

EXAMEN VOORBEREIDEND WETENSCHAPPELIJK ONDERWIJS IN 1984

Vrijdag 4 mei, 9.00–12.00 uur

SCHEIKUNDE

Dit examen bestaat uit vier opgaven



OPGAVE I

De reeks van alkaanzuren kan met de algemene formule $C_n H_{2n+1} COOH$ worden weergegeven. Naarmate n in de formule groter is, lost het desbetreffende zuur slechter in water op. Zo blijkt methaanzuur zeer goed oplosbaar te zijn in water en stearinezuur ($C_{17} H_{35} COOH$) vrijwel onoplosbaar.

a. Geef een verklaring voor het feit dat methaanzuur beter in water oplost dan stearinezuur.

Natriumstearaat is wel oplosbaar in water.

Men lost een hoeveelheid natriumstearaat op in water van $25^\circ C$.

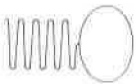
b. Leg uit of de pH van deze oplossing groter is dan 7, kleiner dan 7 of gelijk aan 7.

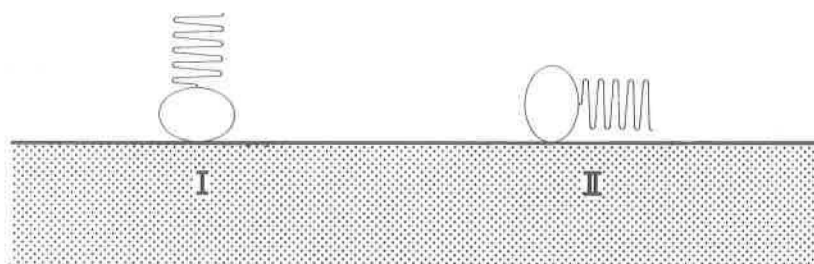
Stearinezuur lost goed op in octaan. Octaan is vrijwel onoplosbaar in water en verdampt bij kamertemperatuur snel. Laat men één druppel van een $1,0 \cdot 10^{-3}$ molair oplossing van stearinezuur in octaan op een wateroppervlak vallen dan ontstaat een vlek die zich snel over het wateroppervlak uitspreidt. Naarmate het octaan verdampt, neemt de oppervlakte van de vlek af. Als alle octaan verdampt is, blijkt de vlekoppervlakte 80 cm^2 te zijn. Uit literatuurgegevens blijkt verder dat bij gebruik van alkaanzuren met meer dan 8 C atomen per molecuul, onder verder gelijke experimentele omstandigheden, steeds een vlek grootte van ongeveer 80 cm^2 wordt waargenomen.

Bij gebruik van een $1,0 \cdot 10^{-3}$ M oplossing van decaandizuur, $HOOC(CH_2)_8COOH$, in octaan vindt men, onder dezelfde experimentele omstandigheden, een vlekoppervlakte van ongeveer 160 cm^2 .

Men neemt aan dat in alle hier beschreven „spreidingsexperimenten” de dikte van de vlek monomoleculair is, dit wil zeggen dat de vlek uit één laag molekulen bestaat.

In figuur 1.1 zijn twee manieren afgebeeld waarop een alkaanzuurmolecuul zich op een wateroppervlak zou kunnen bevinden.

Hierin stelt  een alkaanzuurmolecuul voor.



figuur 1.1

c. Leg uit dat stand II uit figuur 1.1 niet in overeenstemming is met gegevens van de spreidingsexperimenten.

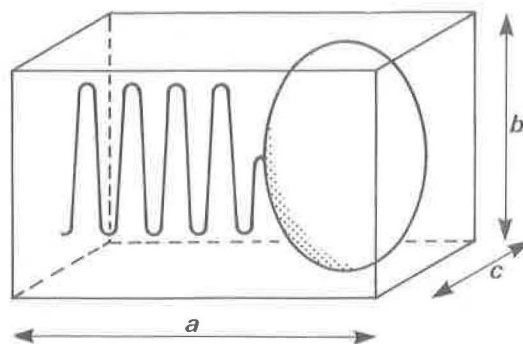
d. Leg aan de hand van gegevens van de spreidingsexperimenten uit op welke wijze een molecuul decaandizuur zich op het wateroppervlak zal bevinden. Licht het antwoord toe met een soortgelijke schets als in figuur 1.1.

Men kan een dergelijk experiment ook met oliezuur (9-oktadeceenzuur, $C_{17} H_{33} COOH$) in octaan uitvoeren.

Men laat $0,050 \text{ ml}$ van een oplossing van $0,22 \text{ ml}$ oliezuur in $1,0 \text{ liter}$ octaan op een wateroppervlak vallen. Nadat alle octaan verdampt is, blijkt de oppervlakte van de vlek 90 cm^2 te zijn.

e. Laat door berekening zien dat de dikte van de vlek $12 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ is.

