

EXAMEN VOORBEREIDEND WETENSCHAPPELIJK ONDERWIJS IN 1985

Vrijdag 10 mei, 9.00–12.00 uur

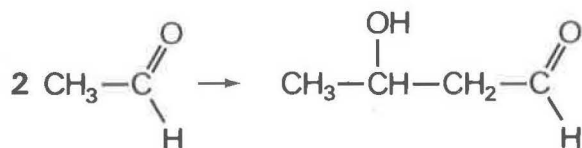
SCHEIKUNDE

Dit examen bestaat uit vier opgaven



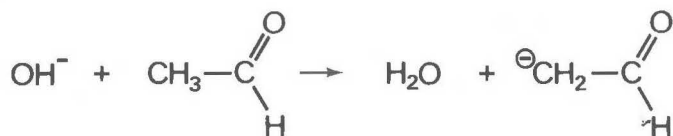
OPGAVE I

Brengt men ethanal in natronloog, dan treedt een reactie op waarbij 3-hydroxybutanal wordt gevormd:

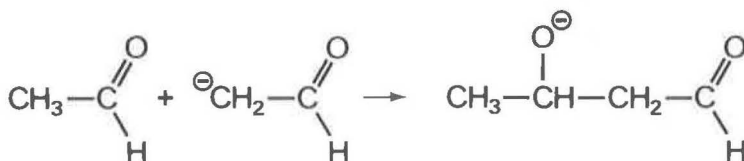


Voor deze reactie is het volgende mechanisme opgesteld.

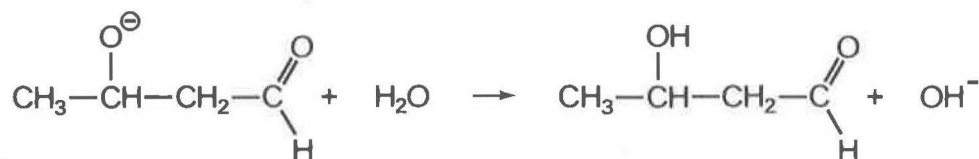
In een ethanalmolekuul wordt van het C atoom naast de $-\text{C}(=\text{O})$ groep door een OH^- ion een proton verwijderd:



Een tweede ethanalmolekuul hecht zich aan het ontstane negatieve ion:



Tenslotte neemt het zo ontstane ion een proton op van een watermolekuul:



Dit type reactie, waarbij additie plaatsvindt aan de $-\text{C}(=\text{O})$ groep, wordt wel aldoladditie genoemd.

Ook andere alkanalen vertonen in basisch milieu aldoladditie.

Al deze aldoladdities verlopen volgens hetzelfde mechanisme.

Daarbij wordt steeds in de eerste stap van het mechanisme een proton verwijderd van het C atoom direct naast de $-\text{C}(=\text{O})$ groep van het alkanalmolekuul.

- a. Geef de structuurformule van het hydroxyalkanal dat ontstaat bij de aldoladditie van 2-methylpropanal.

Sommige alkanalen vertonen geen aldoladditie.

- b. Geef de structuurformule van een alkanal met vijf koolstofatomen per molekuul, dat op grond van het beschreven mechanisme geen aldoladditie kan vertonen.

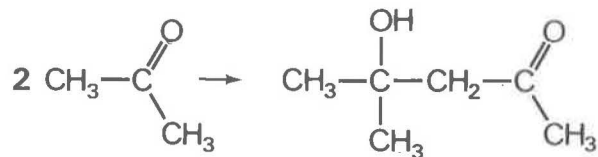
Brengt men methanal in natronloog, dan treedt geen aldoladditie op.

Brengt men echter een mengsel van methanal en ethanal in natronloog, dan treedt wel aldoladditie op. Het reactiemengsel dat daarbij ontstaat, bevat verscheidene aldoladditieproducten, waaronder slechts één aldoladditieproduct met drie koolstofatomen per molekuul.

- c. 1. Leg aan de hand van het beschreven mechanisme uit dat slechts één additieproduct met drie koolstofatomen per molekuul kan ontstaan.
c. 2. Geef de structuurformule van dat additieproduct.

Ook alkanonen kunnen in basisch milieu reageren.

Laat men propanon in basisch milieu reageren, dan treedt de volgende reactie op:



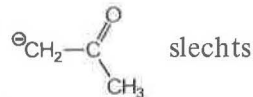
Deze omzetting verloopt volgens een overeenkomstig mechanisme als bij ethanal in basisch milieu.

