EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1984, TWEEDE TIJDVAK, uitwerkingen

## Metathese 1984-II(I)

1. Als de dubbele bindingen worden verbroken, ontstaan er 'molecuulhelften' die identiek zijn. Door onderlinge combinatie hiervan ontstaan opnieuw twee moleculen 2,3-dimethylbut-2-een:



1. Uit één mol ontstaat twee mol van andere stoffen: dit wijst erop dat in dit geval een intramoleculaire reactie plaatsvindt, waarbij beide dubbele bindingen van octa-1,7-dieen betrokken zijn. Dit wordt mogelijk, indien de koolstofketen zich zodanig buigt, dat het begin en het einde van de keten elkaar dicht naderen:



Opmerking: De andere stof noemt men cyclohexeen.

1. Indien 1-alkenen met méér dan 20 C-atomen per molecuul niet vooraf worden geïsomeriseerd, dan zou er na reactie met etheen geen keten verkorting optreden (in het onderstaande is n > 17):



Verschuift daarentegen de dubbele binding meer naar het midden van de moleculen, dan vallen deze (grote) moleculen na metathese uiteen in kleinere moleculen (met 10 tot 20 C-atomen):

Isomerisatie:

CH3−(CH2)n−CH=CH2 → CH3−(CH2)p−CH=CH−(CH2)q−CH3

Hierbij geldt: n > 17 en p + q > 16

Metathese:



Hierbij geldt: p << n en q << n, zodat veel kleinere moleculen verkregen zijn.

1. 1. De geïsomeriseerde alkenen kunnen ook onderling methathese geven:

Indien p ≠q dan ontstaan hierbij nieuwe alkenen. Deze zijn echter ongewenst, omdat het geen 1-alkenen zijn en omdat de gevormde moleculen (voor een deel) te veel C-atomen bevatten.
2. De kans dat de geïsomeriseerde alkenen onderling metathese geven, is o.a. afhankelijk van hun concentraties. Door etheen nu in grote overmaat (hoge concentratie) toe te voegen, neemt de kans op een botsing, en een eventueel daaropvolgende reactie, tussen een alkeen en etheen sterk toe, terwijl die tussen de alkenen onderling gelijk blijft. Daardoor overheerst de reactie met etheen en ontstaat er in verhouding weinig ongewenst product.
2. Metathese bij 2,4,4-trimethylpent-2-een en etheen zou opleveren:



De hierbij gevormde producten zouden zijn: methylpropeen en 3,3-dimethylbut-1-een (neohexeen), precies de stoften die bij deze reactie ook gevonden worden.

Conclusie: er treedt inderdaad metathese op.

1. Voor de vorming van 1 mol 2,4,4-trimethylpent-2-een is 2 mol methylpropeen nodig;
1 mol 2,4,4-trimethylpent-2-een wordt met 1 mol etheen in 1 mol neohexeen omgezet, maar hierbij komt weer 1 mol methyl propeen (uitgangsstof) terug, die opnieuw voor de reactie kan worden benut.

Voor de vorming van 1 mol neohexeen zijn dus 1 mol etheen en 1 mol methyl propeen nodig.

Opmerking: Je kunt jezelf hierbij gemakkelijk controleren:

|  |  |
| --- | --- |
| *methyl propeen heeft 4 C-atomen* |  |
| *etheen heeft 2 C-atomen* | + |
| *neohexeen heeft 6 C-atomen* |  |

## Omringing van zilver 1984-II(II)

1. 2 Ag+(aq) + 2OH−(aq) → Ag2O(s) + H2O(l)

Opmerking: Het zilverhydroxide dat je bij deze reactie zou verwachten, is bij kamertemperatuur niet stabiel en ontleedt in zilveroxide en water:
2{AgOH} → Ag2O + H2O

