

EXAMEN VOORBEREIDEND WETENSCHAPPELIJK ONDERWIJS IN 1986

Dinsdag 29 april, 9.00–12.00 uur

SCHEIKUNDE

Dit examen bestaat uit vier opgaven

Geef niet meer antwoorden (redenen, argumenten, voorbeelden e.d.) dan er worden gevraagd. Als er bijvoorbeeld *twee redenen* worden gevraagd, geef dan *twee en niet meer dan twee redenen*, want alleen de eerste twee tellen mee in de beoordeling.



OPGAVE I

In rioolwater komen veel organische verbindingen voor. Om vast te stellen in welke mate deze verbindingen in het water voorkomen, kan een bepaling worden verricht, waarmee nagegaan wordt hoeveel zuurstof nodig is om de organische verbindingen in het rioolwater volledig om te zetten in CO_2 en H_2O . Omdat oxidatieprocessen van stoffen in rioolwater met behulp van zuurstof langzaam verlopen, wordt bij een dergelijke bepaling vaak dichromaat in plaats van zuurstof als oxidator gebruikt.

Dichromaat is een sterkere oxidator dan zuurstof. Om te verhinderen dat bij de bepaling met behulp van dichromaat ook het in rioolwater aanwezige chloride wordt geoxideerd, wordt het chloride vooraf verwijderd.

Bij zo'n bepaling wordt aan een monster rioolwater, na verwijdering van het chloride, geconcentreerd zwavelzuur en een overmaat van een oplossing van kaliumdichromaat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, toegevoegd. Daarna wordt de oplossing gedurende enige tijd gekookt, waarbij aangenomen mag worden dat alle organische verbindingen in het monster rioolwater worden geoxideerd en dat als enige oxidatieproducten CO_2 en H_2O ontstaan.

Na afloop van het oxidatieproces wordt de hoeveelheid dichromaat die niet gereageerd heeft, bepaald door titratie met een oplossing van $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$.

Bij deze titratie reageert ijzer(II) in het zure milieu met het dichromaat.

Aan 50,0 ml rioolwater wordt, na verwijdering van het chloride, 75 ml geconcentreerd zwavelzuur en 25,0 ml 0,0420 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oplossing toegevoegd. Na koken en afkoelen blijkt bij de titratie 8,00 ml 0,100 M $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ oplossing nodig te zijn.

Als bij deze bepaling het chloride niet verwijderd zou zijn, zou dit door het dichromaat tijdens het koken zijn omgezet in chloor; het chloor zou zijn ontweken.

- Leg uit of in dat geval bij de beschreven titratie meer dan 8,00 ml of minder dan 8,00 ml van de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ oplossing nodig geweest zou zijn.
- Bereken het aantal mmol dichromaat dat per liter rioolwater nodig is voor de omzetting van de organische verbindingen in CO_2 en H_2O .

Vermenigvuldiging van de bij vraag b gevonden waarde met de factor 48 levert het aantal mg O_2 op dat per liter rioolwater nodig zou zijn om de organische verbindingen in het water met zuurstof volledig om te zetten in CO_2 en H_2O .

- Leg uit hoe men aan de factor 48 komt.

Het aldus berekende aantal mg O_2 wordt ook wel het Chemisch Zuurstof Verbruik, de CZV-waarde, van het rioolwater genoemd. De CZV-waarde van een monster water geeft dus weer in welke mate het onderzochte water verontreinigd is met organische verbindingen.

In zuiveringsinstallaties worden de organische verbindingen in rioolwater ten dele door beluchting en ten dele door gisting omgezet. Gisting vindt plaats zonder toetreding van lucht.

Een voorbeeld van een gistingsreactie is de omzetting van glucose in ethanol en koolstofdioxide:



Door het optreden van deze reactie verandert de CZV-waarde van het rioolwater niet.

- Leg aan de hand van reactievergelijkingen uit dat door de omzetting van glucose in ethanol de CZV-waarde van het rioolwater niet verandert.

