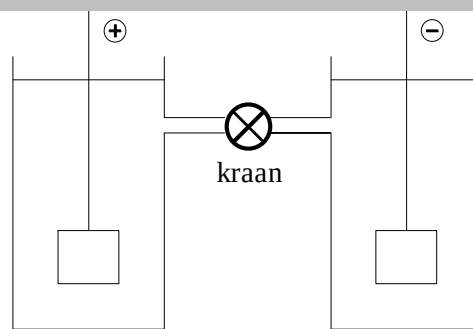
Elektrolyse van zilvernitraat 1976-I(I)

Wanneer men bij de elektrolyse van een oplossing van zilvernitraat in water gebruik maakt van zilveren elektroden, blijkt de massa van de positieve elektrode geleidelijk af te nemen, terwijl aan de negatieve elektrode zilver wordt afgezet.

In het hiernaast getekende toestel wordt een oplossing gebracht van $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol zilvernitraat. De kraan in de verbindingsbuis verdeelt de oplossing in twee gelijke delen. Men schakelt nu de spanningsbron in en opent de kraan. Bij de aangelegde spanning treden aan de elektroden geen andere dan de hierboven beschreven verschijnselen op.

Na enige tijd schakelt men de spanning uit en sluit de kraan. Vervolgens brengt men de hoeveelheid oplossing uit de linker- resp. de rechterhelft van het toestel over in twee afzonderlijke bekeerglazen; bij analyse blijkt dat beide bekeerglazen uitsluitend zilvernitraat in oplossing bevatten.

De vloeistof uit de linkerhelft van het toestel bevat $1,30 \cdot 10^{-3}$ mol opgelost zilvernitraat. Bovendien stelt men vast dat de positieve elektrode 54,0 mg lichter is geworden.



- 1 ☐ Geef het lichter worden van de positieve elektrode en de afzetting van zilver aan de negatieve elektrode in vergelijkingen weer.
- 2 ☐ Hoeveel mg zilver is aan de negatieve elektrode afgezet?
- 3 ☐ Hoeveel mol opgelost zilvernitraat bevat de vloeistof afkomstig uit de rechterhelft van het toestel?
- 4 ☐ Geef een verklaring voor de geconstateerde concentratieveranderingen.
- 5 ☐ Welk percentage van het transport van elektrische lading door de kraan moet je toeschrijven aan verplaatsing van zilverionen?

Men voert de proef opnieuw uit, maar handhaaft het spanningsverschil langer. Uit de resultaten van de nieuwe proef leidt men af dat nu een groter percentage van het ladingstransport door de kraan moet worden toegeschreven aan de verplaatsing van zilverionen.

- 6 ☐ Geef een verklaring voor dit verschil in percentages.

Dipoolmoment 1976-I(II)

Van veel stoffen kan men een aantal eigenschappen verklaren wanneer men aanneemt dat die stoffen bestaan uit moleculen met een dipool. Onder een molecuul met een dipool verstaat men een molecuul waarin het zwaartepunt van de positieve ladingen niet samenvalt met dat van de negatieve ladingen. Bij een tweeatomig molecuul met een dipool kent men aan het atoom dat zich aan de negatieve zijde bevindt een grotere elektronegativiteit toe dan aan het andere atoom. Voor elektronegativiteit zie tabel 40A.

Een belangrijke eigenschap van moleculen is het dipoolmoment. Dit wordt gedefinieerd als het product van de hoeveelheid positieve lading en de afstand tussen de zwaartepunten van de ladingen in het molecuul. Er bestaan verschillende experimenten waaruit men de grootte van het dipoolmoment van de moleculen van een stof kan afleiden.

De (relatieve) molecuul massa van kaliumchloride in de gasfase bedraagt 74,5. Men kan veronderstellen dat kaliumchloride in de gasfase bestaat uit moleculen die elk zijn opgebouwd uit een K^+ -ion en een Cl^- -ion.

