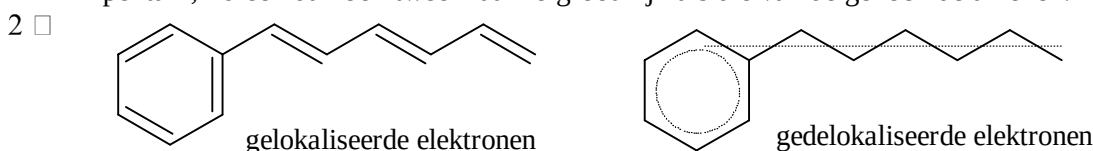
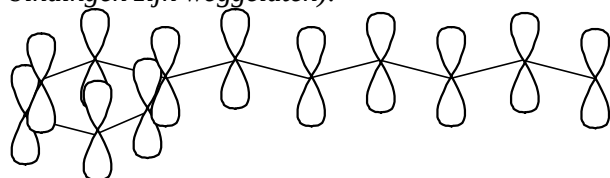


Delokalisatie**1983-II(I)**

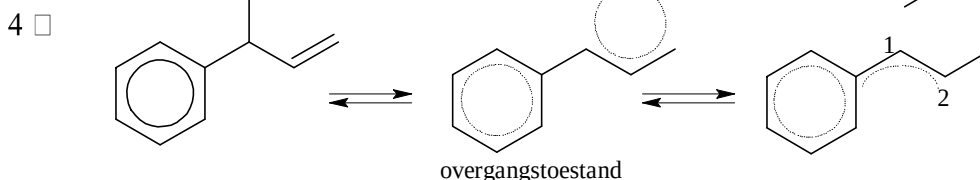
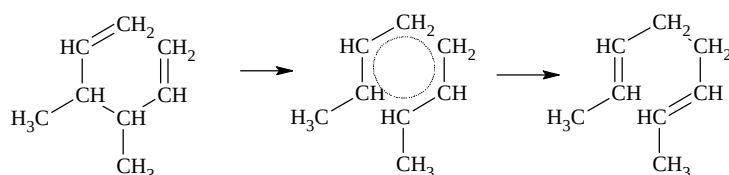
- 1 ☐ Propeen, buteen en penteen bevatten *per mol* 1 mol dubbele bindingen, terwijl penta-1,4-diën *per mol* 2 mol dubbele bindingen bezit. De hydrogeneringswarmte, die *per mol stof* wordt opgegeven, zal voor penta-1,4-diën dan ook twee maal zo groot zijn als die van de genoemde alkenen.



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 π -karakter, die zich over meer dan twee atomen uitstrekt. Een dergelijke orbitaalvoorstelling voor 1-fenylhexa-1,3,5-triën ziet er als volgt uit (waarbij de C-H-bindingen zijn weggelaten):



- 3 ☐ Analoot aan het, in de opgave gegeven, voorbeeld vindt men:



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 stabielere dan de uitgangsstof en het evenwicht zal daardoor naar rechts liggen.

Opmerking: Bij een naar rechts liggend evenwicht $A \rightleftharpoons B$ geldt: $\frac{[B]}{[A]} > 1 \Rightarrow K > 1$.

- 5 ☐ De overgangstoestand bij de Cope-omlegging van 3-fenylhexa-1,5-diën (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 gedeuteerd hexa-1,5-diën) betekent een stabielere overgangstoestand, dus een lagere activeringsenergie.

Opmerking: Het feit, dat de begintoestand (3-fenylhexa-1,5-diën) 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)

- 6 □ Stel dat de massa van het gewogen neerslag m gram is. Indien dit uitsluitend uit $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 146$ u) zou bestaan, dan zou de hoeveelheid Ca hierin bedragen $\frac{40}{146} \times m$ 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.

- 7 □ Het is een ontleding, er ontstaan dus meerdere stoffen:



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



C verbindt zich echter bij 600 °C met zuurstof tot CO_2 en CO, dus de laatstgenoemde manier van ontleden is hoogst onwaarschijnlijk.

- 8 □ $M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146$ u, overeenkomend met een relatieve massa van 100 op de schaal van figuur 2.1 (zie opgave) $\Rightarrow M(\text{CaO}) = 56$ u komt op dezelfde schaal overeen met $\frac{56}{146} \times 100 = 38,4 \Rightarrow$

bij de relatieve massa van 38,4 zal het thermogram weer horizontaal gaan lopen.

- 9 □ De relatieve massa 100 in figuur 2.2 (zie opgave) is die van koper(II)sulfaatpentahydraat met $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,7$ u. Bij de relatieve massa 28,65 van de stof die bij 1200 °C aanwezig is, behoort dan een 'molecuulmassa' van $\frac{28,65}{100} \times 249,7 = 71,5$ u.