Een ander voorbeeld van een gistingsreactie is:



Doordat bij het optreden van dergelijke gistingsreacties het CH_4 ontwijkt, neemt de CZV-waarde van het rioolwater af. Uit het volume van het ontweken CH_4 is de afname van de CZV-waarde te berekenen als aangenomen wordt dat

- bij de gistingsreacties uitsluitend CH_4 en CO_2 ontwijken
- het molaire gasvolume onder deze omstandigheden $25,0 \text{ dm}^3$ is.

- Bereken onder aanname van deze gegevens de afname van de CZV-waarde als uit 1,00 liter rioolwater $1,00 \text{ cm}^3$ CH_4 gas ontwijkt.

OPGAVE II

Men voegt aan 10 ml van een oplossing van een sterk zuur met $\text{pH} = 2$ natronloog toe tot de pH van de oplossing 4 is geworden. Hiervoor blijkt 7 ml van de natronloog nodig te zijn.

Ook als men natronloog van dezelfde molariteit toevoegt aan 10 ml van een oplossing van een *zwak* zuur met $\text{pH} = 2$, zal na toevoeging van een aantal ml natronloog de pH van de oplossing 4 worden.

a. Leg uit of dan in dat geval 7 ml, meer dan 7 ml of minder dan 7 ml van de natronloog nodig is.

Bij de titratie van 10 ml van een a molair oplossing van het zwakke, éénwaardige zuur HZ met b molair natronloog verandert de pH van de oplossing in het titratievat. Deze pH -verandering is weergegeven in diagram 2.1.

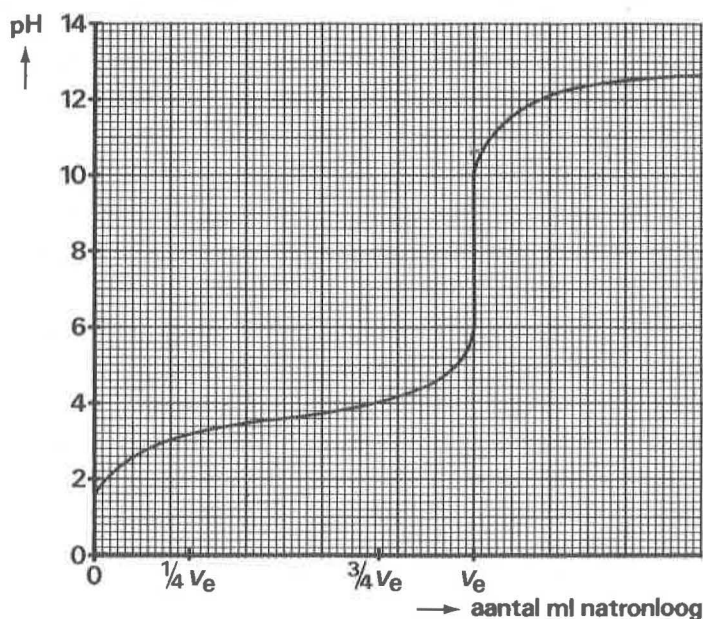


diagram 2.1

Als het aantal mmol toegevoegd OH^- even groot is als het aantal mmol zuur dat oorspronkelijk aanwezig was, is het zogenoemde equivalentiepunt van de titratie bereikt. Als het equivalentiepunt bij deze titratie is bereikt, is de pH van de oplossing 8,2. Het dan toegevoegde aantal ml natronloog is in diagram 2.1 aangegeven met v_e .

Vanaf het begin van de titratie tot vlak vóór het equivalentiepunt stijgt de pH van de oplossing slechts weinig. Deze geringe pH -stijging is bij de titratie van een oplossing van een zwak, éénwaardig zuur bij benadering onafhankelijk van K_Z van het zuur. Men kan berekenen dat bij zo'n titratie de pH van de oplossing die na toevoeging van $\frac{1}{4} v_e$ ml loog ontstaat, ongeveer 0,95 pH -eenheid lager is dan de pH van de oplossing die na toevoeging van $\frac{3}{4} v_e$ ml loog wordt verkregen.

b. Geef deze berekening.

