EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1976, TWEEDE TIJDVAK, uitwerkingen

## Schudden verdeelt 1976-II(I)

1. *K*v = 26,5 = . Stel dat de concentratie in tetra door watertoevoeging daalt met *x* mol/L, dan stijgt [Br2(aq)] tot *x* mol/L (zelfde volume!). Dus geldt:

26,5 = ⇒ *x* = 3,64⋅10−4 ⇒ [Br2(tetra)] = 0,01 −3,64⋅10−4 = 9,63⋅10−3 mol/L.

1. Er bestaat een zuur-base-evenwicht in de waterlaag en een verdelingsevenwicht van het *ongeprotolyseerde* zuur tussen de benzeen- en de waterlaag.
2. Stel 2,4-dinitrobenzenol voor als HZ:

Met een beginconcentratie van HZ van 1,00⋅102 mol/L stelt het volgende evenwicht zich in:

HZ + H2O ⇌ Z + H3O+

pH = 2,70 ⇒ log[H3O+] = 0,30 − 3 ⇒ [H3O+] = 2,0⋅103 mol/L

Het ontstaan van H3O+- en Z-ionen doet de oorspronkelijke [HZ] afnemen tot 1,00⋅102 − 2,0⋅103 = 8,0⋅103 mol/L. Zodat geldt:

 = = 5,0⋅10−4 (mol L−1)

1. Na de verdeling van de stof (HZ) over beide lagen wordt uit praktische overwegingen ook de hoeveelheid geprotolyseerde stof (Z) in de verdelingsconstante opgenomen:
2. Door het uitschudden met benzeen wordt de waterige oplossing minder zuur, pH = 3,70 ⇒
[H3O+] = 2,0⋅104 mol/L.

Omdat *K*z een constante is, alleen van de temperatuur afhankelijk, kan nu [HZ(aq)] worden berekend:

 ⇒ [HZ(aq)] = = 8,0⋅10−5 mol/L.

Oorspronkelijk in de 100 mL water aanwezig: 1,00⋅103 mol HZ (+Z), nl. 1/10 deel van het totaal van onderdeel 3 . Over in de 100 mL water: 8,0⋅106 mol HZ en 2,0⋅105 mol Z−. Dus in benzeenlaag (100 mL): 1,00⋅10−3 − 8,0⋅10−6 − 2,0⋅10−5 = 97,2⋅105 mol HZ.

[HZ(benzeen)] = 97,2⋅104 mol/L ⇒ *K*V = = 35 (afgerond op twee cijfers).

1. De *totale* hoeveelheid HZ en Z in de waterlaag is bekend (zie 5 ). De resterende hoeveelheid zuur is dus in de benzeenlaag aanwezig (in welke vorm dan ook). Als benzeen basisch zou zijn, zou de teller van *K*V weliswaar de term [Z(benzeen)] bevatten, maar deze verandert daarbij niet in waarde, dus ook *K*v niet.

Opmerking: Het is theoretisch juister om Kv te definiëren als , waarbij dus alleen gekeken wordt naar de verdeling van een stof in exact dezelfde vorm. In dat geval wordt berekend Kv = 122 (onderdeel e) en als benzeen basisch zou zijn, zou Kv hiervoor veranderen (onderdeel f).
Deze benadering gaat voorbij aan het feit dat vele stoffen zich in een organisch oplosmiddel heel anders gedragen dan in water (denk aan solvatatie, H-brugvorming, dimerisatie, complexvorming, e.d.) en is dus niet praktisch.

## Metalen staan te dringen 1976-II(II)

1. Er vindt een redoxreactie plaats, totdat hetzelfde evenwicht, als beschreven, is bereikt (ligt sterk naar links):

2 Ag(s) + Cu2+(aq) ⇌ 2 Ag+(aq) + Cu(s)

1. Aan de zilverelektrode: Ag+(aq) + e− → Ag(s)

Aan de koperelektrode: Cu(s) → Cu2+(aq) + 2 e−

Uit de ligging van het evenwicht in onderdeel 7  kan (ten overvloede) worden afgeleid dat Ag edeler is dan Cu. Aan de zilverelektrode worden dus bij voorkeur elektronen gebonden. Daartoe stromen elektronen van de Cu-elektrode naar de (relatief) *positieve* Ag-elektrode.

1. De in 8  geschetste reacties gaan door totdat de potentiaal, behorend bij de afgenomen [Ag+], gelijk is aan die, behorend bij de toegenomen [Cu2+]. Er zal daarbij zeker kopernitraat bij de Cu-elektrode aanwezig zijn, maar eveneens een *lage* concentratie van zilvernitraat bij de Ag-elektrode (elektrodereacties zijn evenwichtsreacties!).

*Opmerking:* Dit is ook te zien uit de vergelijking van Nernst voor een galvanische cel als de beschrevene: *V* = *V*o(Ag) − *V*o(Cu) + 0,059 log [Ag+] −  log[Cu2+]. De cel is stroomloos ⇒
*V* = 0 ⇒ de logaritmische termen moeten een eindige waarde hebben ⇒ zowel [Ag+] als [Cu2+] zijn ongelijk nul.

1. Bij een andere temperatuur behoort een andere evenwichtsligging. Volgens het gegeven is de vorming van Ag en Cu2+ uit Ag+ en Cu exotherm en dus zal het evenwicht (zie onderdeel 7 ) bij verwarming naar rechts verschuiven (in endotherme richting) ⇒ er is weer elektronen*trans*port mogelijk (de stroom door de draad is tegengesteld aan die bij 8 ), totdat de nieuwe evenwichtstoestand is bereikt.