1. Ag2O(s) + 2n NH3(aq) + H2O(l) → 2 Ag(NH3)n+(aq) + 2 OH−(aq)

Opmerking: In ammonia (NH3 + H2O ⇌ NH4+ + OH−) zijn ook NH4+-ionen aanwezig, zodat de volgende reactie ook mogelijk is:
Ag2O(s) + (2 n−2) NH3(aq) + 2 NH4+(aq) → 2 Ag(NH3)n+(aq) + H2O(l)

1. [H3O+] hangt samen met [NH4+] en [NH3], omdat tussen deze deeltjes het volgende evenwicht bestaat:

NH4+(aq) + H2O(l) ⇌ NH3(aq) + H3O+(aq)

Hierbij geldt, zie BINAS, tabel 49: *K*z = =5,8⋅10−10

Gegeven is dat [NH4+] = 2,0 mol L−1 en dat pH = 5,55 ⇒ [H3O+]= 2,82⋅10−6 mol L−1.

Zodat: = 5,85⋅10−10 ⇒ NH3 = = 4,1⋅10−4, afgerond 4⋅10−4 mol L−1

Opmerking: Gebruikmakend van de Kb van NH3 vind je 3,9⋅10−4 mol L−1, hetgeen afgerond eveneens 4⋅10−4 mol L−1 oplevert.

1. Er werd 25 mmol NH3 toegevoegd aan 1,0 liter oplossing en hiervan bleek slechts 0,4 mmol NH3 vrij aanwezig te zijn ([NH3] = 4⋅10−4 mol L−1 = 0,4 *m*mol L−1). Hieruit blijkt dat 25 −0,4 = 24,6 mmol NH3 zich heeft gebonden aan 20 mmol Ag+-ionen ⇒ = = 1,2 (afgerond op 2 significante cijfers).
2. 1. Uit de gegevens dat nooit hoger wordt dan 2,0 en dat de oplossing geen vrije Ag+-ionen bevat, kun je concluderen dat Ag+ maximaal met twee ammoniakmoleculen omringd is, maar dat één gebonden ammoniakmolecuul ook mogelijk is.

Formules: Ag(NH3)2+ en Ag(NH3)+

2. Beschouw een groepje van 100 ionen in de oplossing; stel er zijn *x* Ag(NH3)2+-ionen en dus
100 − *x* Ag(NH3)+-ionen in dat groepje. Het eerste type ion bindt twee NH3-moleculen, het tweede type slechts één, zodat voor het gemiddeld aantal NH3-moleculen per zilverion geldt:

 = 1,7 = ⇒ 2*x* + 100 −*x* = 170 ⇒ *x* = 170 −100 = 70

Van elke 100 ionen zijn er dus 70 Ag(NH3)2+-ionen, dus 70% of . De rest, 30% of is dus Ag(NH3)+.

Oorspronkelijk gold: [Ag+] = 20⋅10−3 mol L−1 ⇒ [Ag(NH3)2+] = ⋅20⋅10−3 = 14⋅10−3 mol L−1

en [Ag(NH3)+] = × 20⋅10−3 = 6⋅10−3 mol L−1 (samen 20⋅10−3 mol L−1, want er is geen vrij Ag+ meer).

## Hoe snel is Oranje? 1984-II(III)

1. Ook moet worden vastgesteld dat de reactie geen OH−-ionen verbruikt, m.a.w. na de reactie zal de pH niet veranderd mogen zijn (in een niet-gebufferd systeem, zoals hier is bedoeld).
2. Ook bij [OH] = 0 (eigenlijk: zeer klein), dus zonder katalysator, wordt een waarde voor *k*, groter dan nul, gevonden.
3. Uit het diagram blijkt dat het verband tussen ken [OH] wordt weergegeven door een rechte lijn; *k* neemt dus *lineair* toe met toenemende [OH], hetgeen wiskundig wordt uitgedrukt door:
*k* = *k*1 + *k*2[OH] ⇒ n = 1.
4. Bij [OH] = 0,000 geldt: *k* = *k*1 = 6,35⋅105 s1 (3 significante cijfers)
Bij [OH] = 0,010 geldt: *k* = 12,5⋅10−5 = *k*1 + *k*2 × 0,010 ⇒
*k*2 = = 6,15⋅10−3 = 6,2⋅103 L (mol s)−1 (afgerond op 2 significante cijfers)
Evenzo bij [OH] = 0,025: *k*2 = = 6,2⋅103 L (mol s)−1
en bij [OH] = 0,10: *k*2 = = 6,2⋅103 L (mol s)−1

Opmerking: Ga na dat de formules voor s1 en s2 slechts ‘kloppend’ zijn te maken, indien k1 en k2 respectievelijk de eenheden s1 en L (mol s)−1 hebben.