Bij zo'n titratie is de pH van de oplossing bij het bereiken van het equivalentiepunt wel afhankelijk van K_Z van het zuur. Zo is bij de titratie van 10 ml van een a molair oplossing van een zwakker zuur dan HZ met b molair natronloog de pH van de oplossing bij het equivalentiepunt niet gelijk aan 8,2.

c. Leg, mede aan de hand van de samenstelling van de oplossing die dan is ontstaan, uit of de pH in dat geval groter is dan 8,2 of kleiner dan 8,2.

Bij de titratie van een oplossing van een zwak zuur met natronloog stijgt de pH in de omgeving van het equivalentiepunt sterk.

Bij de titratie van een oplossing van een zwak, tweewaardig zuur (dat is een zuur dat per molecuul of ion twee H^+ ionen kan afstaan) met natronloog treden vaak twee van dergelijke pH -sprongen op.

Er zijn echter ook zwakke, tweewaardige zuren die bij titratie met natronloog slechts één pH -sprong vertonen.

Wanneer bij de titratie van een oplossing van een zwak zuur met natronloog één pH -sprong optreedt, mag men dus niet zonder meer de conclusie trekken dat dit zuur éénwaardig is.

Diagram 2.2 geeft het pH-verloop tijdens de titratie van 10,0 ml van een 0,0561 M oplossing van een zwak zuur met 0,0935 M natronloog.

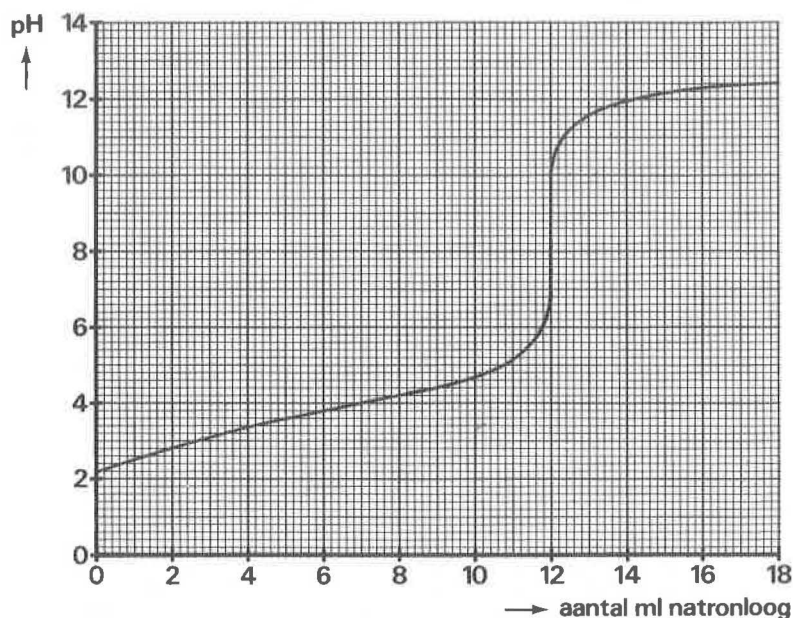


diagram 2.2

d. Leg met behulp van het resultaat van deze titratie uit of het desbetreffende zuur éénwaardig is.

Bij de titratie van een oplossing van oxaalzuur met natronloog treden twee pH-sprongen op. Ook als een oplossing van een mengsel van oxaalzuur en natriumwaterstofoxalaat met natronloog wordt getitreerd, treden twee pH-sprongen op. Diagram 2.3 geeft het pH-verloop tijdens zo'n titratie weer.

