EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1985, TWEEDE TIJDVAK, opgaven

## Koolstofdioxide 1985-II(I)

Lucht bevat koolstofdioxide.

Als lucht in water wordt geleid stelt zich onder andere het volgende evenwicht in:

CO2(g) ⇌ CO2(aq)

Voor dit evenwicht geldt: = *K*1

Hierin is [CO2(aq)] de evenwichtsconcentratie van CO2 in het water en [CO2(g)] de concentratie van CO2 in de ingeleide lucht.

Lucht bevat 3,0⋅10−2volumeprocent koolstofdioxide.

Als lucht in contact komt met water, is [CO2(aq)] bij 298 K maximaal 1,0⋅10−5 mol L−1. Bij 298 K en *p*= *p*ois het molaire gasvolume 24 dm3 mol−1.

1. Bereken uit bovenstaande gegevens de waarde van *K*1bij 298 K.

Van het opgeloste CO2 wordt slechts een klein deel omgezet in koolzuur:
CO2(aq) + H2O(l) ⇌ H2CO3(aq)

Voor dit evenwicht geldt:  = *K*2

Bij 298 K heeft *K*2de waarde 7,0⋅10−4.

De zuur-basereactie van koolzuur verloopt aldus:

H2CO3(aq) + H2O(l) ⇌ H3O+(aq) + HCO3−(aq). Bij 298 K heeft *K*zvan H2CO3 de waarde 6,3⋅10−4.

Omdat de hoeveelheid H2CO3(aq) gering is ten opzichte van de hoeveelheid CO2(aq) wordt het zuur-base-evenwicht ook wel beschreven als:

CO2(aq) + 2 H2O(l) ⇌ H3O+(aq) + HCO3−(aq)

Voor dit evenwicht geldt:  = *K*z'. Voor *K*z*'* geldt de volgende betrekking:

*K*z*'* = *K*2*⋅K*z (met *K*zwordt hier *K*zvan H2CO3 bedoeld)

1. Leid deze betrekking af.

Waterstofcarbonaat, HCO3−, kan als zuur fungeren. Toch is een oplossing van natriumwaterstofcarbonaat basisch.

1. Geef hiervoor een verklaring.

Als 2,0⋅10−2 mol natriumwaterstofcarbonaat in 1,0 liter CO2-vrij water van 298 K wordt opgelost, ontstaat een oplossing met pH = 8,3.

Door berekening vindt men dat [CO2(aq)] in deze oplossing 2,3⋅10−4 mol L−1 bedraagt.

1. Geef deze berekening.

Verwacht mag worden dat deze natriumwaterstofcarbonaatoplossing in contact met de lucht na enige tijd een pH groter dan 8,3 zal hebben.

1. Leg met behulp van bovenstaande gegevens uit dat dit verwacht mag worden.

## De ozonlaag 1985-II(II)

Licht kan worden opgevat als een stroom energiepakketjes, fotonen genaamd. Wanneer de energie van een foton voldoende hoog is, kan bij een wisselwerking tussen een foton en een molecuul de binding tussen twee atomen in het molecuul worden verbroken. Dit kan alleen gebeuren als de energie van zo'n foton tenminste even groot is als de energie van de binding tussen deze atomen.

De energie van fotonen die in de onderste luchtlagen van de aarde doordringen, is niet hoog genoeg om bindingen te verbreken in de moleculen die van nature in die luchtlagen voorkomen.

1. Bereken welke energie een foton tenminste moet hebben om een molecuul zuurstof te kunnen splitsen.

De energie van fotonen die in de onderste luchtlagen doordringen, is wel hoog genoeg om stikstofdioxidemoleculen te splitsen. Daarbij treedt de volgende reactie op:

NO2 ⇌ NO + O (1)

Naarmate de lichtintensiteit groter is, ligt dit evenwicht meer rechts.

Met behulp van de vormingsenthalpieën van NO2 en NO en de bindingsenthalpie van O2 kan de enthalpieverandering *H* van reactie 1 naar rechts berekend worden.

