EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1982 TWEEDE TIJDVAK uitwerkingen

## Beeldige aminen 1982-II(I)

1. Het *eenvoudigste* dissymmetrische secundaire amine (dat naast H twee *verschillende* alkylgroepen bevat) is ethylmethylamine: CH3−NH−CH2−CH3

Opmerking: Bij naamgeving worden voorvoegsels alfabetisch gerangschikt.

1. 

vlakke, dus symmetrische tussenvorm (rond N).

Opmerking: In de vierde (tetraëdrische) richting (behorende bij sp3-hybridisatie) bevindt zich nog een vrij elektronenpaar van stikstof (denk aan de achtomringing). Blijkbaar kan de atoomorbitaal, waarin dit elektronenpaar zich bevindt, van vorm veranderen t.g.v. (buig)trillingen in het molecuul. Indien het molecuul minstens de activeringsenergie heeft 'verzameld' dan vindt 'omklapping' plaats (vergelijkbaar met de Waldeninversie bij SN2-reacties):

1. 

Het Cl2-molecuul zou het 'vlakke' alkylradicaal aan twee (gelijkwaardige) kanten kunnen naderen. Daardoor ontstaat een 1 : 1 -mengsel van twee optisch actieve producten die elkaars spiegelbeeld zijn, dus een racemisch mengsel. De optische activiteit zou dan verloren gaan op het moment dat het (symmetrische) alkylradicaal gevormd wordt.

1. Door het 'omklappen' van (dissymmetrische) alkylradicalen ontstaat een 1 : 1 -evenwichtsmengsel van oorspronkelijke radicalen en hun spiegelbeeldradicalen, nog voor de 'langzame' reactie met chloor tot een aantoonbare hoeveelheid product heeft geleid. De Cl2-moleculen reageren dus vrijwel uitsluitend met radicalen in een evenwichtsmengsel, leidend tot een *niet* optisch actief mengsel.

De Br2-moleculen reageren veel sneller en kunnen daarom met nog niet 'omgeklapte' alkylradicalen een meetbare hoeveelheid product vormen, voordat het (omklap)evenwicht zich heeft ingesteld. Deze eerst gevormde hoeveelheid product maakt het uiteindelijke productmengsel optisch actief.

1. In de propagatiestap wordt een tetraëdrisch radicaal gevormd. Dit radicaal kan omgezet worden in zijn spiegelbeeld, maar doordat broom snel reageert, zal er zich geen evenwicht instellen. Er zal dus een gedeeltelijke racemisatie optreden; het gevormde 2-broom-1-chloor-2-methylbutaan is dus niet optisch zuiver.

## 'Vreemde' verbindingen 1982-II(II)

1. xenontetrafluoride, XeF4, en xenonhexafluoride, XeF6.  
   1. Xe(g) + 2 F2(g) → XeF4(g)  
   2. Xe(g) + 3 F2(g) → XeF6(g)
2. Stel: *x* mmol Xe reageert tot XeF4 (met 2 *x* mmol F2)  
   125 − *x* mmol Xe reageert tot XeF6 (met 3(125 − *x* mmol F2) ⇒ 375 − *x* mmol F2 = 275 mmol F2 ⇒  
   *x* = 100 mmol; er is dus aanwezig 100 mmol XeF4 en 25 mmol XeF6.
3. Vóór reactie: 125 + 275 = 400 mmol gas; ná reactie: 100 + 25 = 125 mmol gas ⇒  
   Ná reactie moet de druk dus  × 13,1⋅105 Pa zijn = 4,1⋅105 Pa
4. (Alle drukken in 105 Pa) 4,3 XeF4 levert 4,3 Xe + 8,6 F2 (2 × 4,3); 0,9 XeF6 levert 0,9 Xe + 2,7 F2 (3 × 0,9) ⇒  = 0,46; = = 0,45 ⇒ Er is dus nog een klein beetje F2 over (niet alles heeft gereageerd).
5. (Alle drukken in 105 Pa): Xe = 0,5; XeF2 = 6,4; XeF4 = 2,5 ⇒  
   totaal Xe = 9,4 en gebonden F2 = 6,4 + 2 × 2,5 = 11,4 ⇒  
    ⇒ *x* = 152 mmol gebonden F2; over: 275 − 152 = 123 mmol niet-gebonden F2. Dit komt overeen met  × 9,4 = 9,25 (⋅105 Pa)  
   Totale druk: 0,5 + 6,4 + 2,5 + 9,25 = 18,65(⋅105 Pa), terwijl (0,5 + 6,4 + 2,5) = 9,3(⋅105 Pa) overeenkomt met 125 mmol.  
   Dit geeft de volgende samenstelling in mmol: Xe = 6,72; XeF2 = 86,0; XeF4 = 33,6 en F2 = 124 mmol.
6. Bij 400 K (druk in 105 Pa) 3,3 + 0,8 = 4,1 komt overeen met 125 mmol Xe ⇒  
   alle Xe is omgezet in XeF6, dus 125 mmol heeft gereageerd met 3 × 125 = 375 mmol F2;  
   er is dan over 1225 − 375 = 850 mmol F2 (en 125 mmol XeF6).

## Zwelkrimp 1982-II(III)

1. 