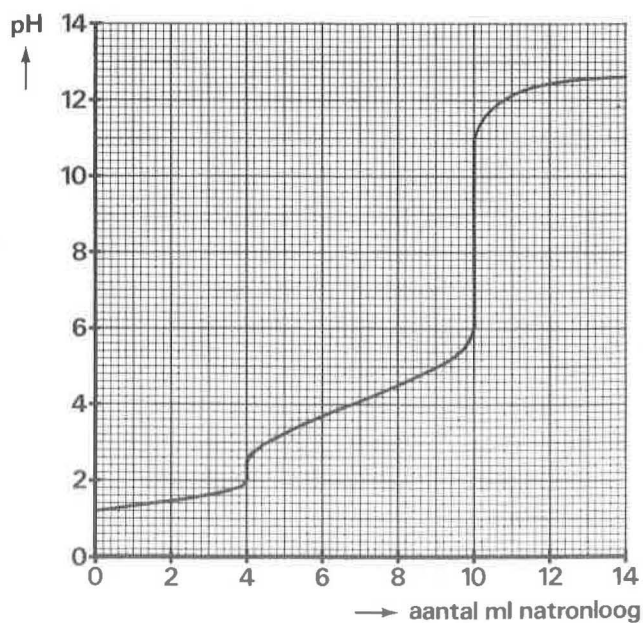


diagram 2.3

e. Leid uit diagram 2.3 de molverhouding af waarin oxaalzuur en natriumwaterstofoxalaat in het oorspronkelijke mengsel aanwezig waren.

Bij de titratie waarvan het pH-verloop in diagram 2.3 is weergegeven, kan men twee equivalentiepunten onderscheiden.

De indicator thymolblauw heeft twee omslagtrajecten (zie tabel 51).

f. Leg uit of men beide, één van beide dan wel geen van beide equivalentiepunten van de laatstgenoemd titratie nauwkeurig kan bepalen met thymolblauw als indicator.

OPGAVE III

IJzeren voorwerpen kunnen door middel van elektrolyse bedekt worden met een laagje aluminium. Zou bij een elektrolyse een oplossing van een aluminiumzout in water gebruikt worden met een ijzeren voorwerp als negatieve elektrode en een aluminium plaat als positieve elektrode, dan slaat geen aluminium op het ijzer neer.

a. Leg uit dat bij deze elektrolyse geen aluminium kan worden gevormd.

Voor het bedekken van ijzeren voorwerpen met een laagje aluminium zijn verscheidene elektrolyseprocessen ontwikkeld die plaatsvinden in organische oplosmiddelen. Bij één van deze processen wordt een organisch oplosmiddel gebruikt waaraan kaliumbromide en aluminiumbromide in een bepaalde mol-verhouding zijn toegevoegd. Deze molverhouding is zodanig dat in de verkregen oplossing kaliumbromide en aluminiumbromide volledig zijn omgezet in ionen waaraan de volgende formules worden toegekend:



b. Leg uit in welke molverhouding KBr en $AlBr_3$ bij het maken van deze oplossing aan het oplosmiddel zijn toegevoegd.

Men elektrolyseert deze oplossing met een ijzeren voorwerp als negatieve elektrode en een aluminium plaat als positieve elektrode.

Daarbij reageert aan de negatieve elektrode $[K_2(Al_2Br_7)]^+$ onder vorming van uitsluitend de volgende deeltjes: Al, $[K_2(AlBr_4)]^+$ en $[K(AlBr_4)_2]^-$. Om hiervan een reactievergelijking te kunnen opstellen kan men zich indenken dat deze omzetting aan de negatieve elektrode in twee stappen verloopt:

stap I: $[K_2(Al_2Br_7)]^+$ reageert onder vorming van uitsluitend Al, K^+ en $AlBr_4^-$.

stap II: uit het in stap I gevormde K^+ en $AlBr_4^-$ ontstaat dan zowel $[K_2(AlBr_4)]^+$ als $[K(AlBr_4)_2]^-$.

Met behulp van de genoemde stappen kan de reactievergelijking van de omzetting aan de negatieve elektrode van $[K_2(Al_2Br_7)]^+$ in Al, $[K_2(AlBr_4)]^+$ en $[K(AlBr_4)_2]^-$ worden opgesteld.

c. Leid deze reactievergelijking met behulp van de genoemde stappen I en II af.

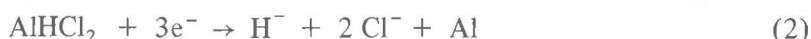
Een nadeel van het bovenbeschreven proces is dat een aluminium laagje met een onregelmatige structuur kan ontstaan. Dit wordt onder andere veroorzaakt doordat de snelheid waarmee het aluminium gevormd wordt, niet constant kan worden gehouden.

