EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1987, EERSTE TIJDVAK, opgaven

## Verrijking 1987-I(I)

In kerncentrales wordt uraandioxide, UO2, gebruikt. Dit wordt verkregen uit uraanerts. Na een aantal bewerkingen verkrijgt men uit uraanerts eerst triuraanoctaoxide, U3O8, dat vervolgens via een redoxreactie volledig wordt omgezet in uranylnitraat, UO2(NO3)2.

In de diverse uraanoxiden kan uraan de valenties 3+, 4+ en 6+ bezitten. Men neemt aan dat in U3O8 twee van deze valenties voorkomen.

1. 1. Leg uit welke twee valenties uraan in U3O8 bezit.
2. Leg uit of voor de volledige omzetting van triuraanoctaoxide in uranylnitraat een oxidator of een reductor nodig is.

Het uraandioxide dat uit het uranylnitraat kan worden bereid, bestaat voor 99,30 massaprocent uit 238UO2 en voor 0,70 massaprocent uit 235UO2. Voor de opwekking van kernenergie gebruikt men ‘verrijkt’ uraandioxide, dat wil zeggen uraandioxide waarin het massapercentage 235UO2 meer dan 0,70% is.

Om verrijkt uraandioxide te maken wordt het uranylnitraat eerst omgezet in uraanhexafluoride, UF6. Fluor is een van de weinige elementen waarvan slechts één natuurlijke isotoop voorkomt. Daardoor bestaat het uraanhexafluoride uit slechts twee soorten UF6 moleculen: 238UF6 en 235UF6.

1. Leg uit dat in uraanhexafluoride meer dan vier soorten UF6 moleculen zouden voorkomen als fluor, evenals uraan, uit twee natuurlijke isotopen zou bestaan.

Het gasvormige uraanhexafluoride, dat 0,70 massaprocent 235UF6 bevat. kan met behulp van zogenoemde ultfacentrifuges worden gescheiden in twee fracties: verrijkt uraanhexafluoride en verarmd uraanhexafluoride. De verrijkte fractie bevat 3,0 massaprocent 235UF6 (en 97,0 massaprocent 238UF6).

Uit 50,0 kg uraanhexafluoride met 0,70 massaprocent 235UF6 verkrijgt men 10,0 kg verrijkt uraanhexafluoride.

1. Bereken het massapercentage 235UF6 in de verarmde fractie.

De verrijkte uraanhexafluoridefractie wordt vervolgens omgezet in (verrijkt) uraandioxide dat in de vorm van staven, zogenoemde splijtstofstaven, voor de opwekking van kernenergie wordt gebruikt. Wordt de kern van een 235U deeltje in zo'n splijtstofstaaf getroffen door een neutron, dan kan de volgende kernreactie optreden:

235U + 1 neutron → 141Ba + 92Kr + 3 neutronen

Per gesplitste 235U kern komt bij deze kernreactie 3,2⋅10−11 J vrij.

1. Bereken hoeveel joule zou vrijkomen als alle 235U kernen in 1,0 kg verrijkt uraandioxide zouden splitsen volgens de genoemde kernreactie. Neem hierbij aan dat verrijkt uraandioxide 3,0 massaprocent 235 UO2 bevat en dat geen andere reacties dan de bovengenoemde kernreactie optreden.

Na verloop van tijd raakt het verrijkte uraandioxide door kernreacties zodanig verontreinigd met onder andere bariumverbindingen en plutoniumverbindingen, dat de splijtstofstaven vervangen moeten worden. Het mengsel uit de verwijderde splijtstofstaven wordt in een zogenoemde opwerkingsfabriek gescheiden in drie fracties, namelijk een uraanfractie, een plutoniumfractie en een fractie met de overige kernreactieproducten.

Daartoe wordt het gehele mengsel eerst zodanig bewerkt dat een oplossing ontstaat waarin UO22+(aq), Pu4+(aq) en ionsoorten als Ba2+(aq) voorkomen.

Vervolgens wordt aan deze waterige oplossing een oplossing van tributylfosfaat in hexaan toegevoegd. Tributylfosfaat kan bereid worden door een reactie van fosforzuur met een organische verbinding.

1. Geef de structuurformule van de verbinding die men met fosforzuur moet laten reageren om tributylfosfaat te krijgen.

De oplossing van tributylfosfaat in hexaan is niet oplosbaar in de waterige oplossing. De twee vloeistoffen worden door krachtig roeren goed met elkaar in contact gebracht. Na ontmenging van de vloeistoflagen blijken UO22+ en Pu4+ zich hoofdzakelijk te bevinden in de tributylfosfaat-hexaanlaag en de overige positieve ionsoorten in de waterlaag. Door de waterlaag te verwijderen is een eerste scheiding teweeggebracht.