De omzettingssnelheid is in het geval van propanon echter veel lager dan in het geval van ethanal.

Ter verklaring van deze lagere omzettingssnelheid kunnen onder andere de volgende veronderstellingen worden gemaakt.

Veronderstelling I:

De protonoverdracht van propanon aan OH^- verloopt langzaam waardoor langzaam ontstaat.



Veronderstelling II:

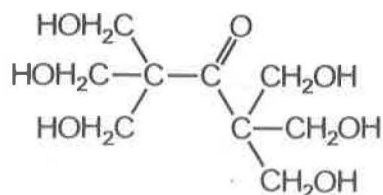
De protonoverdracht van propanon aan OH^- verloopt snel, maar de reactie tussen propanon en



Om deze veronderstellingen te toetsen laat men een mengsel van propanon en methanal in de molverhouding 1 : 1 reageren in basisch milieu. Er vindt een *snelle* omzetting plaats in het additieproduct $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

- d. 1. Leg op grond van het feit dat een *snelle* omzetting plaatsvindt uit of veronderstelling I juist kan zijn.
- d. 2. Leg op grond van het feit dat een *snelle* omzetting plaatsvindt uit of veronderstelling II juist kan zijn.

Laat men een mengsel van propanon en een grote overmaat methanal in basisch milieu reageren, dan blijkt een stof te ontstaan met de volgende structuurformule:



- e. Leg uit dat dit produkt uit propanon en overmaat methanal kan ontstaan.



OPGAVE II

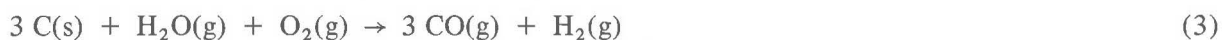
Steenkool bestaat hoofdzakelijk uit koolstof. Door steenkool bij ca. 2000 K te laten reageren met stoom ontstaat een mengsel van voornamelijk koolstofmonoxide en waterstof:



Deze reactie is sterk endotherm. In de reactor (het reactievat) waarin deze reactie op grote schaal wordt uitgevoerd, wordt de benodigde energie verkregen door samen met de stoom ook zuurstof in te leiden. Hierdoor wordt een deel van de steenkool verbrand. Bij 2000 K wordt daarbij uit koolstof en zuurstof uitsluitend koolstofmonoxide gevormd:



Laat men koolstof reageren met een mengsel van stoom en zuurstof in de volumeverhouding 1 : 1, dan kan de totale omzetting als volgt worden weergegeven:



Een mengsel van koolstofmonoxide en waterstof kan worden gebruikt voor de produktie van methanol. Hiervoor is echter een mengsel nodig waarin koolstofmonoxide en waterstof voorkomen in de volumeverhouding 1 : 2.

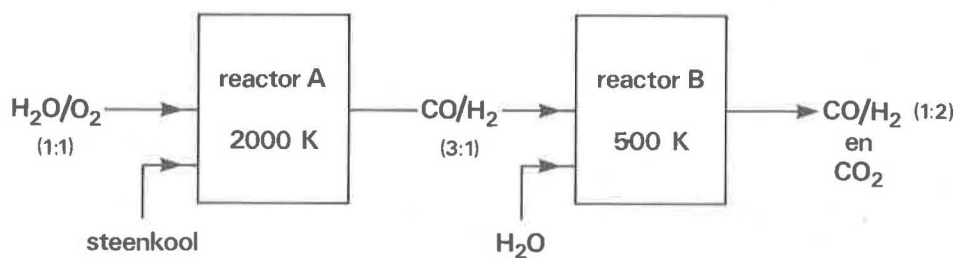
Uit de vergelijking van reactie 3 blijkt dat het verkregen mengsel verhoudingsgewijs te veel koolstofmonoxide bevat ten opzichte van het gasmengsel dat nodig is voor de bereiding van methanol. Om koolstofmonoxide en waterstof in de juiste volumeverhouding te krijgen wordt het gevormde mengsel samen met een nieuwe hoeveelheid stoom in een tweede reactor geleid. Daarin wordt bij ca. 500 K een deel van het koolstofmonoxide omgezet via het volgende, zich snel instellende evenwicht:



Van dit evenwicht is de reactie naar rechts exotherm.

- a. Laat door berekening met behulp van gegevens uit tabel 57 zien dat deze reactie naar rechts exotherm is.

