EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1979, TWEEDE TIJDVAK, uitwerkingen

## Malonzure diëthylester 1979-II(I)

1. 

Opmerking: Het verloop (onderdeel 1 ) hoort bij de aflopende reactie tussen de natriumverbinding en I2 in een molverhouding 1 : 1.

1. Uit de formule van het reactieproduct (C14H22O8) blijkt dat een soort 'verdubbeling' van de uitgangsstof heeft plaatsgevonden. Koppeling is het meest aannemelijk op de plaats, waar het joodatoom was gebonden, zodat de nevenstaande structuurformule wordt gevonden:
2. Bij directe vorming van C14H22O8 uit de natriumverbinding en jood behoort de reactievergelijking: 2 C7H11O4− + I2 → C14H22O8 + 2 I−

De molverhouding van de reactanten is nu dus 2 : 1, het bijbehorende verloop is bij het antwoord van 1  aangegeven.

1. Bij vergelijking van figuur 1 met de figuur behorend bij onderdeel 1  blijkt, dat vanaf 0,03 mol toegevoegde natriumverbinding een afwijking naar boven gaat optreden, als gevolg van een reactie die wel de natriumverbinding gebruikt maar geen jood (of misschien minder jood dan in 1 : 1 molverhouding).

Opmerking: Het is mogelijk (maar niet noodzakelijk) uit de gegeven figuur 1 kwantitatief te bepalen hoeveel van elk product aanwezig is bij bv. 0,05 mol toegevoegde natriumverbinding. Er is dan nog 0,010 mol I2 over, zodat 80% (0,040 mol I2) gereageerd heeft met 0,040 mol natriumverbinding. De overige 0,010 mol natriumverbinding' heeft geen I2 gebruikt, maar in plaats daarvan 0,010 mol joodverbinding, waarmee 0,010 mol C14H22O8 is gevormd. Na toevoeging van 0,050 mol natriumverbinding is dus naast 0,030 mol joodverbinding, 0,010 mol C14H22O8 gevormd.

1. De afname van de hoeveelheid jood loopt aanvankelijk (tot ongeveer 0,025 mol) volgens het diagram van onderdeel 1 . Dit wijst erop, dat in het begin (bijna) uitsluitend de joodverbinding 1 wordt gevormd:



Naarmate er meer van  in de oplossing ontstaat, kan de toegevoegde natriumverbinding niet alleen met I2 maar ook met  reageren, waardoor het ‘verdubbelingsproduct’ 2 kan ontstaan:



Tijdens de eerste reactie neemt de concentratie (vrij) jood af: hierdoor neemt de tweede reactie in betekenis toe. Dit effect wordt steeds sterker, naarmate de reactie vordert (we zien dan ook een 'holle' vorm van het diagram).

Opmerking: De beschreven reacties zijn van het SN2-type, dit wordt echter niet uitdrukkelijk gevraagd.

1. Bij elke toegevoegde druppel joodoplossing ontstaat in eerste instantie de organische joodverbinding 1 die echter met de overmaat natriumverbinding verder reageert tot het ‘verdubbelingsproduct’ 2. Dit is dus tenslotte het enige organische reactieproduct; er ontstaat uiteraard ook NaI (zie 5 ).

## Zuur koolzuur 1979-II(II)

1. Een kooldioxideoplossing is weliswaar zwakker zuur (p*K*z = 6,36) dan zoutzuur (p*K*z < 0) en azijnzuur (p*K*z = 4,77) maar toch sterker dan een NaH2PO4-oplossing (p*K*z = 7,21). Het zwakste zuur, H2PO4−, geeft echter nog steeds ogenblikkelijke ontkleuring, zodat de wachttijd in het geval van een CO2-oplossing niet aan de zuursterkte kan worden toegeschreven.
2. Ontkleuring van fenoltaleïen treedt pas op, nadat alle OH−-ionen zijn weggenomen; daarna neemt de kleurstof de protonen op (fenoltaleïen treedt nl. op als base). CO2 alleen is niet in staat om protonen te leveren: H2CO3 alleen is daartoe wel in staat, maar de zuursterkte hiervan is te groot om de wachttijd te verklaren.

De conclusie hieruit moet dan ook zijn dat H2CO3 de benodigde protonen levert, maar dat er niet genoeg H2CO3-moleculen zijn om direct alle OH-ionen te neutraliseren, De daarvoor benodigde H2CO3-moleculen kunnen echter door het (naar rechts verschuivende) evenwicht CO2 + H2O ⇌ H2CO3 worden bij gevormd, hetgeen blijkbaar enige tijd duurt.