Bij een ander proces heeft men dit probleem ondervangen. Hierbij wordt een oplossing gebruikt die gemaakt wordt door een kleine hoeveelheid lithiaaluminiumhydride, $LiAlH_4$, en een grote overmaat aluminiumchloride op te lossen in een organisch oplosmiddel.

Het lithiaaluminiumhydride wordt in de oplossing volledig omgezet:



Men elektrolyseert de verkregen oplossing met een ijzeren voorwerp als negatieve elektrode en een aluminium plaat als positieve elektrode. Daarbij treedt aan de negatieve elektrode uitsluitend de volgende reactie op:



De ionen die hierbij ontstaan, reageren onmiddellijk met aluminiumchloride:



Bij dit proces blijkt het gevormde aluminium laagje een zeer regelmatige structuur te hebben. Dit is het gevolg van het feit dat de snelheid waarmee aluminium neerslaat tijdens de elektrolyse constant blijft.

d. Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit hoe het komt dat deze snelheid tijdens de elektrolyse constant blijft.

Een maat voor de snelheid waarmee aluminium bij elektrolyse ontstaat, is de stroomdichtheid. De stroomdichtheid wordt gedefinieerd als het quotiënt van de stroomsterkte in de elektrolyseketen en de oppervlakte van de negatieve elektrode. De eenheid van stroomdichtheid is $A m^{-2}$ (1 A = 1 ampère = 1 coulomb per seconde).

Men wil een ijzeren voorwerp met het laatstgenoemde elektrolyseproces van een laagje aluminium voorzien waarvan de dikte $1,2 \cdot 10^{-5} m$ is. De elektrolyse wordt uitgevoerd bij een stroomdichtheid van $1,0 \cdot 10^3 A m^{-2}$. De dichtheid van het neergeslagen aluminium is $2,7 \cdot 10^3 kg m^{-3}$.

e. Bereken na hoeveel seconden de gewenste dikte van het laagje aluminium bij deze elektrolyse is bereikt. Ga er daarbij van uit dat de lading van 1 mol elektronen $9,6 \cdot 10^4$ coulomb bedraagt.



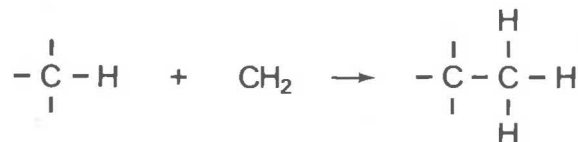
OPGAVE IV

Diazomethaan, CH_2N_2 , reageert gemakkelijk met alkanen. Mengt men diazomethaan met een grote overmaat pentaan dan worden stikstof en alkanen met de formule C_6H_{14} gevormd:



De gevormde alkanen zijn hexaan, 2-methylpentaan en 3-methylpentaan.

Men neemt aan dat bij dit soort reacties in eerste instantie het diazomethaan ontleedt in het zeer reactieve methyleen (CH_2) en stikstof. De reactieproducten die ontstaan als men diazomethaan met een alkaan laat reageren, wijzen erop dat de gevormde methyleendeeltjes zich voegen tussen het C atoom en het H atoom van een C—H binding van een alkaanmolekuul:



Men veronderstelt dat deze reactie in één stap verloopt: gelijktijdig wordt een C—H binding verbroken en worden een C—C binding en een C—H binding gevormd (mechanisme I).

Laat men diazomethaan in een grote overmaat pentaan reageren dan blijkt de molverhouding waarin hexaan, 2-methylpentaan en 3-methylpentaan ontstaan, zo te zijn dat men moet aannemen dat reacties volgens mechanisme I bij alle C—H bindingen van pentaan even gemakkelijk plaatsvinden.

- a. Leg uit in welke molverhouding de genoemde alkanen ontstaan als men diazomethaan in een grote overmaat pentaan laat reageren.

Door in de bovenbeschreven proef pentaan in een grote overmaat te gebruiken wordt tegengegaan dat behalve de drie genoemde alkanen nog andere alkanen ontstaan.