Om uit de aldus verkregen oplossing in tributylfosfaat-hexaan het uraan en het plutonium van elkaar te scheiden, wordt juist zoveel van een oplossing van een uraan(IV)zout in water toegevoegd dat geen reactie meer optreedt. Daarna wordt opnieuw krachtig geroerd. Dat op deze manier een scheiding tussen uraan en plutonium wordt verkregen, is af te leiden met behulp van gegevens uit onderstaande tabellen 1 en 2.

Tabel 1: Standaard elektrodepotentialen

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | *V*0 |
| Pu4+ + e− | ⇌ Pu3+ | + 0,98 V |
| UO22+ + 4 H+ + 2 e− | ⇌ U4+ + 2 H2O | + 0,33 V |

Tabel 2: Oplosbaarheid

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ionsoort →↓ oplosmiddel | UO22+ | U4+ | Pu3+ | Pu4+ |
| oplossing vantributylfosfaatin hexaan | g | s | s | g |
| water | m | g | g | m |

g = goed oplosbaar
m = matig oplosbaar
s = slecht oplosbaar

1. Leg met behulp van gegevens uit bovenstaande tabellen uit, dat op de beschreven manier een scheiding tussen uraan en plutonium wordt verkregen.

## Dimerisatie 1987-I(II)

Als men 2-methylpropeen, C4H8, laat reageren in een oplossing van zwavelzuur die 60 massaprocent H2SO4 bevat, treedt dimerisatie op:

2 C4H8 → C8H16

Daarbij ontstaan uitsluitend 2,4,4-trimethylpent-l-een en 2,4,4-trimethylpent-2-een. Men stelt zich het mechanisme van deze dimerisatie als volgt voor:

* in de eerste stap hecht zich een H+ ion aan een methylpropeenmolecuul:



* in de tweede stap reageert het gevormde positieve ion, C4H9+, met een methylpropeenmolecuul:



* in de derde stap wordt tenslotte van het in de tweede stap gevormde positieve ion, C8H17+, een H+ ion afgesplitst. Dit kan op twee manieren:



en



Positief geladen alkylgroepen, zoals die in de eerste en tweede stap van dit mechanisme ontstaan, noemt men carbokationen.

Ook als men 2,3-dimethylbut-2-een laat reageren in een 60% zwavelzuuroplossing, treedt dimerisatie op. Men stelt zich voor dat het mechanisme van deze dimerisatie analoog is aan het bovenbeschreven mechanisme.

De eerste stap van het mechanisme van deze reactie kan dus als volgt worden weergegeven:



1. Leg aan de hand van de daaropvolgende stappen uit of te verwachten is dat bij deze dimerisatie ook twee alkenen ontstaan.

De verbinding methylpropeen kan ook in 98% zwavelzuur reageren. Men neemt aan dat ook dan tussentijds de genoemde ionen C4H9+ en C8H17+ worden gevormd. Er ontstaan hierbij echter geen alkenen met acht koolstofatomen per molecuul.

1. Leg uit hoe het komt dat geen alkenen met acht koolstofatomen per molecuul worden gevormd als methylpropeen reageert in 98% zwavelzuur.

Als men methylpropeen leidt in 98% zwavelzuur, wordt wel een macromoleculaire stof gevormd.

1. Leg aan de hand van het bovenbeschreven mechanisme uit hoe deze macromoleculaire stof gevormd kan worden uit methylpropeen.

Afhankelijk van het aantal alkylgroepen dat gebonden is aan het C atoom dat de plus-lading draagt, spreekt men van een primair, een secundair of een tertiair carbokation:



 primair secundair tertiair

In deze structuurformules van carbokationen stellen R1, R2 en R3 alkylgroepen voor.

Men neemt aan dat bij zeer veel reacties van alkenen in zuur milieu tussentijds carbokationen ontstaan. De resultaten van al deze reacties hebben geleid tot de conclusie dat tertiaire carbokationen het stabielst zijn, dat wil hier zeggen het ‘gemakkelijkst’ gevormd worden, en dat primaire carbokationen het minst stabiel zijn.

Het feit dat bij de dimerisatie van 2-methylpropeen uitsluitend 2,4,4-trimethylpent-l-een en
2,4,4-trimethylpent-2-een ontstaan, is met die conclusie geheel in overeenstemming.

Zouden namelijk in de eerste stap van het hiervoor beschreven mechanisme ook primaire carbokationen ontstaan, dan zouden, naast de twee genoemde reactieproducten, ook andere alkenen met acht C atomen per molecuul moeten ontstaan.

