EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1986, EERSTE TIJDVAK, uitwerkingen

## Rioolwater 1986-I(I)

1. Indien de chloride-ionen niet verwijderd worden, zullen ze door dichromaationen in chloor(gas) worden omgezet. Hierdoor wordt extra dichromaat gebruikt, zodat er minder dichromaat zal overblijven. Om deze geringere hoeveelheid te titreren zal ook minder dan 8,00 mL Fe(NH4)2(SO4)2-oplossing nodig zijn.
2. Bij de titratie wordt ijzer(II) door dichromaat in ijzer(III) omgezet (Binastabel 48): Fe2+ → Fe3+ + e− waarbij uit Cr2O72− Cr3+ en H2O ontstaan:

Cr2O72− + 14 H+ + 6 e− → 2 Cr3+ + 7 H2O

Er is 8,00 mL van 0,100 M Fe(NH4)2(SO4)2 gebruikt, die 8,00 mL × 0,100 mmol mL−1 = 0,800 mmol Fe2+ bevatte. Hiermee heeft  mmol Cr2O72− gereageerd (volgens de bovenstaande halfreacties); blijkbaar is er 0,133 mmol Cr2O72− overgebleven. Aan het rioolwater was toegevoegd
25,0 mL × 0,0420 mmol mL−1 = 1,05 mmol Cr2O72−; er is verbruikt 1,05 − 0,13(3) =
0,92 mmol Cr2O72− per 50,0 mL rioolwater. Per liter is dus nodig: 20 × 0,92 = 18,4 mmol dichromaat.

Opmerking: Het antwoord 18,3 mmol, dat wordt verkregen indien je niet afrondt na het aftrekken (van 1,05 en 0,133), wordt ook goed gerekend.

1. In Binastabel 48 lees je de volgende halfreacties af:

Cr2O72− + 14 H+ + 6 e− → 2 Cr3+ + 7 H2O en O2 + 4 H+ + 4 e− → 2 H2O

Zuurstof neemt in het zure milieu dus minder elektronen (4 e−) op dan Cr2O72− (6 e−). Daarom is er voor volledige oxidatie 1½ × zoveel O2 nodig als Cr2O72−, uitgedrukt in mmol. Door te vermenigvuldigen met 32, de molaire massa van O2, wordt het aantal mmol in mg omgezet. De totale omrekeningsfactor bedraagt dan 1½ × 32 = 48.

1. De oxidatiereactie (tevens verbrandingsreactie) van C6H12O6 luidt: C6H12O6 + 6 O2 → 6 CO2 + 6 H2O

Uit 1 mol glucose ontstaat door de gisting 2 mol ethanol. Ethanol gebruikt eveneens zuurstof bij oxidatie:

2 C2H5OH + 6 O2 → 6 CO2 + 6 H2O

Omdat 1 mol C6H12O6 evenveel (6 mol) zuurstof nodig heeft als 2 mol C2H5OH, zal de CZV-waarde van het rioolwater niet veranderen door de genoemde gistingsreactie.

1. 1 mol gas heeft (onder de heersende omstandigheden) een volume van 25,0⋅103 cm3.

Er ontwijkt 1,00 cm3 CH4 of  mol = 4,00⋅10−5 mol CH4. Dit methaangas is afkomstig van de glucose (C6H12O6(aq) → 3 CH4(g) + 3 CO2(g)), zodat de gistingsreactie blijkbaar 4,0⋅10−5 / 3 mol C6H12O6 uit de oplossing verwijderd heeft.

Oxidatie van deze hoeveelheid C6H12O6 zou aan zuurstof hebben verbruikt:

 = 8,00⋅10−5 mol O2 (zie onderdeel 4).

1 mol O2 = 32 g ⇒ 8,00⋅10−5 mol O2 = 8,00⋅10−5 × 32 = 256⋅10−5 g = 2,56 mg O2. De CZV-waarde is door deze gistingsreactie dus met 2,56 mg afgenomen.

*Toelichting*: Strikt genomen is alleen de bovenstaande berekening de juiste.