Uit andere experimenten verkreeg men aanvullende gegevens over de afmetingen van een oliezuurmolekuul. Deze zijn in figuur 1.2 weergegeven.



$$a = 12 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad b = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad c = 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

figuur 1.2

Als men oliezuurmolekulen als rechthoekige blokjes beschouwt die volledig tegen elkaar liggen, kan men met de in figuur 1.2 gegeven afmetingen, de dichtheid van oliezuur ($0,89 \text{ g ml}^{-1}$) en de molekuulmassa van oliezuur (282,5) een waarde voor het getal van Avogadro berekenen.

f. Bereken deze waarde voor het getal van Avogadro.

OPGAVE II

Alkanalen kunnen met natronloog reageren; het type reactie dat optreedt, is afhankelijk van het gebruikte alkanal.

Bij de reactie van methanal met natronloog ontstaat een oplossing die methanol en natriummethanoaat bevat. Het mechanisme van deze reactie kan als volgt worden beschreven:

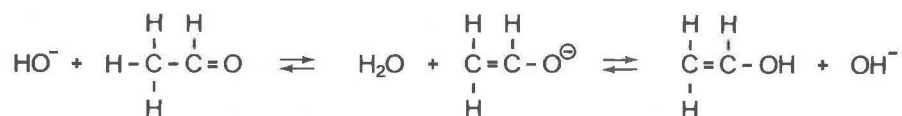
Aan een molecuul methanal wordt een ion OH^- geaddedeerd. Daarbij wordt het ion $\text{H}_2\text{C}-\text{O}^\ominus$ gevormd.

Dit ion draagt een aan C gebonden H, in de vorm van een hydride-ion (H^-), over aan een ander molecuul methanal; het ion H^- hecht zich hierbij aan het C atoom van dit methanalmolecuul.

Door protonoverdracht worden vervolgens een methanolmolecuul en een methanoaat-ion gevormd.

a. Geef het gehele mechanisme weer in reactievergelijkingen met structuurformules.

Ethanal vertoont in natronloog een ander type reactie; daarbij wordt ethanal omgezet in ethenol. Men stelt zich voor dat bij deze reactie eerst een proton aan een molecuul ethanal wordt onttrokken; daarna wordt een proton opgenomen.



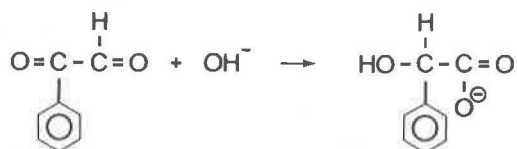
Ook 2,2-dimethylpropanal reageert met natronloog. Deze reactie kan niet verlopen volgens een mechanisme als dat van de omzetting van ethanal.

b. Leg dit uit.

De reactie van 2,2-dimethylpropanal met natronloog verloopt analoog aan de reactie van methanal met natronloog.

c. Geef de structuurformules van de eindprodukten die ontstaan bij de reactie van 2,2-dimethylpropanal met natronloog.

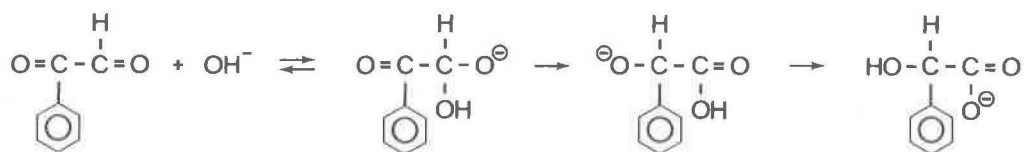
Bij de reactie van 2-fenyl-2-oxo-ethanal met natronloog ontstaat een oplossing van 2-fenyl-2-hydroxyethanoaat:



Twee mogelijke mechanismen voor het verloop van deze omzetting zijn:

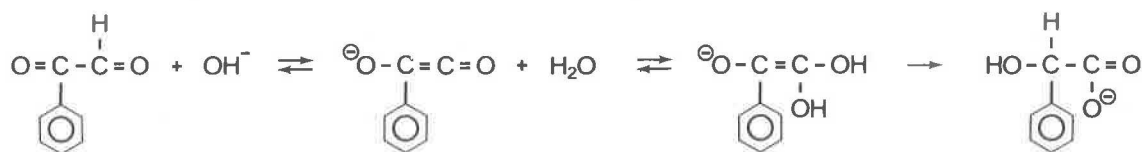
— Mechanisme 1

Additie van OH^- , gevolgd door het verplaatsen van H^- en vervolgens van H^+ :



– Mechanisme 2

Onttrekken van H^+ , waarbij een deeltje met een $\text{C}=\text{C}$ binding ontstaat, gevolgd door additie van H_2O en verplaatsing van protonen:



Om uitsluitsel te krijgen over de vraag welk mechanisme het waarschijnlijkst is, wordt een proef uitgevoerd met 2-fenyl-2-oxo-ethanal en natriumhydroxide, opgelost in zwaar water, D_2O . Hierin is D de waterstofisotoop ^2_1H . Het ontstane 2-fenyl-2-hydroxyethanoaat blijkt deuterium te bevatten; dit deuterium blijkt niet aan koolstof gebonden te zijn. Dit proefresultaat sluit het verloop van de reactie volgens mechanisme 2 uit.

d. Leg uit dat dit proefresultaat betekent dat deze reactie niet volgens mechanisme 2 kan verlopen.

