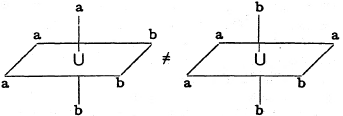
EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1987, EERSTE TIJDVAK, uitwerkingen

## Verrijking 1987-I(I)

1. 1. Zuurstof heeft in oxiden slechts één valentie: 2−. De acht zuurstof-ionen in U3O8 hebben daarom een gezamenlijke lading van −16. De drie uraan-ionen hebben dus een gezamenlijke lading van +16. Deze lading kan alleen worden bereikt door twee ionen met valentie 6+ en één ion met valentie 4+.  
   2. In uranylnitraat komen zuurstof-ionen met valentie 2− en nitraationen met lading 1− voor. Twee zuurstofionen en twee nitraationen hebben samen een lading van 2 × −2 + 2 × 1 = 6. Het enkele uraanion moet daarom de valentie 6+ bezitten. In triuraanoctaoxide komen o.a. U4+-ionen voor (zie 1 1); bij de bedoelde omzetting vindt blijkbaar de overgang U4+ → U6+ 2 e− plaats. Hierbij treedt U4+ op als reductor, zodat voor het verlopen van de reactie een oxidator nodig is.
2. Veronderstel dat er van F twee isotopen bestaan. In UF6-moleculen kunnen dan nul, één, twee, drie, vier, vijf of zes atomen van het lichtste isotoop voorkomen en één U-isotoop kan dan al zeven verschillende UF6-moleculen opleveren. T.g.v. het andere U-isotoop zijn er nogmaals zeven verschillende UF6-moleculen te bedenken.

Opmerking: Ook in de ruimtelijke bouw van de moleculen kunnen nog verschillen voorkomen, want niet alle F-atomen in UF6 hoeven gelijkwaardig rond het centrale U-atoom gegroepeerd te zijn (zie bijv. de tekening hiernaast van een tetragonale bipyramide).

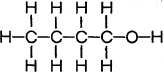
1. Oorspronkelijk aanwezig in 50,0 kg uraanhexafluoride: 0,70 × kg = 0,35 kg 235UF6.  
   In 10,0 kg verrijkt UF6 zit 3,0 massaprocent 235UF6 dus 3,0 × = 0,30 kg 235UF6

De verarmde fractie heeft een massa van 50,0 − 10,0 = 40,0 kg en bevat nog maar 0,35 − 0,30 = 0,05 kg 235UF6 of in procenten uitgedrukt: 100% = 0,13%.

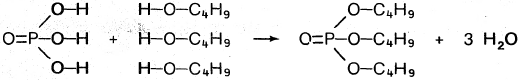
1. 1,0 kg verrijkt uraniumdioxide bevat 3,0 massaprocent 235UO2 dus 0,030 kg of 30 g 235UO2. De molaire massa van 235UO2 bedraagt 235 + 32 = 267 g.  
   Er is dus = 0,11 mol 235UO2 aanwezig, waarin eveneens 0,11 mol 235U voorkomt.

Deze hoeveelheid bevat 0,11 × 6,0⋅1023 = 6,7⋅1022 235U-kernen. Per gesplitste kern komt 3,2⋅10−11 J vrij; 6,7⋅1022 kernen leveren aan energie op: 6,7⋅1022 × 3,2⋅10−11 J = 2,1⋅1012 J (2 significante cijfers)

Opmerkingen:  
Indien alleen het eindantwoord wordt afgerond, vind je 2,2⋅1012 J als uitkomst.  
De verbrandingswarmte van benzine bedraagt 33⋅109 J⋅m−3 (zie BINAS, tabel 28).  
2,1⋅1012 J aan energie kan dus ook verkregen worden uit = 64 m3 benzine.  
1,0 kg verrijkt uraniumdioxide dat 30 g 235U bevat, levert dus evenveel energie als 64000 liter benzine!