1. Bereken deze enthalpieverandering.

Stikstofdioxide komt onder andere voor in luchtlagen boven een gebied met intensief autoverkeer. In zulke luchtlagen kunnen zich behalve stikstofdioxide en stikstofmonoöxide ook koolwaterstoffen ophopen. Het is gebleken dat onder bepaalde weersomstandigheden in dergelijke verontreinigde luchtlagen ook relatief hoge ozonconcentraties voorkomen.

Het totale gehalte aan stikstofoxiden, koolwaterstoffen en ozon kan oplopen tot 0,01 volumeprocent.

Het ontstaan van ozon wordt verklaard door aan te nemen dat reactie 1 gevolgd wordt door de reactie:

O2 + O ⇌ O3 (2)

Samengevat kan de vorming van ozon als volgt worden weergegeven:

NO2 + O2 ⇌ NO + O3 (3)

Voor de ozonconcentratie in de evenwichtstoestand geldt:

[O3] = *c* $\frac{\left[NO\_{2}\right]}{\left[NO\right]}$ (betrekking I)

In deze betrekking stelt *c* een constante voor.

1. Leid deze betrekking af.

Bij toenemende lichtintensiteit blijkt de ozonconcentratie in verontreinigde lucht toe te nemen.

Met betrekking I is deze toename van de ozonconcentratie alleen te verklaren door aan te nemen dat *c* afhankelijk is van de lichtintensiteit.

1. Leg uit dat met betrekking I de toename van de ozonconcentratie bij toenemende lichtintensiteit alleen te verklaren is door aan te nemen dat *c* toeneemt.

De ozonconcentratie in verontreinigde lucht blijkt ook beïnvloed te worden door de aanwezigheid van koolwaterstoffen. Deze koolwaterstoffen kunnen onder invloed van zonlicht reageren met stikstofmonoöxide en zuurstof waarbij onder andere stikstofdioxide ontstaat. Zo kan etheen reageren met stikstofmonoöxide en zuurstof onder vorming van methanal en stikstofdioxide.

1. Geef de vergelijking van deze reactie in molecuulformules.
2. Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit hoe de ozonconcentratie wordt beïnvloed door aanwezigheid van koolwaterstoffen.

## Potentiometrie 1985-II(III)

Als men oplossingen van kaliumbromaat (KBrO3), kaliumbromide en zwavelzuur samenvoegt, treedt de volgende reactie op:

BrO3− + 5 Br− + 6 H+ → 3 Br2 + 3 H2O (1)

Deze reactie verloopt langzaam.

De snelheid *s*1 van deze reactie wordt in deze opgave gedefinieerd als de afname van de bromaat-concentratie per seconde. Omdat reactie 1 langzaam verloopt, kan *s*1 goed worden bepaald door bepaling van de afname van de bromaatconcentratie in een klein tijdsinterval.

Als men oplossingen van broom en fenol samenvoegt, treedt de volgende reactie op:

Br2 + C6H5OH → BrC6H4OH + Br− + H+ (2)

Deze reactie verloopt snel en is aflopend.

De snelheid *s*2 van deze reactie wordt in deze opgave gedefinieerd als de afname van de fenolconcentratie per seconde. Reactie 2 verloopt zo snel dat *s*2 niet kan worden bepaald door bepaling van de afname van de fenolconcentratie in een klein tijdsinterval.

De snelheid van reactie 2 kan wel worden bepaald door gebruik te maken van reactie I. Voert men namelijk reactie 1 uit in aanwezigheid van fenol, dan reageert het gevormde broom snel door met het fenol volgens reactie 2. Er stelt zich dan een zogenoemde stationaire toestand in met een constante broomconcentratie. Deze constante broomconcentratie is zeer klein (kleiner dan 10−8 mol L−1). Zolang deze stationaire toestand bestaat, is er een verband tussen *s*1 en *s*2.

1. Leid dit verband af.

Voor *s*2 blijkt de volgende betrekking te gelden:
*s*2 = *k*2 [Br2] [C6H5OH]

In deze betrekking is *k*2 de reactiesnelheidsconstante van reactie 2.

