

Wurtz**1981-I(I)**

- 1 1. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{Na}^\bullet \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^\bullet + \text{NaCl}$
 2. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^\bullet + \text{H}_2\text{C}^\bullet-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- 2 1. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl} + 2\text{Na}^\bullet \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^- \text{Na}^+ + \text{NaCl}$
 2. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^- \text{Na}^+ + \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{NaCl}$

Opmerkingen:

1. In ethylnatrium is natrium ionogeen gebonden aan de ethylrest. De schrijfwijze C-C-Na duidt een atoombinding tussen C en Na aan en is dus eigenlijk een verkeerde notatie (maar werd op het examen niet fout gerekend).

2. Het schrijven van losse ionen is onjuist omdat NaCl zich niet in ionen splitst in benzeen (NaCl is niet oplosbaar in benzeen).

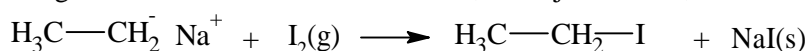
- 3 Mechanisme I voorspelt voor *beide* uitvoeringen van de proef de vorming van ethylradicalen, die onmiddellijk kunnen combineren tot butaanmoleculen (gasvorming).

Mechanisme II voorspelt voor de eerste uitvoering (chloorethaan in *overmaat* Na) de vorming van ethylnatrium. dat bij voortgezette toevoeging van chloorethaan een toenemende kans op reageren heeft omdat de hoeveelheid natrium afneemt en die van ethyl natrium toeneemt. Het gevolg is dat butaanvorming pas *na enige tijd* begint op te treden.

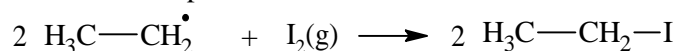
Bij de uitvoering 'andersom' (Na in *overmaat chloorethaan*) ontstaat ethyl natrium te midden van veel chloorethaanmoleculen, waarmee het onmiddellijk kan reageren, zodat *al vanaf het begin* butaanvorming optreedt en geen hoge (aantoonbare) concentratie van ethylnatrium is te verwachten. Deze tweede uitvoering geeft daarom *geen* uitsluitel over het optreden van mechanisme I of II.

- 4 Zolang Na(g) afwezig is, wordt alle chloorethaan onveranderd teruggevonden. Blijkbaar reageert I₂(g) *niet* met chloorethaan. Het in vat C gevonden joodethaan zal dus afkomstig zijn van reactie (in vat B) van I₂(g) met ethylradicalen (mechanisme I) of met ethylnatrium (mechanisme II)

Volgens mechanisme II verwachten we, naast joodethaan, ook de vorming van natriumjodide:



Omdat er geen NaI-kristallen op de wand van vat B worden waargenomen, is het waarschijnlijk dat mechanisme I optreedt:



- 5 Ja. De hoeveelheid joodethaan die (bij mechanisme I) gevormd kan worden, is afhankelijk van de *hoeveelheid* (vrije) ethylradicalen en de *plaats* waar ze ontstaan. Bij een hoge gassnelheid zal de vorming van ethylradicalen (zie onderdeel 1 .1) misschien gedeeltelijk plaatsvinden in vat B. Bovendien bewegen de in vat A gevormde ethylradicalen zich nu sneller in de richting van het vat B en enige kunnen daar (met I₂) reageren tot joodethaan.

Een lage gassnelheid heeft tot gevolg dat ethylradicalen *alleen* in vat A worden gevormd en ook in vat A reageren tot butaan. Het gasmengsel dat daarna B bereikt bevat geen (of minder) ethylradicalen, hetgeen de vorming van joodethaan voorkomt (of vermindert).

- 6 Er wordt geen joodethaan gevormd; dus als het reactiemengsel vat B bereikt zijn er geen ethylradicalen meer (zie ook 4). Dat betekent dat deze reeds in vat A volledig in butaan zijn omgezet tengevolge van een langere verblijftijd in vat A.

Conclusie: De ethylradicalen zijn blijkbaar in een vroeger stadium ontstaan, doordat de reactie tussen broomethaan en natrium sneller verloopt dan chloorethaan met Na.