Het gehele proces kan schematisch als volgt worden weergegeven:



figuur 2.1

De omzetting van koolstofmonoxide in koolstofdioxide (volgens reactie 4) vindt in reactor A niet plaats, zelfs niet als overmaat stoom wordt ingeleid.

- b. Beredeneer waarom de omzetting van koolstofmonoxide in koolstofdioxide (volgens reactie 4) niet optreedt in reactor A.
- c. Bereken welk deel van het koolstofmonoxide dat in reactor B wordt geleid, moet worden omgezet om koolstofmonoxide en waterstof in de volumeverhouding 1 : 2 te krijgen.

Steenkool bevat meestal enkele massaprocenten gebonden zwavel. Bij het proces, beschreven in figuur 2.1, wordt de zwavel omgezet in waterstofsulfide. Om waterstofsulfide uit het gasmengsel te verwijderen, wordt het mengsel geleid door een kolom met korrels, bestaande uit ijzer(III)oxide-hydraat ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Daarbij wordt (watervrij) ijzer(III)sulfide gevormd.

Na verloop van tijd zet men het gevormde ijzer(III)sulfide weer om in ijzer(III)oxide-hydraat. Daartoe leidt men een mengsel van lucht en stoom door de kolom. Behalve ijzer(III)oxide-hydraat ontstaat hierbij gasvormige zwavel, die door de stoom uit de kolom geblazen wordt.

d. Geef de reactievergelijking van deze wijze van terugwinnen van ijzer(III)oxide-hydraat uit ijzer(III)sulfide.

Door afkoeling verkrijgt men vaste zwavel.

Om een zo groot mogelijke opbrengst aan zwavel te krijgen is het belangrijk dat bij het doorblazen van de kolom met het lucht-stoommengsel het zuurstofgehalte van het mengsel niet te hoog wordt gekozen.

e. Leg uit waarom voor een zo groot mogelijke opbrengst aan zwavel het zuurstofgehalte niet te hoog mag zijn.

OPGAVE III

Als men oplossingen van kaliumbromide, kaliumbromaat (KBrO_3) en een zuur bijeenvoegt, treedt de volgende reactie op:



Het verband tussen de concentraties van de ionsoorten en de snelheid s van deze reactie kan als volgt worden weergegeven:

$$s = k [\text{Br}^-]^x [\text{BrO}_3^-]^y [\text{H}^+]^z$$

Hierin is k een reactiesnelheidsconstante.

Voor deze reactie is een mechanisme opgesteld, bestaande uit drie stappen.

In de eerste stap stelt zich het volgende evenwicht in:



In de tweede stap ontleedt het gevormde $\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3$ in H_2O en Br_2O_2 :



a. Geef de reactievergelijking van de derde stap.

De tweede stap van het mechanisme verloopt veel langzamer dan elk van de twee andere stappen. De snelheid van reactie 1 wordt dus bepaald door de snelheid waarmee het $\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3$ ontleedt:

$$s = k' [\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3]$$

Hierin is k' de reactiesnelheidsconstante van deze ontledingsreactie.

b. Leid met behulp van bovenstaande gegevens over het reactieverloop af, welke waarden x , y en z zullen hebben in $s = k [\text{Br}^-]^x [\text{BrO}_3^-]^y [\text{H}^+]^z$.

Men heeft experimenteel nagegaan welke invloed de concentraties van Br^- , BrO_3^- en H^+ hebben op de reactiesnelheid. Daartoe heeft men reactie 1 uitgevoerd in aanwezigheid van een kleine, bekende hoeveelheid fenol. Het gevormde broom reageert dan onmiddellijk en volledig met het fenol tot monobroomfenol:



De tijd die verstrijkt vanaf het tijdstip waarop reactie 1 begint tot het moment dat alle fenol met broom heeft gereageerd, is een maat voor de snelheid van reactie 1.

Om te kunnen waarnemen op welk tijdstip juist alle fenol is omgezet, heeft men ook een zeer kleine hoeveelheid methyloranje toegevoegd. Zodra alle fenol is omgezet, reageert het methyloranje met broom; hierdoor wordt de oplossing vrijwel onmiddellijk ontleurd:



Men heeft vier proeven uitgevoerd met verschillende concentraties van Br^- , BrO_3^- en H^+ , steeds bij dezelfde constante temperatuur.