1. Uit fosforzuur is een ester (tributylfosfaat) ontstaan, waarvoor een alcohol nodig is, hier dus butaan-1-ol:

**Toelichting**: De estervorming is een condensatiereactie die per molecuul fosforzuur driemaal kan verlopen:

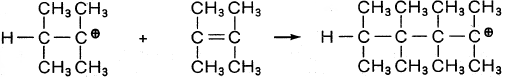


Opmerking: Het fosforatoom in fosforzuur kan zich met meer dan acht valentie elektronen ‘omringen’, omdat elementen uit de derde periode van het Periodiek Systeem de M-schil (met een maximum van 18 elektronen) tot hun beschikking hebben.  
Voor elementen uit de tweede periode, zoals C, O en N, vormt een omringing met acht valentie-elektronen het maximaal haalbare.

1. Uit de elektrodepotentialen in tabel 1 blijkt dat U4+ (met de laagste *V*o*)* als reductor zal optreden en Pu4+ (met de hoogste *V*0) als oxidator.  
   Omdat juist zoveel van een oplossing van een uraan(IV)zout wordt toegevoegd, dat er geen reactie meer optreedt, zal het resterende reactiemengsel geen overmaat van U4+ bevatten en zal Pu4+ juist volledig in Pu3+ zijn omgezet.  
   Pu3+ lost veel beter op in water, terwijl het uit U4+ gevormde UO22− juist beter in hexaan met tributylfosfaat oplost (zie tabel 2). De waterlaag, die dus uitsluitend plutonium bevat, mengt niet met de hexaanlaag waarin (naast tributylfosfaat) uitsluitend uraan voorkomt. Door de lagen van elkaar te scheiden, kunnen uraan en plutonium apart worden verkregen.

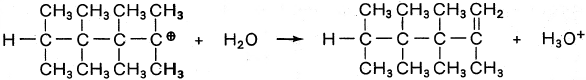
## Dimerisatie 1987-I(II)

1. In de tweede stap reageert het gevormde carbokation C6H13+ met een molecuul 2,3-dimethylbut-2-een:



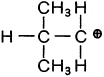
In de derde stap wordt van het gevormde positieve ion een H+-ion afgesplitst.

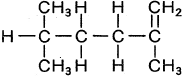
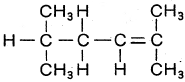
De enige H-atomen die voor afsplitsing in aanmerking komen, zitten aan de methylgroepen, direct aan het positief geladen C-atoom. Deze H-atomen zijn alle zes gelijkwaardig en afsplitsen van willekeurig welke van de zes leidt steeds tot hetzelfde alkeen (2,3,4,5-tetramethylhex-1-een):



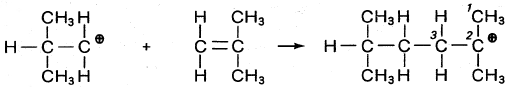
1. In 98% zwavelzuur zit minder water dan in 60% zwavelzuur, zodat het ion C8H17+ niet makkelijk een H+-ion kan afgeven (zie de derde stap in de opgave). Daardoor blijft dit ion langer door de oplossing bewegen, zodat de kans op andere reacties toeneemt (zie onderdeel 9 ).
2. Methylpropeen doorloopt de eerste twee stappen en omdat het gevormde C8H17+ in 98% H2SO4 een langere ‘levensduur’ heeft, reageert het met een derde methylpropeenmolecuul, vóórdat het een H+-ion kan afsplitsen. Dit ‘aaneenrijgen’ van methyl-propeenmoleculen gaat door, totdat er een macromoleculaire stof is ontstaan, die tenslotte (bij gebrek aan methylpropeenmoleculen) een H+-ion afsplitst.

Toelichting: De eerste stap, het creëren van een carbokation, is een voorbeeld van een initiatiereactie; het ‘aaneenrijgen’ van methylpropeenmoleculen noemen we een propagatiereactie, terwijl de uiteindelijke H+-afsplitsing een terminatiereactie is.