- 7 Het joodethaan is nog reactiever dan broomethaan (gegeven). d.w.z. joodethaan zal met Na nog sneller ethylradicalen doen ontstaan, zodat deze (evenals in onderdeel 6) ook in vat A reeds tot butaan combineren en vat B niet bereiken.

Voor de vorming van broomethaan zijn in vat B zowel Br₂ als ethylradicalen nodig en we verwachten dus geen broomethaan (noch in vat B, noch in vat C).

Optisch zuiver

1981-I(II)

- 8 Uit het in de opgave gegeven voorbeeld blijkt, dat de optische zuiverheid is gedefinieerd als $\frac{\alpha}{\alpha_o} \times 100\%$. Voor octaan-2-ol met een optische zuiverheid van 30% en $\alpha_o = 9,90^\circ$ geldt dus:

$$\frac{\alpha}{9,90^\circ} \times 100\% = 30\% \Rightarrow \alpha = \frac{30}{100} \times 9,90^\circ = 2,97^\circ.$$

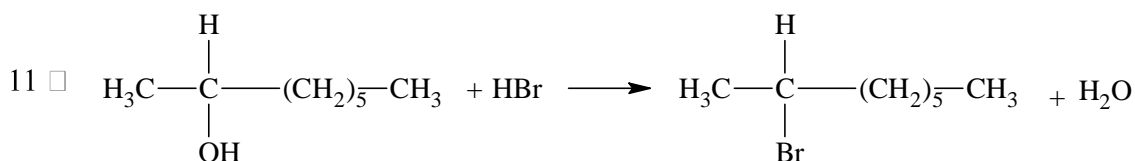
Opmerking: Het antwoord 3,0°, dat nauwkeurig is in twee cijfers is eigenlijk beter, want ook het percentage (30%) is slechts in twee cijfers nauwkeurig gegeven.

- 9 Een racemisch mengsel bevat evenveel links- als rechtsdraaiend isomeer: voor de optische activiteit geldt $\alpha = 0^\circ$ (gegeven). De optische zuiverheid is dan (volgens formule in onderdeel 8) gelijk aan $\frac{0^\circ}{\alpha_o} \times 100\% = 0\%$.

- 10 Een optische zuiverheid van 30% wijst op een draaiing ($\alpha = 2,97^\circ$, zie 1) die 30% bedraagt van de maximale draaiing ($\alpha_o = 9,90^\circ$ voor *zuiver* rechtsdraaiend octaan-2-ol). Het mengsel bevat dus in elk geval 30% van het rechtsdraaiend isomeer. De overige 70% van het mengsel levert geen bijdrage aan de totale draaiing en zal dus de racemische samenstelling bezitten, d.w.z. 35% rechtsdraaiend en 35% linksdraaiend. Het bedoelde mengsel bestaat dus uit 30% + 35% = 65% rechtsdraaiend en 35% linksdraaiend isomeer.

Andere oplosmethode: 1 mol stof geeft een draaiing van +2,97°. Stel hiervan is x mol rechtsdraaiend (+9,90°), dus $1 - x$ mol linksdraaiend (-9,90°). Dan geldt: $x \times (+9,90) + (1 - x) \times (-9,90) = +2,97 \Rightarrow 19,8x = 2,97 + 9,90 = 12,87 \Rightarrow x = \frac{12,87}{19,8} = 0,65$. Van elke mol stof is dus 0,65 mol (= 65%)

rechtsdraaiend.



- 12 De berekende waarde van $\alpha_o = 32,51^\circ$ is als volgt tot stand gekomen:

$$\frac{29,78}{\alpha_o} \times 100\% = 91,6\% \Rightarrow \alpha_o = 29,78^\circ \times \frac{100}{91,6} = 32,51^\circ$$