Omdat de oorspronkelijke stof koperionen bevat, is voor de gevormde stof een verhoudingsformule te verwachten van Cu_nX_m ($\text{X} = \text{O}$ of S), waarin de molverhouding $\text{Cu} : \text{X} = n : m = 1 : \frac{m}{n}$ zodat de

massaverhouding $63,5 : \frac{m}{n} \times 16$ bedraagt voor het geval $\text{X} = \text{O}$. Daar de 'molecuulmassa' van de stof

71,5 u bedraagt, berekent men voor de bijdrage van de aanwezige zuurstof

$$\frac{m}{n} \times 16 \text{ u} = 71,5 - 63,5 = 8 \text{ u} \Rightarrow \frac{m}{n} = \frac{1}{2} \Rightarrow \text{Cu}_n\text{X}_m = \text{Cu}_2\text{O}.$$

De stof die bij 1200°C ontstaat, is dus koper(I)oxide.

Opmerking: Voor het geval $\text{X} = \text{S}$ berekent men $\frac{m}{n} \times 32 \text{ u} = 8 \text{ u} \Rightarrow \frac{m}{n} = \frac{1}{4} \Rightarrow$

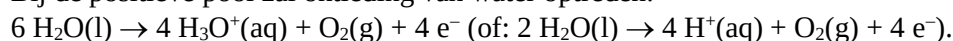
$\text{Cu}_n\text{X}_m = \text{Cu}_4\text{S}$, hetgeen een niet-bestaand sulfide oplevert.

- 10 □ 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.

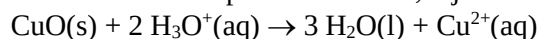
Scheiding van kopererts 1983-II(III)

- 11 ☐ Omdat Cu^{2+} een sterkere oxidator is dan Co^{2+} (zie Binastabel 48) kunnen Cu^{2+} -zouten reeds bij een lager potentiaalverschil worden geëlektrolyseerd dan de overeenkomstige Co^{2+} -zouten. Zolang men dus onder de ontledingsspanning van deze Co^{2+} -zouten blijft, kan elektrolyse van Cu^{2+} -zouten worden uitgevoerd, zonder dat er Co(s) ontstaat.
- 12 ☐ Bij de elektrolyse is de aangelegde spanning hoog genoeg om bij de negatieve elektrode Cu^{2+} -ionen te reduceren. Daar Fe^{3+} een sterkere oxidator is dan Cu^{2+} (zie Binastabel 48) zal eveneens de reactie $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ plaats kunnen vinden. Hierdoor wordt elektrische energie gebruikt die voor de winning van koper niet van betekenis is.
- 13 ☐ Bij elektrolyse van een oplossing die CuSO_4 bevat, zal bij de negatieve pool koper ontstaan:
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$

Bij de positieve pool zal ontleding van water optreden:



Bij dit laatste proces ontstaan H_3O^+ (H^+)-ionen, die de oplossing zuur maken en het is in dit zuur dat de metaaloxiden op kunnen lossen, bijvoorbeeld:



- 14 ☐ Bij $\text{pH} = 6,0$ geldt $\text{pOH} = 14,0 - 6,0 = 8,0 \rightarrow [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

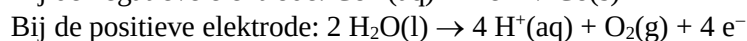
Er is Cu(OH)_2 neergeslagen, dus de overgebleven oplossing is verzadigd en dan geldt:

$$K = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ (zie Binastabel 46)} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] \times (1,0 \cdot 10^{-5})^2 = 1,6 \cdot 10^{-19} \Rightarrow$$

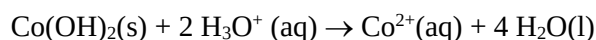
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{1,0 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

Omdat 1 mol Cu^{2+} -ionen een massa heeft van 63,5 g, zit er bij de bovenstaande concentratie $1,6 \cdot 10^{-9} \times 63,5 = 0,10 \text{ g} = 100 \text{ mg Cu}^{2+}$ in 1 liter oplossing en dat is aanzienlijk meer dan de toegestane 1 mg Cu^{2+} per liter filtraat.

- 15 ☐ 1. De suspensie bestaat uit fijnverdeeld $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ en een oplossing van CoSO_4 ($\text{pH} = 7,0$) waarin de onderstaande elektrodeprocessen optreden:



2. Voor elke 2 mol elektronen die bij de elektroden worden overgedragen, ontstaat 1 mol Co(s) en 2 mol $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, zie reactievergelijkingen in onderdeel 15 ☐.1. Deze H_3O^+ -ionen, die bij de positieve elektroden ontstaan, reageren aan het oppervlak van de Co(OH)_2 -kristalletjes volgens:



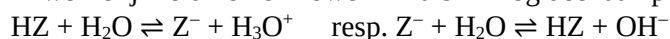
Daarbij wordt weer 1 mol Co^{2+} -ionen in oplossing gebracht $\Rightarrow [\text{Co}^{2+}]$ is constant. Omdat alle gevormde H_3O^+ -ionen met het kobalhydroxide reageren, verandert ook de pH niet.