1. 1.   
   2. Mogelijkheden:

 of 

Toelichting: De tweede stap van het primaire carbokation zou zijn:



Het gevormde carbokation zou door afsplitsing van H+-ionen van het C(1)- resp. C(3)-atoom de in d.2 genoemde producten opleveren. Deze worden niet gevonden; er is blijkbaar geen primair carbokation in het reactiemengsel aanwezig geweest.

1. Methylpropaan-2-ol is een tertiaire alkanol. Deze is niet te oxideren met kaliumdichromaatoplossing, terwijl de primaire alkanol methylpropaan-1-ol wel oxideerbaar is. Doordat kaliumdichromaat niet verkleurt, van oranje Cr2O72−(aq) naar groen Cr3+(aq), kan men zien, dat er geen methylpropaan-1-ol aanwezig is.
2. 1. Om 2-methylbutaan-2-ol te kunnen vormen, moet de positieve lading terechtkomen op het C-atoom dat de methylgroep draagt. Reactie van 3-methylbut-1-een met H3O+ geeft echter een positieve lading op het naastliggende C-atoom.  
   De tussenstap moet dus een H-verhuizing zijn:



Toelichting: Hierbij is aangenomen dat de opname van H+ door 3-methylbut-1-een leidt tot een secundair carbokation, dat stabieler is dan een primair carbokation (zie opgave).  
2. Gegeven is dat tertiaire carbokationen het stabielst zijn en primaire carbokationen het minst stabiel. In de bedoelde tussenstap gaan de minder stabiele secundaire carbokationen over in de stabielere tertiaire carbokationen.

Opmerking: Deze tussenstap zal energie leveren; het is een exotherme reactie(stap).

## Fosfor 1987-I(III)

1. Bij verwarmen gaan de 'bouwstenen' van stoffen (ionen, atomen of moleculen) steeds heftiger bewegen. Een stof smelt, wanneer de bouwstenen zoveel energie hebben gekregen, dat zij hun vaste plaats in het rooster verlaten en langs en over elkaar gaan bewegen.

Om de P-atomen waaruit zwarte fosfor is opgebouwd, los te maken, moeten voor elk P-atoom enige atoombindingen met naburige P-atomen verbroken worden. Dit kost veel energie.

Om de P4-moleculen waaruit witte fosfor is opgebouwd, los te maken, hoeven slechts (zwakke) vanderwaalsbindingen tussen de P4-moleculen onderling te worden verbroken. Dit laatste kost veel minder energie en daarom zal witte fosfor bij veel lagere temperatuur smelten dan zwarte fosfor.

1. 5 Ca3P2 + 3 Ca3(PO4)2 → 24 CaO + 8 P2

**Toelichting**: In dit geval is het aan te bevelen eerst het de reactie te bekijken; deze komen immers slechts in één product voor. Het is dan gemakkelijk in te zien, dat de molverhouding van Ca3(PO4)2 en CaO 1 : 8 moet bedragen.

1. De tetraëder van een molecuul P4 bevat zes P−P-bindingen. De totale bindingswarmte van P4 bedraagt daarom −2,00⋅105 × 6 = −12,00⋅105 J per mol P4.

Het energieverschil van 2 mol P2 en1 mol P4 bedraagt +2,76⋅105 J (gegeven) ⇒ De bindingsenergie in 2 mol P2 ligt 2,76⋅105 J hoger dan in 1 mol P4 en bedraagt dus −12,00⋅105 + 2,76⋅105 = −9,24⋅105 J ⇒ Per mol P−P-bindingen bedraagt de bindingswarmte in P2 ½ × −9,24⋅105 J = −4,62⋅105 J.

**Toelichting**: De verschillen in energie tussen enige besproken toestanden van fosfor zijn weer te geven in een energiediagram (zie hiernaast).