Bij het begin van iedere proef was de fenolconcentratie $0,0060 \text{ mol l}^{-1}$. Telkens werd de tijd gemeten tot het moment van ontkleuren van de oplossing. In onderstaande tabel zijn deze tijden opgenomen samen met de concentraties van Br^- , BrO_3^- en H^+ in de mengsels bij het begin van de vier proeven.

proef	$[\text{Br}^-] (\text{mol l}^{-1})$	$[\text{BrO}_3^-] (\text{mol l}^{-1})$	$[\text{H}^+] (\text{mol l}^{-1})$	tijd (s)
A	0,067	0,033	0,10	43
B	0,13	0,033	0,10	22
C	0,067	0,067	0,10	21
D	0,067	0,033	0,20	11

Omdat de fenolconcentratie klein was ten opzichte van de beginconcentraties van Br^- , BrO_3^- en H^+ kan men uit de tabel afleiden hoe de snelheid van reactie 1 afhangt van de beginconcentraties van Br^- , BrO_3^- en H^+ .

c. Leg uit dat dit alleen kan omdat de fenolconcentratie klein gekozen is.

De snelheid van reactie 1 wordt hier gedefinieerd als de afname van $[\text{BrO}_3^-]$ per seconde.

d. Bereken de waarde van de reactiesnelheid die uit de gegevens van proef A volgt.

e. Leid uit de resultaten van de vier proeven de waarden af van x, y en z in

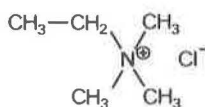
$$s = k [\text{Br}^-]^x [\text{BrO}_3^-]^y [\text{H}^+]^z.$$

Men zou de reacties 1, 2 en 3 kunnen toepassen om de concentratie van fenol in een oplossing te bepalen door titratie.

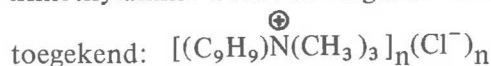
f. Geef aan hoe zo'n titratie in principe kan worden uitgevoerd. Neem hierbij aan dat de snelheid van reactie 1 groot genoeg is om deze reactie bij een titratie te kunnen toepassen.

OPGAVE IV

Bij de reactie van trimethylamine, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, met chloorethaan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, ontstaat het volgende zout:



Trimethylamine kan ook reageren met het polymeer van de stof 1-(chloromethyl)-4-vinylbenzeen. Aan de stof die ontstaat bij de reactie van het polymeer met trimethylamine wordt de volgende formule



Deze formule geeft aan dat de stof is opgebouwd uit

een groot aantal (n) eenheden $[(\text{C}_9\text{H}_9)\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$.



1-(chloromethyl)-4-vinylbenzeen

a. Teken een aaneengesloten gedeelte van de structuurformule van $[(\text{C}_9\text{H}_9)\text{N}(\text{CH}_3)_3]_n(\text{Cl}^-)_n$, bestaande uit drie eenheden.

In het vervolg van deze opgave wordt de stof met de formule $[(\text{C}_9\text{H}_9)\text{N}(\text{CH}_3)_3]_n(\text{Cl}^-)_n$ aangeduid met R^+Cl^- .

Wanneer deze vaste, in water onoplosbare stof wordt toegevoegd aan een oplossing van bijvoorbeeld een zout, kunnen negatieve ionen van die oplossing uitgewisseld worden tegen Cl^- ionen van R^+Cl^- . Daarom wordt R^+Cl^- een negatieve-ionenwisselaar genoemd. Dit uitwisselen van ionen is een omkeerbaar proces.

Wordt de ionenwisselaar R^+Cl^- enige tijd samen met natronloog geroerd, dan stelt zich het volgende evenwicht in:



In de evenwichtstoestand wordt de verdeling van de ionen over de ionenwisselaar en de oplossing weergegeven door het verdelingsquotiënt, D . Voor bijvoorbeeld OH^- is D gedefinieerd als:

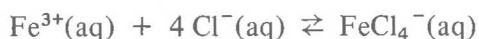
$$D_{\text{OH}^-} = \frac{\text{aantal mmol opgenomen OH}^- \text{ per gram ionenwisselaar}}{[\text{OH}^-(\text{aq})]}$$

De hoeveelheden ionen waarvan sprake is in de teller en in de noemer van een verdelingsquotiënt, hebben betrekking op de evenwichtstoestand.

Bij een proef werd 2,50 gram van de ionenwisselaar R^+Cl^- geroerd met 50,0 ml 0,0868 M natronloog totdat zich het evenwicht heeft ingesteld. Daarna werd de ionenwisselaar uit de vloeistof verwijderd. De overgebleven oplossing werd getitreerd met 0,247 M zoutzuur. Hiervan was 14,3 ml nodig.

b. Bereken de waarde van D_{OH^-} die uit deze proef volgt. Hierbij mag de massaverandering die de ionenwisselaar tijdens de proef ondergaat, verwaarloosd worden.