In termen van de Nernstvergelijkingen kunnen we zeggen dat *V*o voor beide halfreacties verandert bij verwarming ⇒ *V* ≠ 0 ⇒ er loopt een stroom (korte tijd), totdat opnieuw geldt *V* = 0.

## Methyleen 1976-II(III)

1. Methyleendeeltjes, ontstaan door ontleding van diazomethaan, combineren paarsgewijze tot etheen:



1. 
Methyleen kan zich dringen tussen een C-atoom en een H-atoom van ethaan (methyleenkoolstof komt dan eindstandig), maar ook tussen de twee C-atomen van ethaan (methyleenkoolstof komt dan in het midden).
2. Voor de eerste mogelijkheid, genoemd onder 12 , moet een C−H-binding worden verbroken, voor de tweede een C−C-binding. Daar deze laatste een lagere bindingsenthalpie heeft (zie BINAS tabel 58), verdient de tweede mogelijkheid de voorkeur.
3. Op grond van de voorkeur, uitgesproken onder 13 , zou de vijfring zich moeten verwijden tot een zesring (cyclohexaan). Cyclohexaan blijkt niet voor te komen, wel methylcyclopentaan, dat kan worden verklaard via verbreking van een C−H-binding (eerste voorstelling onder 12 ).
4. Een wezenlijk verschil met het eerdere experiment vormt de aanwezigheid van de ketongroep. Blijk baar speelt deze een belangrijke rol bij het verloop van de reactie 11 .

Opmerking: De methyleengroep wordt uitsluitend ingevoerd naast het koolstofatoom dat dubbelgebonden is aan zuurstof (de reactie gaat zelfs door van cycloheptanon naar cycloöctanon).

1. Na de reactie met kalium ontstaat uit 2-methylpropaan-2-ol de sterke base (CH3)3COK:



De alcohol wordt weer teruggevormd, dus moet de base met een zuur hebben gereageerd. Als zuur komt alleen trichloormethaan in aanmerking:



Uit het negatieve deeltje dat hierbij is gevormd, ontstaan dichloormethyleen en chloride-ionen:



CCl2-deeltjes adderen aan cyclohexeen tot het bicyclische gegeven product, of combineren paarsgewijze tot tetrachlooretheen:



## De snelheid van soda 1976-II(IV)

1. Dit is een zuur-basereactie van twee vaste stoffen: Na2CO3 + 2 NaHSO4 → 2 Na2SO4 + H2O + CO2.
2. Toegevoegd water lost een gedeelte der ionen op, zodat ze (snel) in oplossing kunnen reageren i.p.v. via (langzame) reactie aan het contactoppervlak:
CO32−(aq) + H2O(l) ⇌ HCO3−(aq) + OH−(aq)
HSO4−(aq) + H2O(l) ⇌ SO42−(aq) + H3O+(aq)
H3O+(aq) + HCO3−(aq) → CO2(g) + 2 H2O(l)
H3O+(aq) + OH−(aq) ⇌2 H2O(l)

Doordat de beide laatste processen (vrijwel) aflopende reacties zijn, worden ook de eerdere evenwichten naar rechts aflopende reacties.

1. H3C−CO−O−CO−CH3 + H2O → 2 H3C−COOH
H3C−CO−O−CO−CH3 + 2 OH−(aq) → 2 H3C−COO−(aq) + H2O

Opmerking: De reactie met loog verloopt sneller, omdat de reactie begint met een aanval van OH−-ionen (i.p.v. neutrale watermoleculen) op de positief gepolariseerde koolstofatomen van de anhydridegroep.

1. De eerste veronderstelling is niet waarschijnlijk, omdat de beschreven reactie vrij snel verloopt, terwijl de reactie van ethaanzuuranhydride met water een langzaam proces is (gegeven bij onderdeel 18 ).
2. De snelheid van de reactie tussen ethaanzuuranhydride en OH−-ionen zal zowel van [OH−] afhangen, als van de mate waarin de waterlaag en het ethaanzuuranhydride gemengd worden (oppervlakteproces!). Bij uitvoering I is vanaf het begin de maximale [OH−] aanwezig (verzadigde Na2CO3-oplossing), bij uitvoering II neemt [OH−] toe tijdens het oplossen.

De mate waarin de lagen met elkaar gemengd worden, lijkt niet opvallend verschillend voor beide uitvoeringen. Een sneller reactieverloop bij uitvoering I is daarom aannemelijk op grond van de hogere OH−-ionenconcentratie.

1. Ogenschijnlijk tegenstrijdig met het bovenstaande geeft uitvoering I een *langzamere* gasontwikkeling. De vormingssnelheid van CO2 is echter *geen goede maat* voor de ontledingssnelheid van ethaanzuuranhydride, omdat CO2 ontstaat in een *volgreactie,* onafhankelijk van de reactie tussen ethaanzuuranhydride en OH−-ionen.
2. Deze volgreactie wordt aflopend als [CO2(aq)] de maximale concentratie van CO2 in water overschrijdt en gasontwikkeling begint.

Bij proef I zal de terug reactie van koolzuur met OH−-ionen uit het protolyse-evenwicht:

HCO3−(aq) + H2O(l) ⇌ H2CO3(aq) + OH−(aq) ⇌ CO2(g) + H2O(l) + OH−(aq)

een belangrijke rol spelen t.g.v. de veel hogere [OH−]; daardoor zullen er minder opgeloste CO2-moleculen ontstaan, zodat ze geen kans krijgen uit de oplossing te ontwijken (vooral aan het begin van de proef; zie ook onderdeel 21 ).