Je kunt de afname van de CZV-waarde ook berekenen uit de hoeveelheid zuurstof die nodig zou zijn voor de oxidatie van het ontweken methaangas. Daarbij zou je moeten aantonen, dat 3 mol CH4 evenveel O2 gebruikt als 1 mol C6H12O6 (vergelijkbaar met de beantwoording van onderdeel 4).

## Titratiegrafiek 1986-I(II)

1. De oplossing van een zwak zuur met pH = 2 bevat evenveel H3O+-ionen (10−2 molair) als de oplossing van een sterk zuur met pH = 2. In een oplossing van een zwak zuur bevinden zich echter ook nog een groot aantal ongesplitste zuurmoleculen (HZ). Zodra door toevoeging van natronloog H3O+-ionen worden weggenomen, zullen deze weer gedeeltelijk worden aangevuld, doordat het evenwicht
HZ + H2O ⇌ H3O+ + Z− verstoord is. Daardoor moet bij een zwak zuur meer dan 7 mL natronloog worden toegevoegd om de oplossing van pH = 2 naar pH = 4 te brengen.

Toelichting: Je kunt dezelfde conclusie trekken, indien je je realiseert dat toevoeging van loog aan HZ de hoeveelheid Z doet toenemen, waardoor een bufferoplossing ontstaat. Van een buffer is bekend dat de pH-waarde hiervan slechts weinig toeneemt door loogtoevoeging.

1. HZ + H2O ⇌ H3O+ + Z− *K*z =

Uit de evenwichtsvoorwaarde volgt dat de verandering van [H3O+] (dus de verandering van de pH) afhankelijk is van de veranderende verhouding tijdens de titratie.

Bij ¼ *v*e is (ongeveer) ¼ van HZ in Z− omgezet ⇒ bij benadering geldt:

 = 1/3 (waarbij *a* de beginconcentratie van HZ voorstelt).

Bij ¾ *v*e is (ongeveer) ¾ van HZ in Z− omgezet ⇒ bij benadering geldt:

 = 3. De breuk is dus (ongeveer) 9× zo groot geworden door loog toevoeging (tussen ¼ *v*e en ¾ *v*e). [H3O+] is hierdoor 9× zo klein geworden (want *K*z is constant) ⇒ de pH neemt toe met log 9 = 0,95.

Opmerking: Tijdens de titratie neemt de beginconcentratie a ook door verdunning af.
Verdunningseffecten zijn voor [Z−] en voor [HZ] echter gelijk.

1. De oplossing die in het equivalentiepunt (e.p.) verkregen wordt, heeft dezelfde samenstelling als een NaZ-oplossing van dezelfde molariteit. Van een NaZ-oplossing, gesplitst in Na+(aq)- en Z−(aq)-ionen, weet je dat deze basisch is:

Z−(aq) + H2O(l) ⇌ HZ(aq) + OH−(aq)

Een zwakker zuur HZ' heeft een sterkere geconjugeerde base ⇒ het genoemde evenwicht bij het e.p. ligt daarbij meer naar rechts ⇒ er zijn meer OH−-ionen de pH zal groter zijn dan 8,2.

1. De pH-sprong in diagram 2.2 (zie opgave) treedt op na toevoeging van 12,0 mL loog. Bij deze titratie wordt 10,0 mL × 0,0561 mmol mL−1 = 0,561 mmol zwak zuur omgezet met 12,0 mL × 0,0935 mmol mL−1 = 1,122 mmol OH−. Dit is tweemaal zoveel OH− als zuur ⇒ het zuur bezit twee afsplitsbare H-atomen ⇒ het zuur is niet éénwaardig.

Opmerking: Een juist antwoord kan ook gebaseerd zijn op de waarneming, dat pH in diagram 2.2 tussen ¾ *v*e (9 mL) en ¼ *v*e (3 mL) groter is dan 0,95, geldend voor een éénwaardig zuur (zie onderdeel 7 ).