1. 1. Geef de structuurformule van het primaire carbokation dat in dat geval uit 2-methylpropeen zou ontstaan.
2. Geef de structuurformule van een alkeen met acht C atomen per molecuul dat dan zou kunnen ontstaan.

Leidt men methylpropeen in een oplossing die 10% zwavelzuur bevat, dan ontstaat 2-methylpropaan-2-ol. Ook bij deze reactie worden, naar men aanneemt, tussentijds carbokationen gevormd.

Het mechanisme van deze reactie stelt men zich als volgt voor:

* in de eerste stap hecht zich een H+ ion aan een methylpropeenmolecuul:



* in de tweede stap reageert het gevormde carbokation met een watermolecuul:



* in de derde stap wordt een H+ ion afgesplitst:



Als men methylpropeen in een 10% zwavelzuuroplossing leidt, ontstaat geen 2-methylpropaan-l-ol. Na afloop van deze proef kan men met behulp van een weinig kaliumdichromaatoplossing aantonen dat naast 2-methylpropaan-2-ol geen 2-methylpropaan-l-ol aanwezig is.

1. Leg uit waaraan men dan kan *zien* dat geen 2-methylpropaan-l-ol aanwezig is.

Dat geen 2-methylpropaan-l-ol ontstaat, wordt verklaard met behulp van het feit dat de primaire carbokationen via welke deze stof zou moeten ontstaan veel minder stabiel zijn dan de tertiaire carbokationen via welke 2-methylpropaan-2-ol ontstaat.

Leidt men 3-methylbut-l-een in een 10% zwavelzuuroplossing, dan wordt onder andere
2-methylbutaan-2-ol gevormd. Men veronderstelt dat het mechanisme volgens welk deze verbinding gevormd wordt, uit vier stappen bestaat, waarvan er drie analoog zijn aan die van het mechanisme, beschreven na vraag d.2. Naast deze drie stappen vindt tussentijds nog een stap plaats.

1. 1. Geef de vergelijking in structuurformules van de bedoelde tussenstap.
2. Geef aan de hand van de hiervoor vermelde gegevens aan hoe men het optreden van de bedoelde tussenstap kan verklaren.

## Fosfor 1987-I(III)

Fosfor komt onder andere in de vorm van witte fosfor voor. Witte fosfor bestaat uit moleculen P4 waarin de atomen onderling door atoombindingen zijn verbonden.

Er bestaat ook zwarte fosfor. Zwarte fosfor bestaat uit fosforatomen die onderling door een netwerk van atoom bindingen zijn verbonden.

1. Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit welke van de beide genoemde soorten fosfor het laagste smeltpunt heeft.

Witte fosfor kan bereid worden door verhitting van een mengsel van calciumfosfaat, siliciumdioxide en koolstof. Naast fosfor ontstaat ook calciumsilicaat en koolstofmonoöxide:

2 Ca3(PO4)2 + 6 SiO2 + 10 C → 6 CaSiO3 + 10 CO + P4

Er zijn verschillende veronderstellingen gemaakt om met behulp van deelreacties het verloop van deze omzetting te beschrijven. In één van deze veronderstellingen neemt men aan dat eerst een deel van het calciumfosfaat reageert met koolstof tot calciumfosfide (Ca3P2) en koolstofmonoöxide.

Vervolgens reageert het ontstane calciumfosfide met calciumfosfaat tot calciumoxide (CaO) en fosfor dat onder de omstandigheden van de reactie moet worden voorgesteld door de formule P2.

1. Geef van deze laatstgenoemde deelreactie de vergelijking.

Het ontstane calciumoxide reageert met siliciumdioxide onder vorming van calciumsilicaat. Bij afkoeling gaat het P2 over in P4.

Wordt witte fosfor verhit tot een temperatuur hoger dan 1100 K, dan splitst P4 zich gedeeltelijk in P2 en stelt zich het volgende evenwicht in:

P4(g) ⇌ 2 P2(g)

De reactiewarmte van deze reactie naar rechts is + 2,76⋅105 J per mol P4.

Men stelt zich de ruimtelijke bouw van een molecuul P4 voor als een tetraëder met op elk van de hoekpunten een atoom P (zie nevenstaande figuur).

In P4 is de bindingsenergie van een P−P binding −2,00⋅105 J per mol binding.

De genoemde energiewaarden gelden voor 298 K en *p =p*o*.*

Uit de bovenstaande gegevens kan de bindingsenergie van de binding tussen de P atomen in P2 bij 298 K en *p* = *p*oberekend worden.

1. Bereken deze bindingsenergie.

Men wil de waarde van de evenwichtsconstante *K* van het evenwicht P4(g) ⇌ 2 P2(g) bij 1573 K bepalen. Daartoe wordt de dichtheid PA van het gasmengsel bij 1573 K en *p =* *p*o gemeten (Onder de dichtheid van een gas of gasmengsel verstaat men de massa van het gas of gasmengsel per volume-eenheid).