1. Het eerste neerslag is afkomstig van H2CO3 en de daarvan afgeleide HCO3−- en CO32−-ionen; het tweede neerslag is een maat voor de hoeveelheid, in het koolzuurevenwicht, aanwezige CO2.

*M*(BaCO3) = 197, zodat 3,94 g BaCO3 = $\frac{3,94}{197}$ = 2,00⋅102 mol BaCO3, zodat er in het evenwicht in 1 liter 2,00⋅102 mol CO2 aanwezig was ⇒ [CO2] = 2,00⋅102 mol/L (vergelijking met het gegeven laat zien dat CO2 blijkbaar maar zeer weinig tot H2CO3 reageert).

Het eerste neerslag, 17,4 mg BaCO3, komt overeen met 8,8⋅105 mol BaCO3, afkomstig van 8,8⋅10−5 mol H2CO3, HCO3 en CO32-ionen. De laatstgenoemde ionen zijn t.o.v. HCO3 relatief weinig aanwezig (want HCO3 is zeer zwak zuur)

[H2CO3] + [HCO3] = 8,8⋅10−5 mo1/L (1)

Uit H2CO3 ontstaat zowel HCO3 als H3O+ ⇒ [HCO3] = [H3O+] = 6,6⋅105 mo1/L (2)

Uit (1) en (2) volgt: [H2CO3] = 8,8⋅10−5 − 6,6⋅105 = 2,2⋅105 mol/L.

Dus [CO2] : [H2CO3] = 2,00⋅102 : 2,2⋅105 = 9,1⋅102 (afgerond 9⋅102) : 1.

1. [CO2] = 900×[H2CO3] zodat de noemer van *K*z (ongeveer) 900 maal zo klein is als die van *K* ⇒
*K*z = 9⋅102 × *K* = 9⋅102 × 2,2⋅10−7 = 2,0⋅10−4.

Opmerking: Behalve uit K kan Kz ook uit de afzonderlijke, berekende concentraties worden bepaald.

1. 1. Door reactie met dimethylamine wordt CO2 weggenomen; daardoor is het evenwicht
CO2 + H2O ⇌ H2CO3 verstoord en kan koolzuur in CO2 en H2O uiteenvallen voordat BaCl2 wordt toegevoegd.
2. Het dimethycarbamaat is door verwarming weer te ontleden in CO2 en dimethylamine. Dit wijst op een evenwicht (dat bij kamertemperatuur extreem aan de carbamaatkant ligt):

CO2 + 2 (CH3)2NH ⇌ [(CH3)2NCOO]−[(CH3)2NH2]+.

De hoeveelheid CO2 in dit evenwicht zal weliswaar zeer klein zijn t.o.v. de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid CO2, maar waarschijnlijk niet-verwaarloosbaar t.o.v. de ook zeer kleine hoeveelheden H2CO3 en HCO3. Bovendien verschuift dit evenwicht naar links bij wegnemen van CO2, gedurende de tijd dat het eerste neerslag en het filtraat gescheiden worden.

## Ureumtunnels 1979-II(III)

1. 3-Ethyloctaan en cycloöctaan kunnen zich niet strekken tot een langgerekte keten die de zigzagvorm heeft; 3-ethyloctaan niet omdat het vertakt is bij C(3), cycloöctaan niet omdat het een cyclische verbinding is.
2. De ‘tunnels’ bieden plaats aan de moleculen in hun langste vorm. Twee achter elkaar liggende octaanmoleculen zijn echter langer dan één hexadecaanmolecuul, omdat in het eerste geval meer (eindstandige) CH3-groepen voorkomen: 
3. Opvulling van een ‘tunnel’ met een hexadecaanmolecuul geeft vanderwaalsinteractie tussen ureummoleculen en de CH2-groepen van de alkaanketen, behalve naast de eindstandige CH3-groepen waarbij een kleine 'open' ruimte optreedt tot het volgende molecuul. Het aantal ‘open’ ruimten is bij octaan hoger en daardoor is de totale (vanderwaals) bindingsenergie (per eenheidslengte van de ‘tunnels’) voor octaan lager, waardoor insluiting van hexadecaan in de kristallen de voorkeur geniet.
4. De vorming van kristallen, bestaande uit ureummoleculen en ‘vrije’ alkaanmoleculen heeft een vermindering van de entropie (wanorde van het systeem) tot gevolg, die de kristalvorming tegenwerkt. Of voor een bepaalde alkaansoort de kristalvorming toch mogelijk is, is afhankelijk van de grootte van de (vanderwaals)bindingsenergie (per mol) tussen de ureummoleculen en de alkaanmoleculen. Deze factor, gunstig voor kristalvorming, is voor de ‘kleine’ moleculen hexaan en butaan blijkbaar niet groot genoeg om het entropieverlies te compenseren.