Men wil de waarde van *k*2 bepalen. Dit kan als men op een bepaald tijdstip gedurende de reactie weet

hoe groot *s*2, [Br2] en [C6H5OH] zijn.

De reactiesnelheid *s*2 wordt op de hierboven beschreven wijze bepaald.

De voor de berekening van *k*2 benodigde waarde van de broomconcentratie kan langs elektrochemische weg bepaald worden.

Deze bepaling kan worden uitgevoerd met behulp van de elektrochemische cel die afgebeeld is in figuur 3.1.



**figuur 3.1**

Bekerglas A bevat een kopersulfaatoplossing. In bekerglas B worden aan het begin van de proef oplossingen van kaliumbromaat, kaliumbromide, zwavelzuur en fenol samengevoegd. Tussen de elektroden blijkt een potentiaalverschil op te treden, waarbij de koperelektrode ten opzichte van de platina-elektrode negatief geladen is.

Het potentiaalverschil *V* is afhankelijk van [Br2], [Br−] en [Cu2+]:

*V* = 0,75 + 0,030 log $\frac{\left[Br\_{2}\right]}{\left[Br^{-}\right]^{2}\left[Cu^{2+}\right]}$ (*V* in volt)

1. Geef voor elk van de elektroden de vergelijking van de reactie die daar optreedt als deze cel stroom zou leveren.

Men voert het experiment ter bepaling van *k*2 uit met de volgende beginconcentraties in de elektrochemische cel:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| [Cu2+[ | = 1,0 mol L−1 | [H+] | = 0,030 mol L−1 |
| [BrO3−] | = 0,010 mol L−1 | [C6H5OH]  | = 4,0⋅10−4 mol L−1 |
| [Br−] | = 0,020 mol L−1 |  |  |

Bij dit experiment[[1]](#footnote-1) verandert de bromideconcentratie ten gevolge van het optreden van de beide reacties 1 en 2.

1. Bereken de verandering van de bromideconcentratie vanaf het begin van het experiment tot het moment dat juist alle fenol heeft gereageerd.

Deze verandering van de bromideconcentratie is te verwaarlozen ten opzichte van de beginconcentratie van bromide.

Tijdens het experiment wordt aanvankelijk een vrijwel constant potentiaalverschil gemeten. Na enige tijd neemt het potentiaalverschil plotseling snel toe.

1. 1. Geef een verklaring voor het vrijwel constante potentiaalverschil.
2. Geef een verklaring voor de plotselinge toename van het potentiaalverschil.

Het potentiaalverschil dat bij het begin van het experiment gemeten wordt, bedraagt 0,54 V. De berekende *s*2 bedraagt bij het begin van het experiment 1,1⋅10−6 mol L−1 s−1.

1. Bereken de waarde van *k*2 die uit de resultaten van dit experiment volgt.

## Oxonium 1985-II(IV)

Sommige zuurstofhoudende koolstofverbindingen kunnen met sterke zuren positieve ionen vormen.

Zo ontstaat  uit methanol en zwavelzuur en  uit ethanal en zwavelzuur.

Dergelijke ionen noemt men oxoniumionen.

In deze opgave komen enkele reacties aan de orde waarbij men veronderstelt dat tussentijds oxoniumionen gevormd worden.

Een voorbeeld van zo'n reactie is de vorming van methoxymethaan uit methanol in aanwezigheid van zwavelzuur. Men veronderstelt dat deze reactie in drie stappen verloopt.

**Stap 1:** protonoverdracht



**Stap 2:** aanhechting van een methanolmolecuul aan het ontstane oxoniumion onder afsplitsing van

een watermolecuul; de pijl geeft aan waar de aanhechting plaatsvindt



**Stap 3:** protonoverdracht



Ook andere alkanolen vormen in aanwezigheid van zwavelzuur volgens dit mechanisme alkoxyalkanen.

Daarbij vindt de aanhechting, beschreven in stap 2, steeds plaats aan het C atoom direct naast de  groep.