Opmerking: Vergelijking van de bindingsenergie van een P−P‑binding in P2 met die in P4 (−4,62⋅105 resp. −2,00⋅105 J) maakt duidelijk, dat in P2 sterkere bindingen (maar wel minder bindingen) voorkomen dan in P4.

1. Dichtheden van verschillende gassen zijn alleen vergelijkbaar, indien ze bij dezelfde druk en temperatuur gemeten worden. Volgens de Wet van Avogadro zou (bij dezelfde *p* en *T*) 1 liter P4(g) evenveel deeltjes bevatten als 1 liter van P4(g) in evenwicht met P2(g). Vergelijken we nu 1 liter mengsel met 1 liter 100%P4 dan nemen in het mengsel lichtere P2-moleculen de plaats in van zwaardere P4-moleculen. 1 Liter gasmengsel zal dus minder massa hebben dan 1 liter zuiver P4-gas (bij dezelfde *p* en *T*) ⇒ A < B
2. P4 ⇌ 2 P2 *K* = 

Stel er zijn 100*x* P4-moleculen, die voor 60% (gegeven) in P2-moleculen zijn gesplitst. Het aantal P4-moleculen in het evenwicht bedraagt dan 40*x,* terwijl er 120*x* P2-moleculen gevormd zijn. De molverhouding P4 : P2 bedraagt in het evenwicht dan 40*x*: 120*x* = 1 : 3.

Kijk nu naar 1 mol deeltjes van dit evenwichtsmengsel. Daarvan is 0,25 mol P4 en 0,75 mol P2 met een gezamenlijk volume van 129 dm3 of 129 L (gegeven) ⇒ [P4] =  = 1,9⋅10−3 mol L−1 en  
[P2] =  = 5,8⋅10−3 mol L−1

Voor de evenwichtsconstante *K* geldt dan:

*K* =  = 1,8⋅10−2 (2 significante cijfers)

Opmerking: Als alleen het eindantwoord wordt afgerond, wordt als uitkomst 1,7⋅10−2 gevonden.

## Een giftig stelletje 1987-I(IV)

1. Bij de verdunning nemen beide concentraties met dezelfde factor af, ze worden bijv. tweemaal zo klein. Dat heeft tot gevolg dat in de ‘concentratiebreuk’ de teller met een factor vier afneemt en de noemer met een factor twee. De breuk neemt dus af door verdunning. Er is dan niet voldaan aan de evenwichtsvoorwaarde. Dit wordt ‘hersteld’ door een zodanige evenwichtsverschuiving dat de concentratiebreuk weer aan *K* gelijk wordt, want dan geldt opnieuw: *= s→ = s←*Daartoe moet de teller, [HCrO4−]2, toenemen en de noemer, [Cr2O72−], afnemen. Dat gebeurt wanneer het evenwicht naar rechts verschuift.
2. HCrO4− + H2O ⇌ CrO42− + H3O+ *K*z =

Bij pH = 4 is te berekenen uit: 10−7 = ⇒ = 10−3.

Bij pH < 4 is [H3O+] > 10−4 bijv. 10−2 en dan wordt = 10−5.

Hoe lager de pH is, hoe kleiner [CrO42−] is t.o.v. [HCrO4−].

1. 2 HCrO4−+ 3 H3AsO3 + 8 H3O+ → 2Cr3+ + 3 H3AsO4 + 13 H2O  
   of: 2 HCrO4− + 3 H3AsO3 + 8 H+ → 2 Cr3+ + 3 H3AsO4 + 5 H2O

**Toelichting**: De bovenstaande redoxreactie is niet samen te stellen uit de halfreacties die in BINAS, tabel 48 zijn vermeld. De belangrijkste gegevens voor het kloppend maken van de reactievergelijking kun je in de tekst van de opgave vinden: ‘Driewaardig arseen wordt omgezet in vijfwaardig arseen’, d.w.z. arseen staat per mol 2 mol elektronen af. ‘HCrO4− wordt (evenals Cr2O72−) omgezet in Cr3+’. Daarbij gaat zes-waardig chroom in driewaardig chroom over, d.w.z. 1 mol chroom neemt 3 mol elektronen op. Bij een overdracht van 6 mol elektronen behoort een molverhouding van H3AsO3 : HCrO4 = 3 : 2 (zie de coëfficiënten in bovenstaande reactievergelijking).