Opmerking: H is negatief en S eveneens; indien H klein is, kan gelden: H − TS > 0. Bij deze (thermodynamische) voorwaarde verloopt een proces niet.

1. Schlenck neemt aan, dat de tunnelvormige ruimten o.a. ontstaan door waterstofbruggen tussen ureummoleculen. Aannemende dat ook thioüreum dergelijke ‘tunnels’ kan vormen d.m.v. waterstofbruggen, zullen deze 'tunnels' een grotere diameter hebben, t.g.v. de grotere afmeting van de zwavelatomen (t.o.v. zuurstof). Daardoor kunnen ze bij thioüreum blijkbaar ook plaats bieden aan het vertakte molecuul 2,4,6-trimethyloctaan.

## Hoe snel is jodaat? 1979-II(IV)

1. Bij meting 3 wordt uitgegaan van 1,4⋅10−4 mol HSO3−-ionen in 50 mL. Als 5,5⋅10−3 mol IO3−-ionen worden toegevoegd, reageren hiervan ${1}/{3}$ × 1,4⋅10−4 = 4,7⋅10−5 mol IO3−-ionen (molverhouding in reactievergelijking is 1 : 3). De afname van IO3− ionen bij volledige reactie bedraagt dan ook nog geen 1% van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid.
2. Omdat meting 3 al aan de in 17  genoemde voorwaarden voldoet, zullen metingen 4 en 5 daar ook zeker aan voldoen, zodat bij voorkeur deze metingen genomen worden om het gevraagde aan te tonen (zie onderstaande tabel). Evenredigheid tussen gemiddelde snelheid 5 en [IO3−] houdt in:

** = *k*[IO3−] en dus  = *k* (constante).

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *Proef* | [IO3−] | afname HSO3− | tijdsduur | (in mol/s) |  |
| 3 | 0,110 mol/L | 1,4⋅10−4 mol | 65 s | 0,215⋅10−5 | 2,0⋅10−5 |
| 4 | 0,166 mol/L | 1,4⋅10−4 mol | 45 s | 0,311⋅10−5 | 1,9⋅10−5 |
| 5 | 0,208 mol/L | 1,4⋅10−4 mol | 35 s | 0,400⋅10−5 | 1,9⋅10−5 |

De laatste kolom laat zien, dat aan de gestelde voorwaarde is voldaan.

1. De aanvangssnelheid is groter, als met een hogere concentratie van HSO3− -ionen wordt begonnen. Deze concentratie neemt tijdens het reactieverloop echter af. Na enige tijd zal bv. 5,3⋅10−4 mol sulfiet afgenomen zijn tot 4⋅10−4 mol (zie diagram II). De reactie vanaf dat moment zou zeker nog 6 s moeten duren, zodat de tijd, vermeld in diagram II bij 5,3⋅10−4 mol zeker niet korter dan deze 6 s zou mogen zijn.

In feite verwachten we dat elke blauwkleuring pas na meer dan 120 s zou optreden. Dat vaak een veel kortere tijdsduur wordt gevonden, wijst op nog *een andere factor* die de reactiesnelheid doet toenemen, als de toegevoegde hoeveelheid HSO3− wordt vergroot.

1. 1. De pH wordt lager want er ontstaan H+ (H3O+)-ionen volgens de reactie:
IO3− + 3 HSO3− + I− → 3 SO42− + 3 H+ (zie opgave).
2. Nee, want er reageren verschillende hoeveelheden HSO3− -ionen (die ook verschillende hoeveelheden H3O+-ionen leveren).
2. Uit diagram III is af te lezen dat de reactiesnelheid groter is naarmate de pH kleiner is.

Bij gebruik van grotere hoeveelheden HSO3−-ionen ontstaan meer H3O+-ionen en de redoxreactie vindt dan plaats bij een gemiddeld lagere pH dan bij gebruik van kleine hoeveelheden HSO3− -ionen. Het is dus de pH-factor, die de tijd tot blauwkleuring bij hogere [HSO3−] tot onder 120 s doet dalen.

Opmerking: Er blijkt geen correlatie te bestaan tussen de reactiesnelheden die uit het diagram II resp. IIIzijn af te leiden (de getallenvoorbeelden zijn dus niet praktisch bruikbaar).