1. Het sterkste zuur in het mengsel is oxaalzuur; dit geeft makkelijker een proton af aan OH− dan het waterstofoxalaat, HC2O4−: H2C2O4 + OH− → HC2O4− + H2O
De pH-sprong bij 4,0 mL natronloog geeft aan, dat dan H2C2O4 in HC2O4− is omgezet (eerste equivalentiepunt). De omzetting van de zo gevormde HC2O4−-ionen tot C2O42−-ionen kost opnieuw 4,0 mL natronloog (HC2O4− + OH− → C2O42− + H2O), zodat de titratie van het oxaalzuur in totaal 8,0 mL natronloog verbruikt.
De tweede pH-sprong treedt echter pas op bij 10,0 mL, hetgeen erop wijst dat er 10,0 − 8,0 = 2,0 mL natronloog is gebruikt voor de titratie van HC2O4−-ionen die van het NaHC2O4 afkomstig waren.
De molverhouding van oxaalzuur en natriumwaterstofoxalaat aan het begin van de titratie is nu uit de gebruikte hoeveelheden te bepalen: 4,0 mL : 2,0 mL = 2 : 1.
2. Bij 10,0 mL treedt er een pH-sprong op van 6 naar 11 (zie diagram 2.3 in de opgave). Volgens één van zijn omslagtrajecten (van 8,0 tot 9,6) is thymolblauw nog geel bij pH = 6 en al blauw bij pH = 11. Bij dit equivalentiepunt (e.e.) zal een zeer kleine loogtoevoeging dus een kleuromslag van deze indicator veroorzaken ⇒ dit e.p. is nauwkeurig te bepalen met thymolblauw.

Thymolblauw is bij pH = 1,9 al voor een belangrijk deel van rood naar geel omgeslagen en heeft dan een ‘tussenkleur’ (zie BINAS, tabel 52). Die kleurverandering begint reeds bij pH = 1,2, dus al vanaf het begin der titratie. Thymolblauw begint te vroeg van kleur te veranderen en is dus niet geschikt om het eerste e.p. nauwkeurig te bepalen.

Toelichting: Bepalend voor de geschiktheid van een indicator is, of het omslagtraject hiervan kleiner is dan (eventueel gelijk is aan) de pH-sprong bij het equivalentiepunt. Zodra het omslagtraject groter is dan de pH-sprong, duurt de volledige kleuromslag te lang; m.a.w. het e.p. is al gepasseerd als de totale kleuromslag heeft plaatsgevonden.

## Aluminiseren 1986-I(III)

1. Er kan geen aluminium gevormd worden uit Al3+, zolang er water aanwezig is, omdat water een sterkere oxidator is dan Al3+ (zie BINAS, tabel 48).

Toelichting: Bij de (evenwichts)reactie 2 H2O + 2 e− ⇌ H2 + 2 OH− behoort een hogere normaalpotentiaal (−0,83 V) dan bij Al3+ + 3 e− ⇌ Al (−1,67 V).

H2O is daarmee de sterkste ‘oxidator’, maar uit de negatieve normaalpotentialen blijkt, dat het hier gaat om zwakke oxidatoren ‘in evenwicht met’ sterkere reductoren (H2 resp. Al).

1. De oplossing als totaal is elektrisch neutraal. In de oplossing zullen daarom evenveel {K2(Al2Br7)}+-ionen als {K(Al2Br7)2}−-ionen voorkomen. Per paar bevatten één positief en één negatief ion 3 K+-ionen en 6 Al3+-ionen.

Daarom zullen de zouten KBr en AlBr3 in een molverhouding van 3 : 6 = 1 : 2 moeten worden gemengd om de bovenstaande ionen te kunnen vormen.

Toelichting: Gebruik eventueel het aantal Br−-ionen als hulpmiddel. Eén paar van bovenstaande ionen bevat 21 Br−-ionen. Deze worden geleverd door combinatie van 3 KBr en 6 AlBr3.