1. Voor de titratie van het overgebleven arsenigzuur was 3,59 mL joodoplossing van 0,0122 M nodig ⇒ van jood gebruikt: 3,59 mL × 0,0122 mmol mL−1 = 0,0438 mmol I2.

I2 + 2 e− →2 I−, zodat 1 mol I2 ook 1 mol driewaardig arseen in vijfwaardig arseen kan omzetten ⇒  
er was nog 0,0438 mmol arsenigzuur over.

Oorspronkelijk aan arsenigzuur aanwezig: 5,00 mL × 0,0100 mmol mL−1 = 0,0500 mmol. In een volume van 275 + 20 + 5 = 300 mL wordt gedurende 250 seconden omgezet: 0,0500 − 0,0438 = 0,0062 mmol = 6,2⋅10−8 mol arsenigzuur. Dat is per liter reactiemengsel: = 2,1⋅10−8 mol. De reactiesnelheid (in mo1 L s−1) bij deze proef was dus: = 8,3⋅10−8 mo1 L s−1 (2 significante cijfers).

Opmerking: De opgegeven molariteiten van de zwavelzuur- en kaliumdichromaatoplossing lijken overbodig. Zij zijn niet nodig bij de berekening, maar hebben wel een praktische betekenis. Bij de bepaling van de reactiesnelheid is namelijk aangenomen, dat deze uitsluitend van de concentratie van arsenigzuur afhankelijk is. Dit is alleen het geval zolang de concentraties van de andere reagerende deeltjes niet of nauwelijks veranderen.  
M.b.v. de reactievergelijking (zie onderdeel 21 ) kun je uitrekenen dat bij het omzetten van 6,2⋅10−3 mmol arsenigzuur 4,1⋅10−3 mmol HCrO4− en 16,5⋅10−8 mmol H+ (H3O+) wordt gebruikt. Oorspronkelijk was 0,200 mmol Cr2O72− aanwezig (dat voor een groot deel in HCrO4− overgaat) en 4,8 mmol H3O+ (afkomstig van het zwavelzuur). Door de reactie is de concentratie-afname van HCrO4− dus ongeveer 1% en die van H3O+ ongeveer 0,3%, zodat hiervan geen invloed op de reactiesnelheid te verwachten is.

1. In het begin van de opgave is gegeven dat het evenwicht Cr2O72− + H2O ⇌ 2 HCrO4− naar rechts verschuift bij verdunning. Bij zeer verdunde oplossingen is dus vrijwel alle Cr2O72− overgegaan in HCrO4−.  
   Omdat HCrO4− volgens de opgave de feitelijke oxidator is, neemt de reactiesnelheid evenredig toe met [HCrO4−] en in verdunde oplossingen dus ook evenredig met de toegevoegde hoeveelheid K2Cr2O7 (zie het linkerdeel van het diagram in de opgave). Volgens de evenwichtsvoorwaarde (zie begin van de opgave) zal bij toevoeging van grotere hoeveelheden K2Cr2O7 een niet verwaarloosbaar deel van de Cr2O72−(aq)-ionen onveranderd aanwezig blijven. [HCrO4] neemt daardoor minder dan evenredig toe met de toegevoegde hoeveelheid K2Cr2O7

Daarom zal ook de reactiesnelheid minder dan evenredig toenemen met de molariteit van toegevoegde kaliumdichromaatoplossing (zie opgave, rechterdeel van het diagram).