EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1983 TWEEDE TIJDVAK uitwerkingen

## Delokalisatie 1983-II(I)

1. Propeen, buteen en penteen bevatten *per mol* 1 mol dubbele bindingen, terwijl penta-1,4-diëen *per mol* 2 mol dubbele bindingen bezit. De hydrogeneringswarmte, die *per mol stof* wordt opgegeven, zal voor penta-1,4-diëen dan ook twee maal zo groot zijn als die van de genoemde alkenen.
2. 

Opmerking: Delokalisatie van elektronen is mogelijk, indien p-orbitalen van naast liggende (C)atomen een parallelle stand kunnen innemen en daarbij door zijdelingse overlap een molecuulorbitaal kunnen vormen met -karakter, die zich over meer dan twee atomen uitstrekt. Een dergelijke orbitaalvoorstelling voor 1-fenylhexa-1,3,5-triëen ziet er als volgt uit (waarbij de C−H-bindingen zijn weggelaten):



1. Analoog aan het, in de opgave gegeven, voorbeeld vindt men:



1. 

De dubbele binding tussen C(1) en C(2) in het product van de Cope-omlegging (rechterformule) ligt direct naast de benzeenring en is daardoor vergelijkbaar met die in fenyletheen. Die mogelijkheid tot delokalisatie geldt niet voor de uitgangsstof (linkerformule) waar de dubbele binding en de benzeenring door meer dan één enkele binding zijn gescheiden. Door de delokalisatie in het Cope-omleggingsproduct is dat stabieler dan de uitgangsstof en het evenwicht zal daardoor naar rechts liggen.

Opmerking: Bij een naar rechts liggend evenwicht A⇌ B geldt:  > 1 ⇒ K > 1.

1. De overgangstoestand bij de Cope-omlegging van 3-fenylhexa-1,5-diëen (zie onderdeel 4) heeft een gedelokaliseerd elektronensysteem in de alkeenketen dat slechts door één enkele binding van de benzeenring is gescheiden. Daardoor blijft de delokalisatie niet beperkt tot de C-atomen in de alkeenketen, maar strekt zich uit tot de 6 elektronen van de benzeenring. Een grotere delokalisatie (vergeleken met gedeutereerd hexa-1,5-diëen) betekent een stabielere overgangstoestand, dus een lagere activeringsenergie.

Opmerking: Het feit, dat de begintoestand (3-fenylhexa-1,5-diëen) niet gestabiliseerd wordt en het reactieproduct wel (zie onderdeel 4), rechtvaardigt reeds de conclusie, dat de overgangstoestand eveneens wordt gestabiliseerd, zij het in mindere mate. De overgangstoestand van de stof wordt nl. gekenmerkt door moleculen die 'onderweg' zijn naar hun (gestabiliseerde) eindtoestand.

## Thermogram 1983-II(II)

1. Stel dat de massa van het gewogen neerslag *m* gram is. Indien dit uitsluitend uit CaC2O4.H2O (*M* = 146 u) zou bestaan, dan zou de hoeveelheid Ca hierin bedragen  × *m* g.

Als men echter voor *m* een te lage waarde meet, omdat er kristalwater is verdampt, dan berekent men hieruit een te kleine hoeveelheid Ca, waardoor een te laag Ca-gehalte van de oplossing wordt verondersteld.

1. Het is een ontleding, er ontstaan dus meerdere stoffen:

CaC2O4(s) → CaCO3 (s) + CO(g)

Opmerking: Het enige alternatief voor de bovenstaande ontleding zou zijn:

2 CaC2O4(s) → 2 CaCO3(s) + 2 C(s) + O2(g)

C verbindt zich echter bij 600 °C met zuurstof tot CO2 en CO, dus de laatstgenoemde manier van ontleden is hoogst onwaarschijnlijk.

1. *M*(CaC2O4.H2O) = 146 u, overeenkomend met een relatieve massa van 100 op de schaal van figuur 2 (zie opgave) ⇒ *M*(CaO) = 56 u komt op dezelfde schaal overeen met × 100 = 38,4 ⇒ bij de relatieve massa van 38,4 zal het thermogram weer horizontaal gaan lopen.
2. De relatieve massa 100 in figuur 2.2 (zie opgave) is die van koper(II)sulfaatpentahydraat met M(CuSO4.5H2O) = 249,7 u. Bij de relatieve massa 28,65 van de stof die bij 1200 °C aanwezig is, behoort dan een 'molecuulmassa' van  × 249,7= 71,5 u.