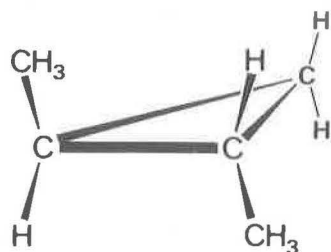
- b. Leg uit dat bij gebruik van slechts een geringe overmaat pentaan verwacht mag worden dat ook andere alkanen ontstaan.

Bij een proef waarin men diazomethaan in een grote overmaat propaan laat reageren vindt men de reactieproducten butaan en 2-methylpropaan in een verhouding die erop wijst dat ook in dit geval reacties volgens mechanisme I plaatsvinden. Men vindt echter in het reactiemengsel ook zeer kleine hoeveelheden van vier andere alkanen, waaronder ethaan en hexaan. Men veronderstelt daarom dat in dit geval, naast mechanisme I, nog een ander mechanisme een rol speelt. In dit mechanisme (mechanisme II) onttrekt in een eerste stap een methyleendeeltje een H atoom aan een propaanmolekuul ($\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\cdot + \cdot\text{CH}_3$) waarna gevormde radicalen zich aaneenhechten.

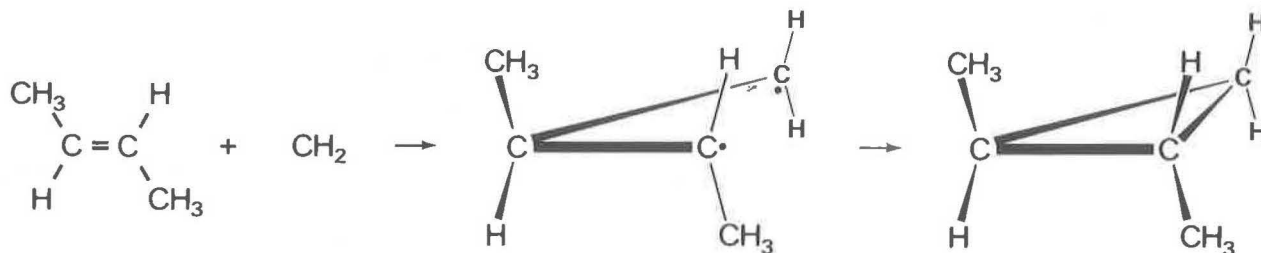
- c. 1. Leg uit dat mechanisme II het ontstaan van ethaan en hexaan verklaart.
c. 2. Geef de structuurformules van de andere twee alkanen die op grond van mechanisme I niet en op grond van mechanisme II wél in het reactiemengsel verwacht mogen worden.

Alkenen reageren vaak op een geheel andere manier met diazomethaan dan alkanen. Er vindt dan additie plaats van methyleen aan de dubbele binding van het alkeenmolekuul. Daarbij ontstaan molekulen met een cyclopropaanring.

Als men diazomethaan met trans-2-buteen laat reageren, ontstaan verscheidene reactieprodukten. Van één van deze reactieprodukten kan de structuurformule als volgt in een ruimtelijke tekening worden weergegeven:



Voor het ontstaan van dit reactieproduct is een mechanisme voorgesteld, waarbij men veronderstelt dat tussentijds een „dubbelradicaal” gevormd wordt:



In het reactiemengsel dat ontstaat als men diazomethaan met trans-2-buteen laat reageren, wordt ook cis-1,2-dimethylcyclopropan aangetroffen.

d. Leg uit hoe het voorgestelde mechanisme een verklaring biedt voor het ontstaan van deze cis-verbinding.

Cis-1,2-dimethylcyclopropan is niet optisch actief.

e. Laat aan de hand van de molekuulbouw van cis-1,2-dimethylcyclopropan zien dat deze stof niet optisch actief is.

Het trans-cycloalkaan waarvan hierboven de structuurformule in een ruimtelijke tekening is weergegeven, is wel optisch actief. Toch is het reactiemengsel dat ontstaat als men diazomethaan met trans-2-buteen laat reageren, niet optisch actief.

f. Leg uit hoe het mogelijk is dat het ontstane mengsel niet optisch actief is. Licht het antwoord toe met een ruimtelijke tekening.

E I N D E