1. Stap I is een elektrodeproces, want om Al te vormen uit Al3+ is de opname van elektronen nodig.
Stap I: 4 {K2(Al2Br7)}+ + 3 e− → Al + 8 K+ + 7 A1Br4−
Stap II: 8 K+ + 7 A1Br4− → 3 {K2(AlBr4)}+ + 2 {K(AlBr4)2}−
Totaal: 4 {K2(Al2Br7)}+ + 3 e− → Al + 3 {K2(AlBr4)}+ + 2 {K(AlBr4)2}−

**Toelichting**: Behalve het aantal atomen per atoomsoort moet ook de elektrische lading voor en na de reactie hetzelfde zijn:

De 8 K+- en 7 AlBr4−-ionen, waarmee stap II begint, hebben een gezamenlijke lading van +1. De hieruit gevormde ionen {K2(AlBr4)}+ en {K(AlBr4)2}− moeten dus ook een lading van **+**1hebben.

Dit wordt bereikt, indien van het positieve ion één meer ontstaat dan van het negatieve ion. In combinatie met de aantallen K-, Al- en Br- ‘deeltjes’ kom je dan tot 3 {K2(AlBr4)}+- en 2 {K(AlBr4)2}−-ionen.

1. Bij de vorming van één Al-atoom uit AlHCl2 in reactie 2 (zie opgave) ontstaan ook één H+-ion en twee Cl−-ionen. Deze vormen met de grote (dus constante!) overmaat AlCl3 weer **evenveel** AlHCl2 als er in reactie 2 gebruikt wordt. Zodoende blijft de hoeveelheid (concentratie) van AlHCl2 constant en daardoor ook de snelheid waarmee uit AlHCl2 het aluminiumlaagje gevormd wordt.
2. Om een laagdikte van 1,2⋅105 m te bereiken zal op een elektrode met een oppervlakte van 1 m2 moeten neerslaan: 1,2⋅105 m × 1 m2 = 1,2⋅105 m3 aluminium. De massa hiervan is 1,2⋅10−5 m3 × 2,7⋅103 kg.m−3 = 3,24⋅102 kg.

1 mol Al heeft een massa van 27,0 g = 27,0⋅10−3 kg (molaire massa).

Per m2 elektrode-oppervlak moet dus = 1,2 mol Al neerslaan.

Omdat bij het proces Al3+ + 3 e− → Al drie elektronen betrokken zijn, moeten hiervoor 3 × 1,2 mol = 3,6 mol elektronen opgenomen worden met een totale negatieve lading van 3,6 × 9,6⋅104 coulomb = 3,5⋅105 coulomb.

Een stroomdichtheid van 1,0⋅103 A.m−2 betekent, dat een negatieve elektrode met een oppervlakte van 1 m2 een lading van 1,0⋅103 coulomb per seconde afstaat.

3,5.105 coulomb wordt dan afgestaan in = 3,5⋅102 s = 350 seconden. (2 significante cijfers)

**Toelichting**: De tijd die nodig is om de gewenste laagdikte te verkrijgen, is onafhankelijk van de grootte van de negatieve elektrode. Door een elektrode-oppervlakte van 1 m2 aan te nemen, maak je de berekening zo eenvoudig mogelijk.

## Diazomethaan vormt methyleen 1986-I(IV)

1. 

De zes C-H-bindingen van C(1) hier tot het product hexaan. Een reactie met CH2 leidt en C(5) zijn gelijkwaardig.
De vier C-H-bindingen van C(2) en C(4) zijn gelijkwaardig CH2 2-methylpentaan.

De twee C-H-bindingen van C(3) zijn gelijkwaardig en geven na reactie met CH2 het isomeer 3‑methylpentaan.

Alle C-H-bindingen reageren even makkelijk met CH2. De te verwachten molverhouding van hexaan, 2-methylpropaan en 3-methylpropaan zal daarom zijn 6 : 4 : 2 = 3 : 2 : 1.