- 7 ☐ Bereken, uitgaande van deze veronderstelling, de grootte van het dipoolmoment van een molecuul kaliumchloride in de gasfase. Gebruik de Binastabellen 7 en 40 en vermeld de eenheid waarin je het dipoolmoment hebt uitgedrukt.

Uit metingen aan kaliumchloride in de gasfase blijkt dat de waarde van het dipoolmoment van een molecuul kaliumchloride aanmerkelijk kleiner is dan de onder 7 ☐ bedoelde waarde.

- 8 ☐ Beschrijf hoe men zich een molecuul kaliumchloride in de gasfase kan voorstellen in overeenstemming met dit experimentele resultaat.

Er bestaat een aantal verbindingen die men fosforhalogeniden noemt. Zo kent men fosfortrichloride (PCl_3), fosfortrichloridedifluoride (PCl_3F_2) en fosforpentachloride (PCl_5)

Men neemt aan dat fosforhalogeniden bestaan uit moleculen waarin de halogeenatomen gebonden zijn aan het fosforatoom. Uit experimenten met deze drie stoffen in de gasfase blijkt dat alleen aan een molecuul fosfortrichloride een dipool moet worden toegekend.

- 9 ☐ Beschrijf of teken voor elk van de drie genoemde fosforhalogeniden hoe je de ruimtelijke bouw van een molecuul voorstelt in overeenstemming met het bovenstaande.

Er bestaat zowel *cis*- als *trans*-1,2-dichlooretheen.

- 10 ☐ Geef voor elk van deze stoffen aan of je op grond van de ruimtelijke bouw al dan niet een dipool verwacht.
- 11 ☐ Bij welke ruimtelijke voorstelling van een molecuul 1,2-dichloorethaan verwacht je dat dit molecuul géén dipool heeft?
- 12 ☐ Welke conclusie trek je uit het feit dat aan moleculen 1,2-dichloorethaan op grond van metingen wél een dipool moet worden toegekend?

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

Buta-1,3-dieen (C_4H_6 , kookpunt -5°C), is tamelijk reactief, zoals blijkt uit polymerisatiereacties en uit additiereacties met andere stoffen. Zo wordt per mol butadieen een eerste mol broom snel geaddeerd, een tweede mol broom veel langzamer. De additie van het eerste mol broom kan, afhankelijk van de omstandigheden, op twee manieren verlopen.

Er kan 1,2-additie optreden waarbij 1,2-dibroombut-3-een ontstaat, maar er kan ook 1,4-additie optreden, waarbij 1,4-dibroombut-2-een ontstaat.

- 13 ☐ Geef de 1,2-additie en de 1,4-additie weer in reactievergelijkingen met structuurformules.

Buta-1,3-diëen kan ook onverzadigde verbindingen adderen. Zo ontstaat met etheen een additieproduct C_6H_{10} (kookpunt 83°C). Men kan butadieen ook met propenal (kookpunt 52°C) laten reageren. Het reactieproduct van de laatstgenoemde reactie wordt nader onderzocht om de volgende problemen op te lossen:

I of butadieen een 1,2- dan wel een 1,4-additiereactie aangaat met propenal;

II of bij de additiereactie de $\text{C}=\text{C}$ -binding dan wel de $\text{C}=\text{O}$ -binding van propenal is betrokken.

- 14 ☐ Geef de structuurformules van de stoffen die je kunt verwachten als butadieen een 1,2-additiereactie aangaat met propenal.
- 15 ☐ Geef ook de structuurformules van de stoffen die je kunt verwachten als butadieen een 1,4-additiereactie aangaat met propenal.

Het reactieproduct blijkt een vloeistof te zijn die bij 164°C vrijwel volledig over destilleert. Dit destillaat heeft een smeltpunt van -96°C . Het heeft nog additievermogen voor broom en het reducerend vermogen dat men bij alkanalen aantreft.