De ionenwisselaar R^+Cl^- kan worden toegepast bij het scheiden van een mengsel van ijzer(III)chloride en nikkel(II)chloride. Dit wordt mogelijk gemaakt doordat ijzer(III)chloride in geconcentreerd zoutzuur volgens een evenwichtsreactie negatieve complexe ionen vormt:



Bij toevoegen van de ionenwisselaar R^+Cl^- aan een dergelijke oplossing worden de gevormde complexe ionen uitgewisseld tegen Cl^- ionen van R^+Cl^- .

Nikkel(II)chloride vormt in geconcentreerd zoutzuur geen complexe ionen.

Om een mengsel van ijzer(III)chloride en nikkel(II)chloride te scheiden lost men het mengsel eerst op in geconcentreerd zoutzuur. Men voegt vervolgens ionenwisselaar toe en roert. Hierna filtreert men het mengsel. Het filtraat bevat dan nog alle nikkel(II), maar vrijwel geen ijzer(III) meer.

Als men daarna de in het filter aanwezige vaste stof overgiet met water, is het dan verkregen filtraat een oplossing van ijzer(III)chloride.

- c. 1. Geef in een reactievergelijking weer wat er gebeurt als men de oplossing van nikkel(II)chloride en ijzer(III)chloride in geconcentreerd zoutzuur door de ionenwisselaar giet.
- c. 2. Geef in een reactievergelijking weer wat er gebeurt als men daarna de ionenwisselaar met water overgiet.

Het verdelingsquotiënt voor $FeCl_4^-$ wordt in deze opgave als volgt gedefinieerd:

$$D_{FeCl_4^-} = \frac{\text{aantal mmol opgenomen } FeCl_4^- \text{ per gram ionenwisselaar}}{[Fe^{3+}(aq)] + [FeCl_4^-(aq)]}$$

Hierbij is aangenomen dat $Fe^{3+}(aq)$ geen andere complexe ionen dan $FeCl_4^-(aq)$ vormt. De waarde van $D_{FeCl_4^-}$ geeft weer, in welke verhouding ijzer(III) in de evenwichtstoestand verdeeld is over de ionenwisselaar en de oplossing.

Ook kobalt(II)chloride vormt in geconcentreerd zoutzuur complexe ionen, namelijk $CoCl_4^{2-}$. Deze complexe ionen kunnen eveneens uitgewisseld worden tegen Cl^- ionen van R^+Cl^- .

Het verdelingsquotiënt voor $CoCl_4^{2-}$ is op analoge wijze gedefinieerd als dat voor $FeCl_4^-$.

De waarden van $D_{FeCl_4^-}$ en $D_{CoCl_4^{2-}}$ zijn sterk afhankelijk van de molariteit van het gebruikte zoutzuur. Dit blijkt uit diagram 4.1.

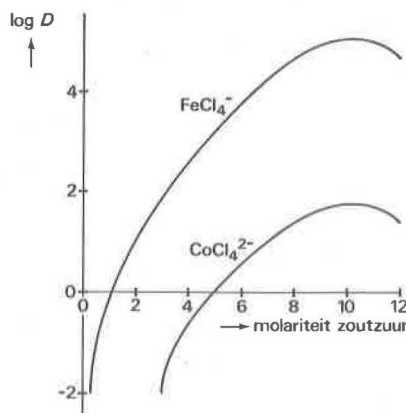


diagram 4.1

- d. Geef een verklaring voor de aanvankelijke toename van de waarde van $D_{FeCl_4^-}$ bij toenemende molariteit van het zoutzuur. Gebruik in het antwoord onder andere de definitie van $D_{FeCl_4^-}$.
- e. Leg uit hoe het mogelijk is dat de waarde van $D_{FeCl_4^-}$ afneemt bij verdere toename van de molariteit van het zoutzuur (boven ca. 10 M).

Met behulp van zoutzuur en de negatieve-ionenwisselaar kan een mengsel van kobalt(II)chloride en ijzer(III)chloride gescheiden worden.

- f. Leg aan de hand van diagram 4.1 uit welke molariteit het zoutzuur dan bij voorkeur moet hebben om een mengsel van kobalt(II)chloride en ijzer(III)chloride zo goed mogelijk te scheiden.

EINDE