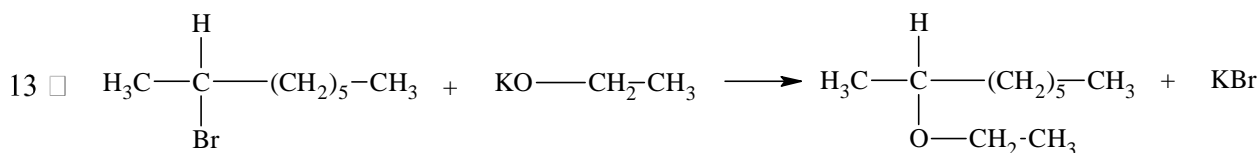
De aanname dat de optische zuiverheid na de reactie nog steeds 91,6% bedraagt, is onjuist. Door de aanwezigheid van HBr is de optische activiteit van 2-broomoctaan afgenomen en daarmee ook de optische zuiverheid. De werkelijke waarde hiervan zal dus lager liggen dan 91,6%, zodat:

$$\alpha_o > 29,78^\circ \times \frac{100}{91,6} \Rightarrow \alpha_o > 32,51^\circ$$

Opmerking: Je kunt ook als volgt (gekunsteld) redeneren:

Neem aan dat de optische activiteit van 2-broomoctaan ook 91,6% bedraagt (je neemt dan aan dat er geen racemisatie heeft plaatsgehad). De gemeten waarde $\alpha = 29,78^\circ$ behoort echter bij de situatie waarbij wel racemisatie optreedt en deze α -waarde is dus lager dan bij de optische zuiverheid van 91,6% behoort, zodat:

$$\alpha_o > 29,78^\circ \times \frac{100}{91,6} \Rightarrow \alpha_o > 32,51^\circ$$

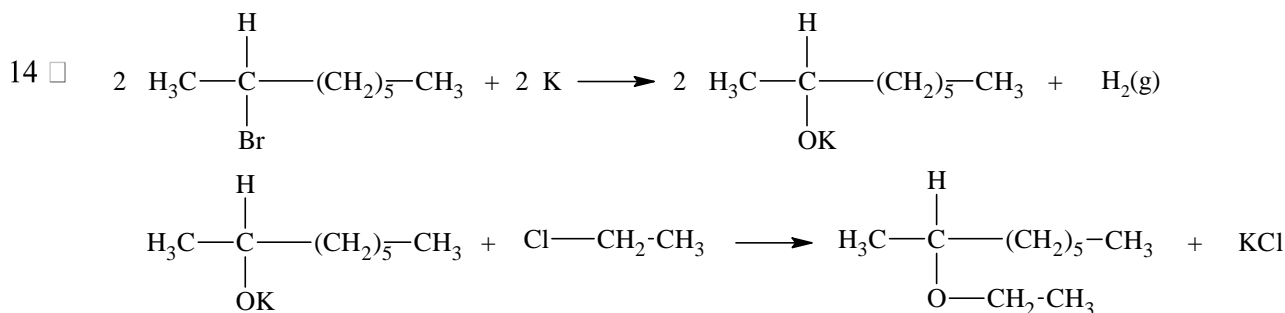


Opmerkingen:

1. Kalium is in kaliumethanolaat ionogeen aan het zuurstofatoom gebonden (metaal + niet-metaal) net zoals in KOH. De schrijfwijze $\text{K}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ en $\text{K}-\text{Br}$ is foutief, omdat op deze manier atoombindingen worden aangegeven.

Bij het examen zijn voor $\text{K}-\text{O}$ geen, voor $\text{K}-\text{Br}$ wel punten (2) afgetrokken.

2. Losse K^+ - en Br^- -ionen zijn fout, omdat KBr zich alleen bij het oplossen in water in vrije ionen splitst.



15 De reactie, beschreven bij 13 , betreft substitutie van het broomatoom, *direct aan het asymmetrische C(2)-atoom gebonden*. Tijdens deze reactie *kan* de asymmetrische omringing rond dit C-atoom verloren gaan, waardoor de optische activiteit van het molecuul (tijdelijk) verdwijnt.

Een dergelijk verschijnsel is uitgesloten bij de reacties, beschreven bij 14 , omdat het asymmetrische C(2)-atoom steeds door dezelfde O-, H- en C-atomen omringd blijft. De veranderingen die bij deze reactie optreden, vinden plaats rondom het O-atoom, zodat geen invloed op de optische zuiverheid te verwachten is.

