EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1977, TWEEDE TIJDVAK, uitwerkingen

## Additie 1977-II(I)

1. 
2. Er zijn twee manieren waarop HBr kan adderen:

1. H komt aan C(2) en Br aan C(1). Dit levert één product (1,3-dibroompropaan).

2. H komt aan C(1) en Br aan C(2). Dit levert twee producten (de twee optische antipoden van 1,2-dibroompropaan).

Producten in structuurformules:



1. 4 HBr + O2→ 2 H2O + 4 Br⋅



1. 
2. *Conclusie:* Het optreden van zowel 1,3-dibroompropaan als 1,2-dibroompropaan als product wijst erop dat beide mechanismen kunnen optreden (zie onderdelen 3  en 4 

Het eerste mechanisme overheerst als er zuurstof aanwezig is (snelle reactie), in afwezigheid van zuurstof treedt het tweede mechanisme op (langzame reactie).

1. De volgende radicaalreactie is ook mogelijk, maar door de geringe concentratie van Br⋅ minder waarschijnlijk:



## Stralen 1977-II(II)

1. De afstand van 2 C-atomen gelegen op de hoekpunten van de tetraëder (1,63 × 54 = 2,51 Å), dus de afstand van onderling *niet-gebonden* C-atomen.
2. De atoomstraal van C is dan 0,77 Å (de helft van de C−C-binding). van Cl is hij 1,00 Å (de helft van de Cl−Cl-binding). dus de C−Cl-binding zou 1,77 Å bedragen (dat klopt met de waarde van 1,78 Å uit de tabel).
3. 

Uit de gegevens is bekend dat de afstand tussen de hoekpunten van de tetraëder 1,63 × zogroot is als de afstand tussen hoekpunt en zwaartepunt. De Cl−Cl-afstand zal 1,63 × 1,77 = 2,89 Å bedragen.

De bollen zijn afgeplat in de richting waarin atoombinding optreedt.

1. 
2. Het genoemde model is *niet* bruikbaar. Bij de plaatsing van de Cl-atomen rond het C-atoom blijkt er niet genoeg ruimte om de elektronen ongehinderd op 'vanderwaalsstraalafstand’ van de Cl-kernen te plaatsen.
3. Uit de onderdelen 10  en 11  blijkt, dat de afstand van twee ongebonden (Cl)atomen ook *kleiner* kan zijn dan tweemaal de vanderwaalsstraal (van Cl). De afstand tussen twee ongebonden C-atomen (2,51 Å in de diamant) geeft dus *geen* zekerheid omtrent de waarde van de vanderwaalsstraal van een C-atoom.

(Opmerking. Binastabel 39A geeft 1,85 Å als vanderwaalsstraal voor C. Hoe deze waarde gemeten is, is ons niet bekend.)

## Reductor en oxidator 1977-II(III)

1. Broom treedt op als oxidator (Br2 + 2 e− → 2 Br−) en H2O2 als reductor
(2 H2O + H2O2 → 2 H3O+ + O2 + 2 e−); dus de totale redoxvergelijking luidt:

2 H2O(l) + H2O2(aq) + Br2(aq) → 2 Br−(aq) + O2(g) + 2 H3O+(aq)

1. Bromide-ionen treden op als reductor (2 Br− → Br2 + 2 e−) en H2O2 als oxidator (2 H3O+ + 2 Br− + H2O2 → Br2 + 4 H2O), zodat de totale redoxvergelijking luidt:

2 H3O+(aq) + H2O2(aq) + 2 Br−(aq) → Br2(aq) + 4 H2O(l)

1. Br2 wordt Br− (o.i.v. H2O2) en Br− wordt weer Br2 (ook o.i.v. H2O2). Steeds opnieuw levert deze kringloop een O2-molecuul.
2. 1. H2O2 kan I2 niet reduceren, wel Br2, Cl2 en F2, want de normaalpotentiaal van het I2/I−-koppel (0,53V) ligt lager dan die van H2O2 als reductor (0,68V). Elektronen kunnen niet van *+*0,68V naar *+*0,53V stromen, dus niet van H2O2 naar I2.

2. H2O2 kan I−, Br− en Cl− oxideren totI2, Br2 en Cl2, want de normaal potentiaal van 1,77 V is hoger dan die van de redoxkoppels van de genoemde halogenen.

*Samengevat*: het Br2/Br−- en het Cl2/Cl− -koppel zijn de enige halogeenkoppels, waarvan de normaal potentiaal in ligt tussen de waarden 0,68 V en 1,77 V {de potentialen van H2O2).