- 16 ☐ Een deel van de geproduceerde kobalt is betrokken bij een kringproces (zie opgave, fig. 3.1 rechtsonder). Hierbij wordt Co omgezet in Co^{2+} ($\text{Co} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Cu}$) waarna d.m.v. elektrolyse Co^{2+} weer omgezet wordt in Co ($\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Co}$).

- 17 □ $K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}$ en voor $[\text{HZ}] = [\text{Z}^-]$ geldt exact: $K_z = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{p}K_z = \text{pH}$.

Bij de benadering wordt ervan uitgegaan dat de situatie $[\text{HZ}] = [\text{Z}^-]$ bereikt wordt door $\frac{1}{2}n$ mol NaOH toe te voegen aan n mol HZ, m.a.w. met de reactie $\text{HZ} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Z}^- + \text{H}_2\text{O}$ zou $\frac{1}{2}n$ mol Z^- ontstaan en $\frac{1}{2}n$ mol HZ overblijven.

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



Dit heeft tot gevolg, dat bv. de hoeveelheid HZ van $\frac{1}{2}n$ mol zal verschillen, indien de splitsing tot Z^- verschilt van de vorming uit Z^- (m.a.w. indien $K_z(\text{HZ}) \neq K_b(\text{Z}^-)$). Deze wijzigingen zijn i.h.a. klein t.o.v. de gebruikelijke waarden van n ($0,01 \leq n \leq 1$) en bovendien is de pH in het bovenstaande geval nogal ongevoelig voor veranderingen van $[\text{Z}^-]$ en $[\text{HZ}]$, omdat er sprake is van een buffermengsel.

Opmerking: Als de NaOH-toevoeging (aan 1 liter) een basische oplossing oplevert van bv. $\text{pH} = 10$ dan geldt dat $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Dat betekent dat 10^{-4} mol OH^- niet met HZ heeft gereageerd, zodat $\frac{1}{2}n + 10^{-4} \text{ mol}$ (per liter) van HZ is overgebleven en $\frac{1}{2}n - 10^{-4} \text{ mol Z}^-$ is ontstaan. Bij $n = 0,1$ (zie onderdeel 18 □) geldt dus in goede benadering: $[\text{HZ}] = [\text{Z}^-]$. Als de NaOH-toevoeging leidt tot een zure oplossing (bv. $\text{pH} = 4$) blijkt, dat HZ, behalve met OH^- ook nog met H_2O heeft gereageerd: $\text{HZ} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Z}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Bij $\text{pH} = 4$ geldt dan $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, zodat $\frac{1}{2}n - 10^{-4} \text{ mol HZ}$ (per liter) is overgebleven en $\frac{1}{2}n + 10^{-4} \text{ mol Z}^-$ is gevormd. Voor een gebruikelijke waarde voor n (bv. $n = 0,1$, zie onderdeel 18 □) leidt ook dit tot de goede benadering $[\text{HZ}] = [\text{Z}^-]$.

- 18 □ 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 $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{aantal mol CH}_3\text{COO}^- \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

- 19 □ $\text{HZ}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Z}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ zodat $K_{\text{HZ}^-} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}^{2-}]}{[\text{HZ}^-]} \Rightarrow \text{p}K_{\text{HZ}^-} = \text{pH} - \log \frac{[\text{Z}^{2-}]}{[\text{HZ}^-]}$

Hieruit volgt dat $\text{p}K(\text{HZ}^-) = \text{pH}$ indien $[\text{Z}^{2-}] = [\text{HZ}^-]$. 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 $\text{pH} = 5,6$, zodat $\text{p}K(\text{HZ}^-) = \text{pH} = 5,6$. Hiermee kun je je antwoord op onderdeel 20 □ controleren.

- 20 □ Bij toevoeging van 0,090 mol NaOH hebben zich (volgens diagram 4.3 uit de opgave) de volgende evenwichtsconcentraties ingesteld: $[\text{H}_2\text{Z}] = 0,020 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{HZ}^-] = 0,071 \text{ mol L}^{-1}$ en $[\text{Z}^{2-}] = 0,009 \text{ mol L}^{-1}$.

Ook de bijbehorende zuurgraad is af te lezen (waaruit eventueel $[\text{H}_3\text{O}^+]$ berekend kan worden): $\text{pH} = 4,74$.

Verder geldt (zie antwoord op onderdeel 19 □.l: $\text{p}K(\text{HZ}^-) = \text{pH} - \log \frac{[\text{Z}^{2-}]}{[\text{HZ}^-]}$

Substitutie van de afgelezen waarden in bovenstaande uitdrukking voor $\text{p}K(\text{HZ}^-)$ geeft:

$$\text{p}K(\text{HZ}^-) = 4,74 - \log \frac{0,009}{0,071} = 4,74 + 0,90 = \underline{5,6} \text{ (afgerond op twee significante cijfers).}$$