De reactie van 2-fenyl-2-oxo-ethanal met natriumhydroxide in zwaar water verloopt overeenkomstig mechanisme 1.

e. Leg uit hoe het mogelijk is dat het deuterium in aanzienlijke mate in deze reactie betrokken wordt.

OPGAVE III

Oplossingen van ijzer(II)zouten krijgen na toevoeging van ortho-fenantroline een dieprode kleur. In de formules in deze opgave wordt ortho-fenantroline aangeduid met fen.

De dieprode kleur wordt toegeschreven aan de aanwezigheid van het complexe ion $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$.

Ortho-fenantroline wordt gebruikt om het ijzer(II)gehalte van grondwater te bepalen. De intensiteit van de rode kleur is dan een maat voor de ijzer(II)concentratie, echter alleen als aan de voorwaarde wordt voldaan dat alle of nagenoeg alle ijzer(II) als $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ aanwezig is.

Om het ijzer(II)gehalte van een monster grondwater te bepalen, wordt hiervan 5,00 ml gepipetteerd. Met behulp van een bufferoplossing wordt de pH op 3,5 gebracht. Vervolgens wordt een grote overmaat, namelijk 6 mmol ortho-fenantroline toegevoegd, waarna de oplossing met gedestilleerd water tot 100,0 ml wordt aangevuld.

Het ortho-fenantroline is in deze oplossing vrijwel geheel omgezet in $\text{H}(\text{fen})^+$, het geconjugeerde zuur van ortho-fenantroline.

In de oplossing stelt zich het volgende evenwicht in:



Van dit evenwicht is $K = 2,5 \cdot 10^6$.

- Leg uit dat de pH van deze oplossing niet te laag mag zijn.
- Laat door berekening zien dat in de bereide oplossing met $\text{pH} = 3,5$ nagenoeg al het ijzer(II) als $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ aanwezig is.

Met behulp van een zogenoemde colorimeter wordt de kleurintensiteit van de bereide oplossing gemeten door er een lichtbundel door te laten vallen. De intensiteit van het licht dat door deze oplossing is doorgelaten, wordt gemeten en vergeleken met de intensiteit van het opvallende licht. Uit het percentage van het opvallende licht dat doorgelaten wordt, kan de concentratie van $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ worden bepaald.

Bij de beschreven ijzer(II)bepaling in grondwater vindt men dat 28% van het licht doorgelaten wordt. Met dezelfde colorimeter wordt de kleurintensiteit gemeten van oplossingen met bekende $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ concentraties. In diagram 3.1 is van deze oplossingen het percentage doorgelaten licht uitgezet tegen het ijzer(II)gehalte.

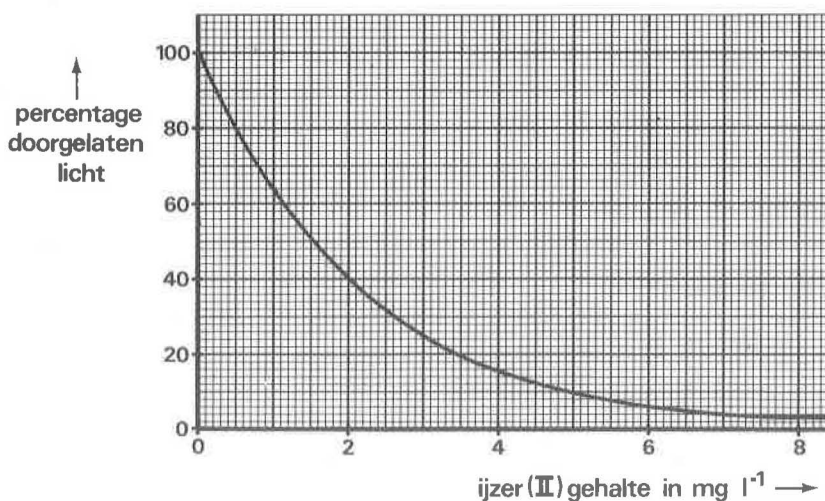


diagram 3.1

- Bereken het ijzer(II)gehalte in het oorspronkelijk monster grondwater in mg l^{-1} .