De beide acrylgroepen (systematisch ethenylgroepen) van methyleenbisacrylamide worden elk in een andere polymeerketen ingebouwd. De dwarsverbinding wordt dus gevormd door een  
−C−N−C−N−C-keten.

Opmerking: In de praktijk (bv. bij surfplanken) spreekt men van 'cross-linked' polymeren, als daarin dwarsverbindingen voorkomen.

1. Door de dwarsverbindingen is een netwerk ontstaan. Zonder deze dwarsverbindingen zou de gelstaaf bij opzwellen in de afzonderlijke polymeerketens uiteenvallen.
2. Het zwellen van de gelstaaf is afhankelijk van de temperatuur, omdat drie factoren die het zwellen (c.q. het krimpen) beïnvloeden, zelf temperatuurafhankelijk zijn:  
   I. protolyse van de -COOH groep  
   II. Hydratatie  
   III. waterstofbrugvorming

Opmerking: Wij vinden deze vraag weinig ter zake doende, omdat het in deze opgave over kwalitatieve verschijnselen gaat, er worden geen kwantitatieve metingen verricht.

1. Door toevoeging van zoutzuur kunnen *extra* H3O+-ionen de gel binnendringen en zullen *meer* COO‑groepen geprotoneerd worden. Doordat ze daarbij hun lading verliezen, verdwijnt ook de onderlinge elektrische afstoting. Daardoor kunnen de ketens elkaar weer naderen en worden dan onderling gebonden door H-brugvorming. De gel krimpt en verliest daarbij water.
2. Het krimpen vindt plaats daar waar extra zuur aanwezig is (zie onderdeel 15). Dat betekent dat er rechts in fig. 3.3, dus bij elektrode B, meer protonen (positief) zijn. Die worden blijkbaar door elektrode B aangetrokken en door elektrode A afgestoten. A zal dus met de positieve pool van de spanningsbron verbonden zijn.
3. Bij aanleggen van een willekeurige elektrische spanning, hoe groot ook, staat tegenover een protonenoverschot aan de ene kant een tekort aan protonen aan de andere kant van de gelstaaf. Deze negatief geladen kant zal eerder zwellen dan krimpen (zie tekst boven onderdeel 13).

Opmerking: Krimpen of zwellen van de gel is volgens de tekst eveneens afhankelijk van de samenstelling van het water-acetonmengsel. De genoemde percentages bleken voor beantwoording der vragen niet nodig en werkten daardoor onnodig verwarrend.

## EDTA-titratie 1982-II(IV)

1. Indien *K*st klein is, dan ligt het evenwicht, waaraan het metaalcomplex (MY2−) deelneemt, naar links. D.w.z. dat het evenwicht niet voldoende aflopend is, zodat er bij het equivalentiepunt, zowel veel vrije metaalionen als Y4−-ionen aanwezig zullen zijn.
2. HY3− +H2O ⇌ Y4− + H3O+  
    = 55 ⇒ [Y4−] = 55[Y3−].

Evenzo kan worden aangetoond m.b.v. de andere *K*z-waarden (zie tabel 4), dat [HY3−] » [H2Y2−] » [H3Y−] » [H4Y] bij pH = 12. In de totale EDTA-concentratie zijn de bijdragen van [HY3−], [H2Y2−], [H3Y−] resp. [H4Y] dus klein tot uiterst klein.

1. pH = 10,0 ⇒ [H3O+] = 10−10 ⇒  
    ⇒ [Y4−] =  × [HY3−] = 0,56[HY3−]  
   en *K*3 = 6,9⋅10−7 =  ⇒ [HY3−] =  × [H2Y2−] = 6,9⋅103[H2Y2−]  
   Op gelijke wijze toont men aan: [HY3−] » [H3Y−] en [HY3−] » [H4Y].  
   Zodat EDTA bij pH = 10,0 bijna uitsluitend voorkomt in de vormen Y4− en HY3− ⇒  
   *f* =  = 2,8 (log *f* = 0,45).

Opmerkingen: Volgens de opgave moeten de zuurconstanten worden gebruikt bij de berekening van f; het is dus niet toegestaan tabel 4.2 te gebruiken (die log f = 0,4 oplevert, omdat in deze tabel tot op één decimaal wordt afgerond).

1. Indien de benodigde waarden worden afgelezen uit de tabellen 4.2 en 4.3 geldt:  
   log *K*st = 10,7 (Ca2+) en log *f* = 6,4 (pH = 5).  
   [Ca2+] = 0,1 mol L−1 ⇒ *M* = 0,1 molair ⇒ log *M* = −1.  
   Zodat: log *K*st + log *M* − log *f* = 10,7 − 1 − 6,4 = 3,3 waarbij *niet* voldaan is aan de voorwaarde voor uitvoerbaarheid: log *K*st + log *M* − log *f* > 8.
2. Er zal dan moeten gelden: 18,6 − 1 − log *f* > 8 ⇒ −log *f* > −9,6 ⇒ log *f* < 9,6.

De grootste waarde voor log *f* die hieraan voldoet is 8,4 ⇒ pH = 4 is de laagste (gehele) pH-waarde waarvoor nog aan de gestelde voorwaarde is voldaan. Bij pH ≤ 3 is deze titratie dus niet op nauwkeurige wijze uit te voeren.