1. Bij een grote overmaat pentaan is elk methyleendeeltje, ook als de reactie vrijwel afgelopen is, hoofdzakelijk omringd door pentaanmoleculen. Bij een geringe overmaat pentaan zijn er, vooral tegen het einde van de reactie, ook reactieproducten (hexaan, 2-methyl- en 3-methylpentaan) aanwezig in hoeveelheden vergelijkbaar met die van pentaan. Daardoor is de kans op reactie tussen deze producten en een methyleendeeltje sterk vergroot, zodat ook alkanen met zeven C-atomen kunnen ontstaan.
2. 1. Ethaan ontstaat uit twee methylradicalen:

Hexaan ontstaat uit twee 1-propylradicalen:

2. Uit C3H8 ontstaat volgens mechanisme II het radicaal C3H7⋅. Hierbij kan het ongepaarde elektron ook op het middelste C-atoom zitten. Dit radicaal (het prop-2-ylradicaal) kan met eenzelfde radicaal reageren of met een prop-1-ylradicaal, waardoor twee verschillende alkanen (isomeren van hexaan) gevormd worden (N.B. Ter wille van de overzichtelijkheid zijn in de structuurformules de H-atomen weggelaten):


**Toelichting**: De bedoelde alkanen (2,3-dimethylbutaan en 2-methylpentaan) kunnen niet volgens mechanisme 1 uit propaan zijn ontstaan.

Het antwoord ‘butaan en methylpropaan’ dat vaak wordt gegeven, is niet juist, omdat deze stoffen weliswaar volgens mechanisme II kunnen ontstaan, maar ook volgens mechanisme I (ga na!).

1. Het dubbelradicaal (zie opgave) heeft slechts enkelvoudige C−C-bindingen, waardoor er draaiing om deze bindingen mogelijk is.

Indien de ‘voorste’ C−C-binding eerst 180° draait en de radicalen vervolgens een binding vormen, komen de CH3-groepen aan **dezelfde kant** van het vlak der driering en is de *cis*-verbinding ontstaan (zie onderstaande structuurformules):

 

 →  + 

1. Het verschil tussen de *trans*-verbinding en de *cis*-verbinding is, dat de laatste een inwendig spiegelvlak bezit dat door het CH2-hoekpunt loopt en de tegenoverliggende C-C-binding loodrecht in het midden snijdt (zie figuur hiernaast). Daardoor wordt de optische activiteit van het linker asymmetrische C\*-atoom opgeheven door die van het rechter C\*-atoom, dat een tegengestelde omringing heeft. Het totale molecuul vertoont daarom geen draaiing van het polarisatievlak van gepolariseerd licht.

Toelichting: Een molecuul waarin twee asymmetrische C-atomen elkaars werking opheffen, noemen we de mesovorm of het (+/−)isomeer.

1. Het getekende *trans*-cycloalkaan (zie opgave) is optisch actief en het totale productmengsel niet. Dan moet er in het productmengsel ook een ander cycloalkaan aanwezig zijn, dat de optische activiteit van het getekende cycloalkaan precies opheft. Dit kan, indien er van het spiegelbeeld van de getekende trans-verbinding evenveel ontstaat, m.a.w. indien er een racemisch mengsel wordt gevormd.

Toelichting: Zoals geldt voor elk alkeen, liggen ook in *trans*-2-buteen de dubbele C−C-binding en de daaraan grenzende enkele bindingen in één (plat) vlak.

De kans dat CH2 dit vlak aan de ‘voorkant’ of aan de ‘achterkant’ nadert, is even groot. Nadering aan de voorkant (reactie I, zie hiernaast) leidt tot een ander *trans*-1,2-dimethylcyclopropaan dan de *trans*-verbinding die in de opgave getekend is. Deze beide *trans*-cycloalkanen zijn elkaars spiegelbeeld en worden d.m.v. de reacties I en II in gelijke hoeveelheden gevormd.

Het ontstane mengsel bevat naast dit racemische mengsel
{50% van C1(+)/C2(+) en 50% van C1(-)/C2(-)} de *meso*-vorm {C(+)/C(-)} en het zal dus geen optische activiteit vertonen.