Bij de bepaling werd in het grondwater alleen het aanwezige ijzer(II) bepaald. Er kan echter daarnaast ook ijzer(III) in grondwater aanwezig zijn. Met behulp van de beschreven methode met lichtmeting en ortho-fenantroline als reagens kan naast het ijzer(II)gehalte ook het ijzer(III)gehalte van grondwater bepaald worden.

- Beschrijf het principe van de hier bedoelde methode waarmee naast het ijzer(II)gehalte ook het ijzer(III)gehalte van grondwater bepaald wordt.

OPGAVE IV

Oplossingen van elektrolyten geleiden elektrische stroom. Men meet de geleiding met behulp van wisselstroom. De gegevens in deze opgave zijn verkregen met steeds dezelfde opstelling en onder steeds dezelfde omstandigheden.

Bij de geleiding speelt niet alleen de concentratie een rol maar ook de soort elektrolyt. Zo geleidt bijvoorbeeld een 0,1 M KCl oplossing elektrische stroom beter dan een 0,1 M NaCl oplossing. Door de waarde van de geleiding te delen door de waarde van de molariteit verkrijgt men de „molaire geleiding” A :

$$A = \frac{\text{geleiding bij molariteit } M}{\text{molariteit } M}$$

Op grond van deze definitie zou men verwachten dat de waarde van A voor een sterke elektrolyt, zoals NaOH, onafhankelijk is van de molariteit. Uit diagram 4.1 blijkt echter dat A voor NaOH verandert met de molariteit.

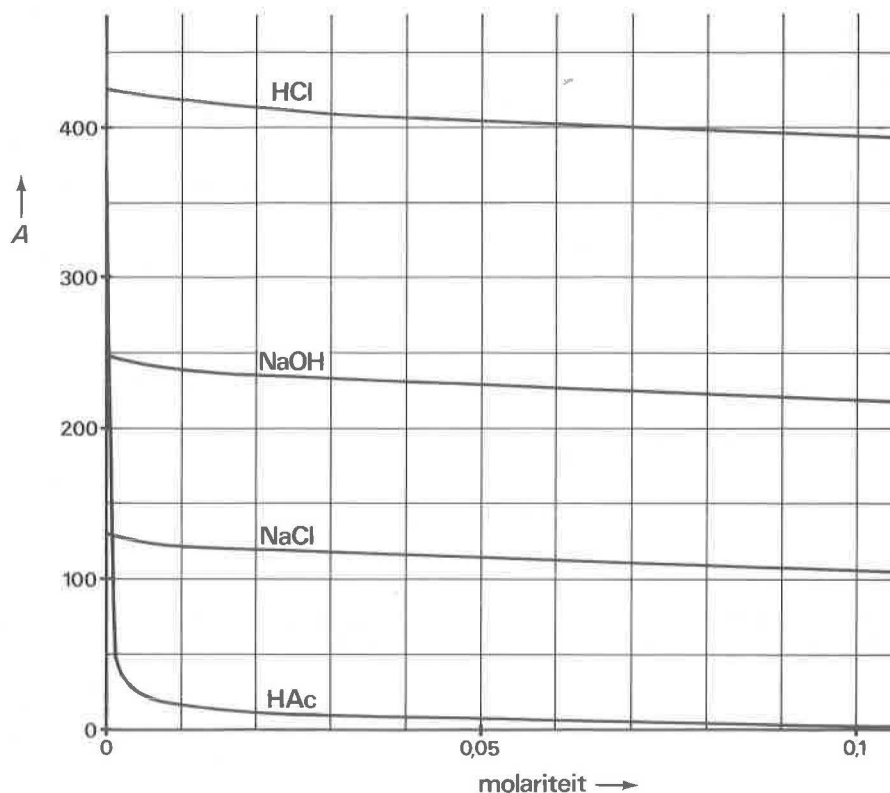


diagram 4.1

Dat A verandert met de molariteit hangt samen met het feit dat positieve en negatieve ionen elkaar zodanig beïnvloeden dat zij niet ten volle kunnen bijdragen aan de geleiding. Deze onderlinge beïnvloeding noemt men het inter-ion-effect.

- a. Leg aan de hand van de definitie van A uit, dat uit diagram 4.1 volgt dat het inter-ion-effect toeneemt bij toenemende molariteit.

Bij een zwakke elektrolyt als azijnzuur (HAc) is de waarde van A bij kleine molariteiten sterker afhankelijk van de molariteit dan bij sterke elektrolyten (zie diagram 4.1). Deze sterkere afhankelijkheid kan niet verklaard worden met het inter-ion-effect, wel met het feit dat azijnzuur een zwak zuur is.

- b. Leg uit hoe deze sterkere afhankelijkheid verklaard kan worden met het feit dat azijnzuur een zwak zuur is.