Omdat de oorspronkelijke stof koperionen bevat, is voor de gevormde stof een verhoudingsformule te verwachten van CunXm (X = O of S), waarin de molverhouding Cu : X = n : m = 1 :  zodat de *massaverhouding* 63,5 :  × 16 bedraagt voor het geval X = O. Daar de ‘molecuulmassa’ van de stof 71,5 u bedraagt, berekent men voor de bijdrage van de aanwezige zuurstof  
 × 16 u = 71,5 − 63,5 = 8 u ⇒  =  ⇒ CunXm = Cu2O.  
De stof die bij 1200°C ontstaat, is dus koper(I)oxide.

Opmerking: Voor het geval X = S berekent men  × 32 u = 8 u ⇒  =  ⇒  
CunXm = Cu4S, hetgeen een niet-bestaand sulfide oplevert.

1. Een horizontaal stuk betekent slechts, dat er geen massaverlies optreedt bij de stof(fen) *op de balans.* Er kan dan best een ontledingsreactie plaatsvinden met uitsluitend niet-vluchtige producten. Zolang er geen gasontwikkeling optreedt, blijft de massa van alle stoffen *op de balans* tezamen ongewijzigd en loopt de grafiek horizontaal.

## Scheiding van kopererts 1983-II(III)

1. Omdat Cu2+ een sterkere oxidator is dan Co2+ (zie Binastabel 48) kunnen Cu2+-zouten reeds bij een lager potentiaalverschil worden geëlektrolyseerd dan de overeenkomstige Co2+-zouten. Zolang men dus onder de ontledingsspanning van deze Co2+-zouten blijft, kan elektrolyse van Cu2+-zouten worden uitgevoerd, zonder dat er Co(s) ontstaat.
2. Bij de elektrolyse is de aangelegde spanning hoog genoeg om bij de negatieve elektrode Cu2+-ionen te reduceren. Daar Fe3+ een sterkere oxidator is dan Cu2+(zie Binastabel 48) zal eveneens de reactie  
   Fe3+ + e− → Fe2+ plaats kunnen vinden. Hierdoor wordt elektrische energie gebruikt die voor de winning van koper niet van betekenis is.
3. Bij elektrolyse van een oplossing die CuSO4 bevat, zal bij de negatieve pool koper ontstaan:  
   Cu2+(aq) + 2 e− → Cu(s)

Bij de positieve pool zal ontleding van water optreden:  
6 H2O(l) → 4 H3O+(aq) + O2(g) + 4 e− (of: 2 H2O(l) → 4 H+(aq) + O2(g) + 4 e−).

Bij dit laatste proces ontstaan H3O+ (H+)-ionen, die de oplossing zuur maken en het is in dit zuur dat de metaaloxiden op kunnen lossen, bijvoorbeeld:  
CuO(s) + 2 H3O+(aq) → 3 H2O(l) + Cu2+(aq)

1. Bij pH = 6,0 geldt pOH= 14,0 − 6,0 = 8,0 → [OH−] = 1,0⋅10−5 mol L−1.

Er is Cu(OH)2 neergeslagen, dus de overgebleven oplossing is verzadigd en dan geldt: *K* = [Cu2+][OH−]2 = 1,6⋅10−19 (zie Binastabel 46)⇒ [Cu2+] × (1,0⋅10−8)2 = 1,6⋅10−19 ⇒ [Cu2+] =  = 1,6⋅10−3 mol L−1

Omdat 1 mol Cu2+-ionen een massa heeft van 63,5 g, zit er bij de bovenstaande concentratie 1,6⋅10−3 × 63,5 = 0,10 g = 100 mg Cu2+ in 1 liter oplossing en dat is aanzienlijk meer dan de toegestane 1 mg Cu2+ per liter filtraat.

1. 1. De suspensie bestaat uit fijnverdeeld Co(OH)2(s) en een oplossing van CoSO4 (pH = 7,0) waarin de onderstaande elektrodeprocessen optreden:

Bij de negatieve elektrode: Co2+(aq) + 2 e− → Co(s)

Bij de positieve elektrode: 2 H2O(l) → 4 H+(aq) + O2(g) + 4 e−

(of: 6 H2O(l) → 4 H3O+(aq) + O2(g) + 4 e−).

2. Voor elke 2 mol elektronen die bij de elektroden worden overgedragen, ontstaat 1 mol Co(s) en 2 mol H3O+(aq), zie reactievergelijkingen in onderdeel 15.1. Deze H3O+-ionen, die bij de positieve elektroden ontstaan, reageren aan het oppervlak van de Co(OH)2-kristalletjes volgens:

Co(OH)2(s) + 2 H3O+ (aq) → Co2+(aq) + 4 H2O(l)

Daarbij wordt weer 1 mol Co2+-ionen in oplossing gebracht ⇒ [Co2+] is constant. Omdat alle gevormde H3O+-ionen met het kobalthydroxide reageren, verandert ook de pH niet.