Opmerking: De optische zuiverheid blijft behouden voor zover de reactie verloopt volgens een $\text{S}_{\text{N}}2$ -mechanisme. Een deel van de broomoctaanmoleculen kan reageren volgens een $\text{S}_{\text{N}}1$ -mechanisme, waarbij binnen het molecuul een vlakke structuur rond het (oorspronkelijk asymmetrische) C-atoom ontstaat. De ethanolaatgroep kan dit C-atoom dan van twee gelijkwaardige kanten naderen en daarmee twee spiegelbeeldige, asymmetrische structuren rond het C-atoom vormen. Omdat de kans op de ene vorm en die op het spiegelbeeld hiervan even groot zijn, is bij de $\text{S}_{\text{N}}1$ -reactie en racemisch product te verwachten.

16 Omdat α_o van de ether bekend is, kan hiervoor een optische zuiverheid van 72,6% worden berekend. Indien tijdens de vorming van de ether (volgens 13) verlies van optische activiteit is opgetreden, dan bezat de uitgangsstof (2-broomoctaan) een hogere optische zuiverheid dan 72,6%. Voor een juiste berekening van α_o van 2-broomoctaan geldt dan het volgende: optische zuiverheid van 2-broomoctaan is groter of gelijk aan 72,6% $\Rightarrow \frac{25,13}{\alpha_o} \times 100\% \geq 72,16\% \Rightarrow 25,13^\circ \times \frac{100}{72,6} \geq \alpha_o \Rightarrow \alpha_o \leq \underline{34,61^\circ}$.

Opmerking: Uit de antwoorden op de opgaven 12 en 16 blijkt dat voor de gevraagde α_o -waarde zal gelden: $32,51^\circ < \alpha_o \leq 34,61^\circ$.

- 17 Een dergelijke rechte lijn heeft als vergelijking $V_{\text{Ni/Ni}^{2+}} = m \times -\log[\text{Ni}^{2+}] + n$ (algemeen: $y = mx + n$) waarin n het afgesneden stuk is van de V -as. Immers $V = n$ voor $-\log[\text{ion}] = 0$;

$n = -0,25$ V voor het koppel Ni/Ni²⁺.

m is de richtingscoëfficiënt van de rechte, m.a.w. m is gelijk aan de tangens van de hoek die de rechte maakt met de as van $-\log[\text{ion}]$, die bv. te berekenen is als $m = \frac{-0,39 \text{ V}}{13} = -0,03$ V.

m is eveneens te berekenen door een punt van de rechte in de vergelijking te substitueren, bv. de redoxpotentiaal $V_{\text{Ni/Ni}^{2+}} = -0,40$ V als $-\log[\text{ion}] = 5,0$.

Substitutie levert: $-0,40 = m \times 5,0 - 0,25 \Rightarrow 5,0 m = -0,15 \Rightarrow m = -0,03$ V.

De totale vergelijking is dus: $V = 0,03 \log[\text{Ni}^{2+}] - 0,25$ (in volt).

Opmerking: Op deze grafische wijze is voor het koppel Ni/Ni²⁺ de Nernstvergelijking afgeleid; voor metalen in aanwezigheid van hun tweewaardige ion luidt deze i.h.a.:

$$V = V_o + \frac{0,059}{2} \log [\text{ion}], \text{ zie ook Binastabel 36.}$$

Je mag deze vergelijking *niet* bij de beantwoording van onderdeel 17 gebruiken, maar je weet hierdoor wel wat de uitkomst van de wiskundige afleiding moet zijn.

- 18 1. De positieve pool (hier: minder negatieve) is die van lood (Pb is edeler dan Ni). Als de positieve pool van de gelijkspanningsbron aan de Pb-staaf wordt verbonden, worden aan de staaf elektronen onttrokken: $\text{Pb(s)} \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$.

De nikkelstaaf vormt de (meer) negatieve pool. Verbonden met de negatieve pool van een gelijkspanningsbron worden er extra elektronen op de Ni-staaf gebracht waardoor (positieve) ionen uit de oplossing deel kunnen gaan uitmaken van de staaf: $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Ni(s)}$.