*Conclusie*: zowel Br2 als Cl2 (ofBr− en Cl−) kunnen in kleine hoeveelheden H2O2 volledig doen ontleden.

1. In vat B komt in het begin alleen Br2 voor, dat als oxidator elektronen zal opnemen van de elektrode in B. Het hierdoor ontstane elektronentekort op de elektrode B en dus ook op die in A is er de oorzaak van dat H2O2 bij de elektrode in A als reductor gaat optreden, onder vorming van O2. De zuurstofontwikkeling kan maximaal 22,4 mL (0,001 mol) bedragen, indien alle Br2 in vat B (0,001mol) zou worden omgezet in Br− (zie reactievergelijkingen bij onderdelen 13  en 14 ).

Er wordt slechts 15 mL O2 gevormd, dus blijkbaar zijn de reacties niet aflopend, maar leiden tot een evenwichtstoestand, waarbij in vat B zowel Br2 als Br− aanwezig zijn. Door de aanwezigheid van Br− is in vat B nu ook een reductor aanwezig, waardoor het H2O2 in A ook als oxidator op kan gaan treden. Bij een bepaalde concentratieverhouding zijn deze processen met elkaar in evenwicht (er loopt geen stroom meer).

1. Het begin van beide processen zal hetzelfde zijn. Het ladings*trans*port door de zoutbrug zal nu verlopen door K+-ionen van links naar rechts en door Br−-ionen van rechts naar links. Er komen nu dus Br−-ionen in ruimte A, die worden geoxideerd tot Br2. Daarna zal Br2 H2O2 oxideren, waarbij O2-ontwikkeling optreedt. Dit proces kan al bij de uitmonding van de zoutbrug in vat A beginnen en dus niet uitsluitend bij de elektrode.

## Een zwavelsuspensie 1977-II(IV)

1. Eerst treedt een zuur-basereactie op:
1. S2O32−(aq) + H3O+(aq) → HS2O3−(aq) + H2O(l), gevolgd door een *autoredoxreactie* van HS2O3− waarin 1 S-atoom 2 e− opneemt en 1 S-atoom 2e− afstaat:
2. HS2O3− (aq) → HSO3−(aq) + S(s)
2. Ja, het neutraliseren diende om de vorming van S-atomen te stoppen. De reeds in de vloeistof aanwezige zwavelatomen kunnen zich langzaam verenigen tot zichtbare deeltjes.
3. Thiosulfaationen treden op als reductor (2 H2O + 2 HS2O3− → S4O62− + 2 H3O+ oxidator (I2 + 2 e− → 2 I−), dus:
1. 2 H2O(l) + 2 HS2O3−(aq) + I2(aq) → 2 I−(aq) + S4O62−(aq) + 2 H3O+(aq)
Op analoge wijze ontstaat de andere redoxreactie:
2. 4 H2O(l) + SO32−(aq) + I2(aq) → 2 I− (aq) + SO42−(aq) + 3 H3O+ (aq)
4. 2 mol thiosulfaat reduceert 1 mol I2 (zie 21 .) en 2 mol sulfiet reduceert 2 mol I2 (zie 21 .2). Hoe meer thiosulfaat dus wordt omgezet in sulfiet, hoe meer I2 nodig is voor de titratie. Dat de hoeveelheid I2, nodig voor titratie, toeneemt naarmate een monster later wordt genomen, wijst erop dat de omzetting van thiosulfaat tot sulfiet nog steeds (langzaam) plaatsvindt. Dus reactie 19 .2 verloopt relatief langzaam.
5. In 19  wordt voor de reactie een molverhouding van 1 : 1 genomen. Dezelfde verhouding wordt bij proef 2 gebruikt (1,0⋅0−3 mol zowel van zoutzuur als van natriumthiosulfaat).
6. De snelheid waarmee S-atomen vrijkomen is evenredig met [HS2O3−]. Deze [HS2O3−] is afhankelijk van de pH, dus van de hoeveelheid toegevoegd zoutzuur, want HS2O3− is een zwak zuur: HS2O3−(aq) + H2O(l) → S2O3−(aq) + H3O+(aq)

De S-vorming is dus niet alleen afhankelijk van de relatief langzame volgreactie (zie 19 .2) maar ook van de ligging van het bovenstaande evenwicht.

Opmerking: De door Holleman waargenomen troebeling na basetoevoeging is moeilijk verklaarbaar met de geringe [HS2O3−] in neutraal milieu en de door hem gemeten wachttijd zal dus eerder het gevolg zijn van aangroeien van de zwaveldeeltjes tot zichtbare grootte.