EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1981, TWEEDE TIJDVAK, uitwerkingen

## Decarboxyleren 1981-II(I)

1. CH3−CO−CH2−COOH  CH3−CO−CH3 + CO2
2. 

Opmerking: Een antwoord als het bovenstaande werd als voldoende beschouwd bij het examen; een wetenschappelijke verklaring wordt echter gegeven door de orbitaaltheorie.
Bij de 2e reactiestap verhuist een H-atoom van het O-atoom naar het tertiaire C-atoom, waardoor ook de dubbele binding verschuift (we noemen dat een keto-enolevenwicht dat i.h.a. aan de kant van de ketovorm ligt).

1. De onverzadigde alcohol bevat een dubbele binding tussen C(2) en C(3). De ruimtelijke plaatsing van de C- en O-atomen aan C(2) en C(3) is nu vergelijkbaar met die van de H-atomen in een etheenmolecuul, *dat vlak is.* Vergelijk de onderstaande structuren:



(de gestippelde bindingen liggen niet in het vlak van tekening).

Opmerking: Een antwoord als het bovenstaande werd als voldoende beschouwd bij het examen; een wetenschappelijke verklaring wordt echter gegeven door de orbitaaltheorie.
In de bovenstaande onverzadigde (enol)structuur zijn C(2) en C(3) aan de omringende atomen gebonden m.b.v. sp2-hybridisatie.
Beide C-atomen bezitten daarnaast nog een p-baan, waarin 1 elektron voorkomt. De dubbele ()-binding kan slechts ontstaan, als de p-banen parallel gaan staan en zijdelings overlap geven. Daardoor komen de -bindingen in één vlak te liggen (zie tekening).

1. Uit het feit dat 2,2-dimethylbutaanzuur niet decarboxyleert, kun je concluderen dat er geen eenvoudige CO2-afsplitsing optreedt. De ketogroep in 2,2-dimethyl-3-oxobutaanzuur is blijkbaar onmisbaar voor de decarboxylering, hetgeen in het mechanisme van Pedersen ook aannemelijk wordt gemaakt met de waterstofbrugvorming tussen de H−O- en de ketogroep.
2. De controleproef met 3-methylbutaan-2-on maakt duidelijk dat *substitutie* van broom nauwelijks optreedt, dus ook niet bij 2,2-dimethyl-3-oxobutaanzuur.

Er treedt alleen reactie op tegelijkertijd met decarboxylering en dat zal dus een *additiereactie* moeten zijn, verklaarbaar door het ontstaan van een *onverzadigde* alcohol (volgens Pedersen).

Opmerking: Br2 addeert aan een onverzadigde alcohol (enol), maar door de daaropvolgende eliminatie van HBr lijkt het reactieproduct te zijn ontstaan door substitutie:



1. De decarboxylering volgens het mechanisme van Pedersen vereist de vorming van een *vlakke* structuur. Vergelijk fig. 1.1 met fig. 1.2 en merk op dat de in fig. 1.1 voorkomende (met \* aangeduide) CH3-groepen in fig. 1.2 deel uitmaken van een ringsysteem dat star is en daardoor de vorming van een vlakke structuur (rond C(2) en C(3)) onmogelijk maakt.



figuur 2



figuur 1

## Vis in het water 1981-II(II)

1. De oxidator I2 (I2 + 2 e− → 2 I−) reageert met de reductor SO32− (SO32− + 2 H2O → HSO4− + H3O+ + 2 e−):

2 H2O(l) + I2(aq) + SO32−(aq) → HSO4−(aq) + 2 I−(aq) + H3O+(aq)

1. 1. Vorming van methylwaterstofsulfiet:

CH3OH +SO2 ⇌ CH3OSO2H

Opmerking: Dit is een additiereactie, vergelijkbaar met de vorming van H2SO3 uit H2O en SO2.

2. Vorming van pyridiniumzout:

C5H5N + CH3OSO2H ⇌ (C5H5NH)+(CH3OSO2)−

3. Redoxreactie, vergelijkbaar met onderdeel 7 maar nu *niet* in waterig milieu (dus H+ i.p.v. H3O+):

I2 + CH3OSO2 + H2O → 2 I− + CH3OSO3− +2 H+

Opmerking: Aangenomen is, dat het pyridiniumzout ook in methanol en dioxaan in vrije ionen splitst.