Opmerking: Evenwichtspijlen in de genoemde reacties geven een foutief beeld. Er is nl. altijd sprake van een heengaande en een teruggaande reactie, maar indien elektrolyse optreedt overheersen bovenstaande reacties en als de opstelling werkt als galvanisch element treedt het omgekeerde in hoofdzaak op: $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Pb(s)}$ en $\text{Ni(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$.

2. Het voor elektrolyse benodigde potentiaalverschil moet minimaal gelijk zijn aan de spanning die de opstelling als galvanisch element kan leveren (de z.g. tegen-emk of polarisatiespanning), dus gelijk aan het verschil van de redoxpotentialen van Ni- en Pb-staaf (in aanwezigheid van hun ionen).

Deze redoxpotentialen zijn o.a. afhankelijk van de concentratie van de ionen in oplossing.

Volgens onderdeel 18 .1 neemt $[\text{Pb}^{2+}]$ toe, zodat ook $V_{\text{Pb/Pb}^{2+}}$ toeneemt (zie bv. fig. 3.2);

$[\text{Ni}^{2+}]$ neemt af, dus $V_{\text{Ni/Ni}^{2+}}$ neemt af tijdens de elektrolyse. Omdat de aangelegde

elektrolysespanning minimaal $V_{\text{Pb/Pb}^{2+}} - V_{\text{Ni/Ni}^{2+}}$ moet bedragen, zal deze tijdens de elektrolyse moeten worden opgevoerd.

- 19 Volgens de tekst in de opgave slaat alleen het metaal neer, dat in de oplossing de hoogste redoxpotentiaal bezit. Bij $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ kunnen we in fig. 3.2 een redoxpotentiaal (voor Ni/Ni²⁺) aflezen van $-0,25$ Volt. Bij dezelfde redoxpotentiaal slaat lood neer als de concentratie van de Pb²⁺-ionen $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ overschrijdt (ga in de figuur van punt (0, $-0,25$) horizontaal naar rechts, totdat je de rechte van het Pb/Pb²⁺-koppel snijdt).

- 20 $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{aq})$

K is zeer groot; er zijn dus veel Ni(NH₃)₆²⁺-ionen t.o.v. Ni²⁺-ionen in de evenwichtstoestand. Vrijwel alle Ni²⁺-ionen ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) hebben dus met NH₃ ($6 \times 0,10 \text{ mol L}^{-1}$) gereageerd tot (bijna) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ Ni(NH₃)₆²⁺-ionen.

Stel dat na de evenwichtsinstelling geldt $[\text{Ni}^{2+}] = x$ (x is een *kleine* concentratie), dan geldt dat $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = 0,10 - x \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (want x wordt klein verondersteld t.o.v. $0,10$).

Voor de evenwichtsconstante geldt dan:

$$K = 4,0 \cdot 10^8 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6} = \frac{0,10}{x \cdot (1,0 - 6 \times 0,10)^6} \Rightarrow x = \frac{0,10}{(0,4)^6} \times \frac{1}{4,0 \cdot 10^8} = 6,1 \cdot 10^8$$

$$\Rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = 6,1 \cdot 10^8$$

Opmerking: Indien uitgegaan was van $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = x$, dan zou x niet verwaarloosbaar klein zijn t.o.v. de andere concentraties, zodat een zeer moeilijk oplosbare vergelijking voor K zou zijn ontstaan. Essentieel voor het beantwoorden van dit onderdeel is het inzicht dat er, na de complexvorming met NH_3 , nauwelijks nog vrije Ni^{2+} -ionen in de oplossing voorkomen.

- 21 Er slaat alleen Ni-metaal neer als de omstandigheden zo gekozen worden, dat Ni^{2+} de sterkste oxidator uit de oplossing is; d.w.z. een redoxpotentiaal heeft die hoger is dan die van andere oxidatoren (bv. H^+) in de oplossing.

Uit fig. 3.2 is af te lezen dat het koppel H_2/H^+ pas een hogere redoxpotentiaal heeft dan Ni/Ni^{2+} indien $-\log[\text{H}^+] < 8,3$ (snijpunt van beide rechte lijnen), zodat bij $\text{pH} < 8,3$ H_2 -ontwikkeling op zou kunnen treden. $\text{pH} = 11,7$ is dus hoog genoeg om deze H_2 -ontwikkeling te voorkomen.