1. Voor de vergelijking van reactiesnelheden moeten *s*1 en *s*2 vergeleken worden. Deze zijn weliswaar evenredig met *k*1 resp. *k*2, maar *s*2 is ook nog van [OH] afhankelijk.
De gekatalyseerde reactie (*s*2) verloopt dus niet honderd keer zo snel als de niet-gekatalyseerde reactie (*s*1).

Opmerking: Alleen als [OH] = 1 mol⋅L1 geldt dat k2[OH] = k2 en alleen dan geldt:

*s*1 : *s*2 = *k*1 : *k*2 = 1 : 100.

## Suiker in verschillende gedaanten 1984-II(IV)

1. Het middelste C-atoom is asymmetrisch omringd en kan aanleiding geven tot optische activiteit van de stof.
Dat dit niet het geval blijkt, wijst erop dat er evenveel links- als rechtsdraaiende stof is gevormd, m.a.w. een *racemisch mengsel*.
2. Bij de additie van ethanol aan propanal wordt 1-ethoxypropaan-1-ol gevormd; in structuurformules:



1. Het verschil tussen - en -glucose is slechts de plaatsing van de OH-groep aan C(1).

Het C(1)-atoom in a-glucose is het spiegelbeeld van C(1) in -glucose. Maar alle andere C-atomen in -glucose hebben dezelfde omringing als die in -glucose.

Daarom zal er, wat de totale moleculen betreft, geen sprake zijn van spiegelbeeldisomerie bij - en -glucose.

1. 1. -glucose en -galactose verschillen in de omringing van C(4).

2. Bij C(4) in a-glucose behoort de draaiing +*d* (gegeven); de draaiing van C(4) in -galactose zal dan −*d* bedragen. Omdat de overige C-atomen in beide moleculen identiek omringd zijn, zal het verschil in draaiing 2*d* bedragen.

Uit tabel 1 (zie opgave) blijkt: 2*d* = +20,2° −(+26,1°) = −5,9−*d* = −3,0°.

Vergelijking van -glucose en -galactose levert "hetzelfde" resultaat:

2*d* = +3,4° −(+9,5°) = −6,1° ⇒ *d* = −3,1°.

1. -glucose en -1-(1-propoxy)glucose verschillen slechts in de groepen rond C(1).
Bij -glucose (-G) bedroeg de draaiing van C(1) +*a*; stel dat C(1) van -1-(1-propoxy)glucose (-pG) als draaiing +*x* heeft. Nu geldt voor de molaire optische draaiing (MOD):

MOD-G + MOD-G = a + b + c + d + e +(−a) + b + c + d + e = 2 b + 2 c + 2 d + 2 e
MOD-pG = MOD-pG = x + b + c + d + e + (−x) + b + c + d + e = 2 b + 2 c + 2 d + 2 e

Bij het optellen van de molaire optische draaiing van een - en een -vorm rond C(1) valt altijd de bijdrage van C(1) weg. In dit geval is C(1) tevens het enige C-atoom waarin -glucose verschilt van
-1-(1-propoxy)glucose.

Opmerking: Het verschil tussen beide stoffen, dat rond het C(1)atoom bestaat, heeft wel (veel) invloed op de draaiing veroorzaakt door C(1), maar nauwelijks op de draaiing veroorzaakt door de overige, asymmetrische C-atomen. Daarom gebruiken we voor beide stoffen dezelfde waarden b, c, d en e.