1. Geef de structuurformules van de alkoxyalkanen die kunnen ontstaan uit een mengsel van ethanol en 1-propanol in aanwezigheid van zwavelzuur.

Een ander voorbeeld van een reactie waarbij, naar verondersteld wordt, tussentijds oxoniumionen worden gevormd, is de reactie tussen ethanal en methanol in aanwezigheid van zwavelzuur. Men zou zich kunnen voorstellen dat een ethanalmolecuul zich bij deze reactie hecht aan het oxoniumion van methanol onder afsplitsing van een watermolecuul.

Het daarbij ontstane ion, , zou dan tenslotte een proton kunnen afstaan.

1. Geef de structuurformule van de verbinding die in dat geval zou ontstaan.

In werkelijkheid ontstaat bij de reactie tussen ethanal en methanol 1-methoxy-l-ethanol, , en niet de in vraag 13  bedoelde verbinding.

Om het ontstaan van 1-methoxy-l-ethanol te verklaren neemt men aan dat deze reactie verloopt via het oxoniumion van ethanal.

Aangenomen moet worden dat bij de tweede stap van het mechanisme aanhechting plaatsvindt van het zuurstofatoom van een molecuul methanol aan het koolstofatoom van de  groep in het oxoniumion van ethanal. De laatste stap verloopt dan analoog aan stap 3 van het eerder beschreven mechanisme.

1. Geef in reactievergelijkingen met structuurformules het mechanisme weer voor de vorming van 1-methoxy-l-ethanol uit ethanal en methanol.

Als overmaat methanol aanwezig is, reageert dit met het gevormde 1-methoxyethaan-1-ol. Men veronderstelt dat deze reactie verloopt volgens een overeenkomstig mechanisme als weergegeven door de stappen 1, 2 en 3.

1. Geef de structuurformule van de koolstofverbinding die hierbij ontstaat.

Bij de reactie tussen methanol en benzeencarbonzuur in aanwezigheid van zwavelzuur ontstaat de ester methylbenzoaat, C6H5COOCH3. Men neemt aan dat ook deze reactie via oxoniumionen verloopt.

Als eerste stap van het mechanisme kan men zich de vorming van  of van  of van  voorstellen.

Dit levert de volgende drie mogelijkheden op voor de tweede stap van het mechanisme bij deze estervorming.

Mogelijkheid 1:



Mogelijkheid 2:



Mogelijkheid 3:



Bij deze derde mogelijkheid is aangenomen dat tussentijds een proton wordt verplaatst vóórdat H2O wordt afgesplitst.

Bij elk van de drie mogelijkheden bestaat de laatste stap uit afsplitsing van een proton van het ontstane oxoniumion.

Om nadere gegevens te verkrijgen over deze drie mogelijkheden laat men benzeencarbonzuur reageren met methanol waarin 16O vervangen is door de isotoop 18O. Door gebruik te maken van een methode om verbindingen met 18O te onderscheiden van de overeenkomstige verbindingen met 16O, verkrijgt men een proefresultaat op grond waarvan mogelijkheid 1 verworpen moet worden.

1. Op grond van welk proefresultaat zal mogelijkheid 1 daarbij verworpen zijn?

Omdat veresteringsreacties omkeerbaar zijn, kan men dergelijk onderzoek ook doen uitgaande van esters, waarin per molecuul een atoom 18O is opgenomen. In aanwezigheid van een zuur wordt  gedeeltelijk gehydrolyseerd. Uit het verkregen mengsel wordt methylbenzoaat afgescheiden en onderzocht. Naast het oorspronkelijke methylbenzoaat, met  dus, blijkt ook methylbenzoaat zonder 18O aanwezig te zijn.

1. l. Leg uit of op grond van het resultaat van dit experiment mogelijkheid 2 juist kan zijn.
2. 2. Leg uit of op grond van het resultaat van dit experiment mogelijkheid 3 juist kan zijn.
1. De bromideconcentratie zal niet veranderen t.g.v. de (geringe) stroomdoorgang tijdens het experiment. [↑](#footnote-ref-1)