4. Binding van het vrijkomende zuur met pyridine:

2 H+ + 2 C5H5N → 2 C5H5NH+

1. Door 10 mL cellosolve (9.65 g) eerst te verdunnen tot 00 mL en er daarna 5 mL van te nemen, is de uitgangshoeveelheid  × 9.65 = 0,483 g ⇒  = 6,35⋅10−3 mol.

Van de Karl-Fischeroplossing werd 18 mL gebruikt, bevattende  × 0,334 = 6,05⋅10−3 mol I2, terwijl uit  × 1,0 = 18,1⋅10−3 mol SO2 (in overmaat methanol en pyridine) 18,1⋅10−3 mol pyridiniummethylsulfiet is gevormd.

Volgens reactie 8.3 reageren I2, CH3OSO2− en H2O in de verhouding 1 : 1 : 1. Omdat bij het eindpunt van de titratie alle toegevoegde jood (met H2O) heeft gereageerd en CH3OSO2− nog aanwezig is, bepaalt het aantal mol gebruikte jood hoeveel mol H2O bij de verestering is gevormd ⇒ 6,05⋅10−3 mol I2 reageert met 6,05⋅10−3 mol H2O. Deze hoeveelheid water is gevormd tijdens de verestering van 6,05⋅10−3 mol cellosolve.

Theoretisch, afgaande op de formule C3H8O2 zou cellosolve 0, 1 of 2 OH-groepen kunnen bevatten. De uitkomst wijst op een 1 : 1-verhouding van H2O en C3H8O2 en dus op 1 OH-groep per molecuul C3H8O2.

Opmerking: Een afwijking van 5% in de bepaling is te verklaren door het feit, dat de verestering een evenwichtsreactie is, die weliswaar aflopend kan worden door het wegnemen van water, maar dit behoeft niet voltooid te zijn geweest binnen de gekozen reactietijd.

1. Indien er geen pyridine van tevoren wordt toegevoegd, is BF3 in oplossing aanwezig om de veresteringsreactie tussen azijnzuur en toegevoegde methanol te katalyseren (onder vorming van *extra* water).

Opmerking: De hoeveelheid pyridine die via de Karl-Fischeroplossing wordt toegedruppeld, is pas na voortgezette toevoeging in staat alle BF3 onwerkzaam te maken.

1. 269 mL pyridine ≈ 3,34 mol (gegeven) ⇒ 5 mL pyridine ≈  × 3,34 = 0,06 mol pyridine.
2 gram BF3 (*M* = 68) =  mol = 0,03 mol BF3. Er is dus voldoende pyridine toegevoegd om alle BF3 te binden tot C5H5NBF3: hierdoor wordt de katalysator voor estervorming (en *niet gewenste* watervorming) onwerkzaam gemaakt.
2. Er is *nu* een overmaat methanol gebruikt, waardoor *al het zuur* wordt veresterd (anders dan bij onderdeel 10. Bij toevoegen van Karl-Fischerreagens kan geen ongewenste watervorming meer optreden. BF3 behoeft nu niet te worden gebonden door pyridine.
3. Als van te voren geen pyridine is toegevoegd, is er BF3 aanwezig op het moment dat Karl-Fischeroplossing wordt toegedruppeld. Hierdoor wordt de, in het reagens aanwezige, pyridine gebonden, waardoor het evenwicht C5H5N + CH3OSO2H ⇌ (C5H5NH)+(CH3OSO2)− naar links verschuift. Hierdoor zijn er geen methylsulfietionen beschikbaar voor de reactie (8.3) met I2 en H2O.

Pas als er zoveel Karl-Fischeroplossing is toegevoegd, dat er van het pyridine een overmaat t.o.v. BF3 is ontstaan, zal de reactie, waarbij I2 met methylsulfiet en water reageert, kunnen verlopen en pas dan zal ontkleuring optreden.

## Verzadigde oplossingen (1981-II(III)

1. 60,8 g KMnO4 in 1 liter water ⇒ in 1 liter water lost op mol = 0,385 mol KMnO4.