1. Een deel van de geproduceerde kobalt is betrokken bij een kringproces (zie opgave, fig. 3.1 rechtsonder). Hierbij wordt Co omgezet in Co2+ (Co + Cu2+ → Co2+ + Cu) waarna d.m.v. elektrolyse Co2+ weer omgezet wordt in Co (Co2+ + 2 e− → Co).

## Titratie in diagrammen 1983-II(IV)

1. *K*z=  en voor [HZ] = [Z−] geldt *exact*: *K*z = [H3O+] ⇒ p*K*z = pH.  
   Bij de benadering wordt ervan uitgegaan dat de situatie [HZ] = [Z−] bereikt wordt door  
   *n* mol NaOH toe te voegen aan *n* mol HZ, m.a.w. met de reactie HZ + OH− → Z− + H2O  
   zou *n* mol Z−ontstaan en *n* mol HZ overblijven.

In werkelijkheid nemen zowel HZ als Z− nog deel aan protolyse-evenwichten met water:

HZ + H2O ⇌ Z− + H3O+ resp. Z− + H2O ⇌ HZ + OH−

Dit heeft tot gevolg, dat bv. de hoeveelheid HZ van *n* mol zal verschillen, indien de splitsing tot Z− verschilt van de vorming uit Z− (m.a.w. indien *K*z(HZ) ≠ *K*b(Z−). Deze wijzigingen zijn i.h.a. klein t.o.v. de gebruikelijke waarden van *n* (0,01 ≤ *n* ≤ 1) en bovendien is de pH in het bovenstaande geval nogal ongevoelig voor veranderingen van [Z−] en [HZ], omdat er sprake is van een buffermengsel.

Opmerking: Als de NaOH-toevoeging (aan 1 liter) een basische oplossing oplevert van bv. pH = 10 dan geldt dat [H3O+] = 10−10 mol L−1 [OH−] = 10−4 mol L−1. Dat betekent dat 10−4 mol OH− niet met HZ heeft gereageerd, zodat n + 10−4 mol (per liter) van HZ is overgebleven en n − 10−4 mol Z− is ontstaan. Bij n = 0,1 (zie onderdeel 18) geldt dus in goede benadering: [HZ] = [Z−]. Als de NaOH-toevoeging leidt tot een zure oplossing (bv. pH = 4) blijkt, dat HZ, behalve met OH− ook nog met H2O heeft gereageerd: HZ + H2O ⇌ Z− + H3O+. Bij pH = 4 geldt dan [H3O+] = 10−4 mol L−1,  
zodat n − 10−4 mol HZ (per liter) is overgebleven en n + 10−4 mol Z− is gevormd. Voor een gebruikelijke waarde voor n (bv. n = 0,1, zie onderdeel 18) leidt ook dit tot de goede benadering [HZ] = [Z−].

1. Het snijpunt van de beide lijnen valt (binnen de afleesnauwkeurigheid) op het moment dat 0,05 mol NaOH is toegevoegd aan 0,10 mol azijnzuur (dus de helft van de equivalente hoeveelheid). Bij het snijpunt geldt: aantal mol CH3COOH = aantal mol CH3COO− ⇒ [CH3COOH] = [CH3COO−].
2. HZ− + H2O ⇌ Z2− + H3O+ zodat  ⇒ 

Hieruit volgt dat p*K*(HZ−) = pH indien [Z2−] = [HZ−]. Uit diagram 4.3 (zie opgave) is af te lezen dat dit het geval is bij toevoeging van 0,145 mol NaOH.

Opmerking: Bij deze NaOH-toevoeging lezen we een pH-waarde af van pH = 5,6, zodat pK(HZ−) = pH = 5,6. Hiermee kun je je antwoord op onderdeel 20 controleren.

1. Bij toevoeging van 0,090 mol NaOH hebben zich (volgens diagram 4.3 uit de opgave) de volgende evenwichtsconcentraties ingesteld: [H2Z] = 0,020 mol L−1, [HZ−] = 0,071 mol L−1 en  
   [Z2−] = 0,009 mol L−1.

Ook de bijbehorende zuurgraad is af te lezen (waaruit eventueel [H3O+] berekend kan worden): pH = 4,74.

Verder geldt (zie antwoord op onderdeel 19.l: p*K*(HZ−) = pH − log 

Substitutie van de afgelezen waarden in bovenstaande uitdrukking voor p*K*(HZ−) geeft:  
p*K*(HZ−) = 4,74 − log  = 4,74 + 0,90 = 5,6 (afgerond op twee significante cijfers).