- 16 ☐ Kun je op grond van het additievermogen van het destillaat probleem I en/of probleem II oplossen? Licht je antwoord toe.
- 17 ☐ Kun je op grond van het reducerend vermogen van het destillaat probleem I en/of probleem II oplossen? Licht je antwoord toe.
- 18 ☐ Welke conclusie trek je nu uit de overige resultaten van het onderzoek? Licht je antwoord toe.¹

¹ Lees: trek je nu uit de overige gegevens van het destillaat?

Snelheid van persulfaat 1976-I(IV)

Kaliumpersulfaat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) is een witte, vaste stof die met water een kleurloze oplossing vormt. De normaalpotentiaal van het redoxkoppel $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ bedraagt + 2,0 volt. Voegt men aan de kaliumpersulfaatoplossing een oplossing van kaliumjodide toe, dan treedt een langzaam verlopende reactie op, waarbij jood wordt gevormd.

Iemand wil onderzoeken hoe de snelheid van deze reactie afhangt van de concentratie van het persulfaat. Hij definieert de snelheid van deze reactie als het aantal molen persulfaat dat per seconde in 100 mL oplossing wordt omgezet.

Bij constante temperatuur voert hij de volgende proef uit.

Hij neemt 50 mL van een 0,08 molair² kaliumpersulfaatoplossing en 50 mL van een 0,1 molair kaliumjodideoplossing. De laatste oplossing bevat bovendien een weinig stijfjel.

Op het tijdstip $t = 0$ voegt hij onder roeren de beide oplossingen samen. Vrijwel onmiddellijk ontstaat de donkerblauwe kleur, die kenmerkend is voor een oplossing die stijfjel en jood bevat.

De onderzoeker voegt nu direct 0,50 mL van een 1,0 molair natriumthiosulfaatoplossing toe en roert opnieuw, waarna de donkerblauwe kleur snel verdwijnt. Na 120 seconden wordt de oplossing echter opnieuw blauw.

- 19 ☐ Geef de vergelijkingen voor de reactie van kaliumpersulfaat met kaliumjodide in oplossing en voor de reactie van jood met natriumthiosulfaat in oplossing.
- 20 ☐ Hoeveel mol persulfaat was bij het begin van de proef aanwezig en hoeveel mol is er nog aanwezig op het moment waarop de blauwe kleur voor de tweede keer verschijnt?
- Direct na het opnieuw verschijnen van de blauwe kleur voegt de onderzoeker weer, onder roeren, 0,50 mL van de natriumthiosulfaatoplossing toe. Hij herhaalt deze handelingen elke keer wanneer de blauwe kleur weer zichtbaar wordt.
- De tijdstippen waarop de blauwe kleur verschijnt, zijn in onderstaande tabel vermeld:
- 0 - 120 - 245 - 385 - 535 - 700 - 890 - 1085 - 1300 - 1545 - 1830 - 2165 - 2530 - 3020 - 3650 - 4500 - 5890.
- Als 17 maal 0,50 mL natriumthiosulfaatoplossing is toegevoegd, blijkt dat de blauwe kleur zelfs na 24 uur niet is teruggekeerd; de onderzoeker beëindigt dan de proef.
- 21 ☐ Bereken voor de eerste 120 seconden de gemiddelde reactiesnelheid, zoals deze hierboven is gedefinieerd.
- 22 ☐ Leid af uit de tabel in welke zin de reactiesnelheid gedurende de proef verandert.
- 23 ☐ Hoe verklaar je de optredende verandering van de reactiesnelheid?
- 24 ☐ Kan men uit de gegevens afleiden dat de reactiesnelheid evenredig is met de concentratie van het persulfaat? Licht je antwoord toe m.b.v. enkele geschikt gekozen gegevens uit de tabel.
- 25 ☐ Beschrijf kort een proef die men kan uitvoeren om het verband tussen de reactiesnelheid en de jodideconcentratie op te sporen.

² Onder een 1 molair oplossing verstaat men een oplossing waarin per liter 1 mol stof is opgelost.