Omdat 1 mol KMnO4(s) bij het oplossen splitst in 1 mol K+(aq) en 1 mol MnO4(aq) geldt in een verzadigde oplossing:

[K+(aq)] = [MnO4(aq)] = 0,385 mo1⋅L1

*K*s = [K+(aq)]⋅[MnO4(aq)] = (0,385 mol⋅L1)2 = 0,148 mo12⋅L2

1. 1. Het minst oplosbare zout, want beide zijn in dezelfde concentratie aanwezig ⇒ KClO4 zal als eerste neerslaan.
2. Kristallisatie begint als [K+(aq)]⋅[ClO4(aq)] = *K*KClO4 = 0,0154. In dit geval geldt:
[K+(aq)] = 2 [ClO4(aq)], want door het mengen van 1 liter 0,10 M KMnO4-oplossing met 1 liter 0,10 M KClO4-oplossing bevat de ontstane 2 liter oplossing 0,20 mol K+(aq)-ionen en 0,10 mol ClO4(aq)-ionen. Stel na indampen tot begin der kristallisatie [ClO4(aq)] = *x* dan geldt [K+(aq)] = 2*x*

2*x*⋅*x* = 0,0154 ⇒ *x*2 = 0,0077 = 77⋅104 ⇒ *x* = [ClO4] = 8,8⋅102 mol⋅L1.

Er is nog steeds 0,10 mol ClO4 in de ingedampte oplossing aanwezig ⇒

 8,8⋅10−2 ⇒ *V* = = 10/88 L = 1,1 L.

1. = = 0,148 : 0,0154 = 9,6 : 1. = [K+] [MnO4] en = [K+] [ClO4]

In een mengsel is [K+] in beide K-waarden dezelfde, dus moeten [MnO4] en [ClO4−] dezelfde verhouding hebben als de respectievelijke oplosbaarheidsproducten om deze *tegelijkertijd* te kunnen bereiken bij indampen ⇒ [MnO4] : [ClO4] = 9,6 : 1 en dit is tevens de molverhouding, waarin de zouten zelf moeten worden gemengd om deze concentratieverhouding te krijgen.

Opmerking: Indien je uitgaat van de molariteit van de verzadigde oplossingen, verwaarloos je de invloed van het gemeenschappelijk ion K+, dat de oplosbaarheid van beide zouten in het mengsel verkleint, maar de grootste invloed heeft op het slechtst oplosbare zout (in een mengsel is KMnO4 9,6 × zo goed oplosbaar als KClO4, in gescheiden oplossingen is KMnO4 slechts 0,385/0,124 = 3,1 keer zo goed oplosbaar).

1. Als alleen wordt gekeken naar de vaste stof die bij de eerste kristallisatie ontstaat, verwachten we of alleen KMnO4(s) of alleen KClO4(s), behalve indien de samenstelling van de oplossing gelijktijdige neerslagen mogelijk maakt, dus als mol KMnO4(aq) : mol KClO4(aq) = 9,6 : 1 (zoals berekend in het antwoord bij onderdeel 18 ). Volgens de gegevens heeft het neerslag echter in *alle* gevallen een gemengde samenstelling, hetgeen met de oplosbaarheidsproducten *niet verklaarbaar* is.
2. De eenheden mol⋅L1 en mol⋅dm3 zijn onderling verwisselbaar en dus in dezelfde formule te gebruiken:

 = = = 8,66.103 mol⋅dm

 = = = 8,46.103 mol⋅dm

1. Uit de formules volgt dat *K*III = ⇒ *K*III = = 0,0977 (dimensieloos).
2. De waarde van *K*III blijkt dus (afgerond op twee decimalen) constant te zijn (zie onder).

|  |  |
| --- | --- |
| *K*III = 0,033⋅ = 0,10 | *K*III = 0,23⋅ = 0,10 |
| *K*III = 0,51⋅ = 0,10 | *K*III = 1,52⋅ = 0,103 |

1. Nee, want de vaste stof die uitkristalliseert is steeds rijker aan KClO4 dan aan KMnO4 vergeleken met de samenstelling van de oplossing. Daardoor wordt de oplossing rijker aan kaliumpermanganaat. Later gevormde mengkristallen komen dus uit een oplossing met een andere samenstelling en hebben volgens de tabel dan ook een andere mengverhouding (in de vaste stof).

Opmerking: Deze gefractioneerde kristallisatie vertoont analogie met gefractioneerde destillatie, waarbij samenstellingen van vloeistof- en dampmengsel onderling verschillen.