De gemeten dichtheid ** wordt vervolgens vergeleken met de dichtheid **die het gas bij dezelfde temperatuur en druk zou hebben als het voor 100% uit P4 zou bestaan.

1. Leg uit dat op grond van de splitsing van P4 in P2 verwacht mag worden dat ** kleiner is dan ***.*

Uit de verhouding  kan het percentage P4 moleculen dat gesplitst is in P2 berekend worden. Bij 1573 K en *p* = *p*oblijkt dit percentage 60% te zijn. Het molaire gasvolume is onder deze omstandigheden 129 dm3.

1. Bereken de waarde van de evenwichtsconstante *K* bij 1573 K en *p* = *p*o*.*

## Een giftig stelletje 1987-I(IV)

In een oplossing van kaliumdichromaat komen, behalve ionen K+ en Cr2O72−, ook ionen HCrO4− voor. In zo'n oplossing heeft zich het volgende evenwicht ingesteld:

Cr2O72− **+** H2O **⇌** 2 HCrO4−

Voor dit evenwicht geldt: $\frac{[HCrO\_{4}^{-}]^{2} }{[Cr\_{2}O\_{7}^{2-}]}$ = *K*

Bij de verdunning van een kaliumdichromaatoplossing verschuift dit evenwicht naar rechts.

1. Leg dit uit aan de hand van de evenwichtsvoorwaarde.

Omdat HCrO4− een zwak zuur is, kan men in een oplossing van kaliumdichromaat ook de aanwezigheid van ionen CrO42− verwachten. De waarde van *K*z van HCrO4 is ongeveer 107.

Men kan berekenen dat in een aangezuurde kaliumdichromaatoplossing, waarvan pH kleiner is dan 4, [CrO42] zeer klein is ten opzichte van [HCrO4].

1. Geef deze berekening.

Men kan aannemen dat in een aangezuurde oplossing van kaliumdichromaat geen andere chroom bevattende deeltjes dan Cr2O72− en HCrO4− voorkomen.

Reactiesnelheidsonderzoek aan de reactie van een aangezuurde oplossing van kaliumdichromaat met een oplossing van arsenigzuur (H3AsO3) heeft uitgewezen dat bij deze redoxreactie niet Cr2O72−maar HCrO4− als oxidator optreedt.

Bij de reactie van een aangezuurde kaliumdichromaatoplossing met arsenigzuur ontstaat arseenzuur (H3AsO4); bij deze reactie wordt dus driewaardig arseen omgezet in vijfwaardig arseen. Het HCrO4 wordt hierbij omgezet in Cr3+.

1. Geef de vergelijking van de reactie van HCrO4 in zuur milieu met H3AsO3 onder vorming van Cr3+ en H3AsO4.

De snelheid van deze reactie werd bij het onderzoek gedefinieerd als de afname van de concentratie van arsenigzuur per seconde.

Bij één van de proeven in dit onderzoek werd uitgegaan van een oplossing die gemaakt werd door aan 275 mL 0,0088 M zwavelzuuroplossing 20,0 mL 0,0100 M kaliumdichromaatoplossing toe te voegen. Aan de aldus verkregen oplossing werd 5,00 mL 0,0100 M arsenigzuuroplossing toegevoegd. De optredende reactie werd na 250 seconden gestopt.

Om de gemiddelde snelheid van de reactie gedurende deze 250 seconden te bepalen, werd het nog overgebleven arsenigzuur getitreerd met een 0,0122 M joodoplossing. Hiervan bleek 3,59 mL nodig te zijn. Bij deze titratie wordt het driewaardig arseen van arsenigzuur omgezet in vijfwaardig arseen.

1. Bereken de gemiddelde reactiesnelheid (in mol L s−) bij deze proef gedurende de periode van 250 seconden.

Bij het onderzoek om aan te tonen dat HCrO4 de feitelijke oxidator is bij de reactie tussen een aangezuurde kaliumdichromaatoplossing en een oplossing van arsenigzuur, werd een aantal van bovenbeschreven proeven uitgevoerd. Daarbij werd alleen de molariteit van de toegevoegde kaliumdichromaatoplossing gevarieerd. In een kaliumdichromaatoplossing is [Cr2O72] kleiner dan de molariteit omdat er Cr2O72− is omgezet in HCrO4−.

In nevenstaand diagram is het verband weergegeven tussen de gemeten reactiesnelheid en de molariteit van de toegevoegde kaliumdichromaatoplossing (lijn a).

1. Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit waarom in het diagram lijn a afwijkt van de gestippelde lijn.