EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1987, TWEEDE TIJDVAK, uitwerkingen

## Aminen 1987-II(I)

1. 
2. Elk tertiair amine met verschillende R1, R2 en R3 zou, gescheiden van zijn spiegelbeeldisomeer, optische activiteit vertonen. Omdat dit niet gevonden wordt, moet je aannemen dat er van beide isomeren evenveel in het evenwicht aanwezig is. De evenwichtsconstante *K* zal daarom de waarde één hebben.

*Toelichting*: *K* is gedefinieerd als *K* = , waarin amine(1) en amine(2) elkaars spiegelbeeld voorstellen. Geen optische activiteit ⇒ [amine(1)] = [amine(2)] ⇒ *K* = 1

1. 1. 
2. Het tertiaire amine dat in bovenstaande reactie ontstaat, komt na korte tijd door snel 'omklappen' in evenwicht met zijn spiegelbeeldisomeer. Zodra dit laatste een proton opneemt, ontstaat een positief ion (trialkylammoniumion), dat optisch actief is, maar tegengesteld aan het oorspronkelijke positieve ion.

Omdat beide isomeren van het amine (binnen korte tijd) in de verhouding 1 : 1 zullen voorkomen, zal ook de verhouding van de daarvan afgeleide ionen 1 : 1 bedragen ⇒ geen optische activiteit (racemisch mengsel).

1. C2H5NH2 + C2H5Cl → (C2H5)2NH2+Cl− gevolgd door protonoverdracht:
(C2H5)2NH2+Cl− + NH3 → (C2H5)2NH + NH4+Cl−

*Opmerking*: NH3 blijkt een sterkere base te zijn dan het amine.

1. In het gegeven zout komen twee asymmetrische centra voor: het stikstofatoom en het C-atoom waaraan de substitutie plaatsvond. Je kunt daarom maximaal 4 (= 22) stereo-isomeren verwachten: N(+)/C(+), N(−)/C(−), N(+)/C(−) en N(−)/C(+).

Dat het 2-chloorbutaan waarvan men uitgaat, optisch actief is, betekent niet dat er slechts één van de beide omringingen van het C-atoom zal ontstaan. Er worden namelijk carbokationen gevormd die vlak zijn en dus zelf niet optisch actief (zie opgave). De twee spiegelbeeldisomeren van het tertiaire amine kunnen het vlakke carbokation van beide kanten naderen en een binding aangaan: vier mogelijke stereo-isomeren.

## Bereiding van benzaldehyde 1987-II(II)

1. 

Toelichting: Hier is sprake van een substitutiereactie (onder invloed van UV-licht), waarbij slechts één van de Cl-atomen uit Cl2 wordt ingebouwd; het andere bindt het vrijkomende H-atoom. Dit vindt tweemaal plaats (disubstitutie).

De onderstaande reactievergelijking is dus onjuist:



1. 



Toelichting: In tegenstelling tot de reactie in onderdeel 6 , komt in 7  het HCl vrij in waterig milieu, zodat er hier ionen ontstaan. Ook deze reactie is een substitutiereactie, waarbij Cl− door OH−-groepen worden vervangen. Daarna splitst spontaan een watermolecuul af, omdat 1,1-diolen i.h.a. niet stabiel zijn:

***substitutie:*** 

***eliminatie:*** 

1. Aan de positieve elektrode vinden (na elkaar) de volgende processen plaats:
2. H2C2O4(aq) → 2 H+(aq) + 2 CO2(g) + 2e−
3. Ce3+(aq) → Ce4+(aq) + e−

Uit de bovenstaande reactievergelijkingen (ook BINAS, tabel 48) blijkt dat de oxidatie van 1 mol H2C2O4 twee keer zo lang zal duren als de oxidatie van 1 mol Ce3+ (bij constant elektronentransport). Bij een molverhouding Ce3+ : H2C2O4 = 1 : 1 verwacht je daarom dat het 7½ minuut duurt, voordat alle Ce3+ in Ce4+ is omgezet. Er is echter verhoudingsgewijs minder Ce3+ aanwezig (zie vergelijking van reactie B). De verdere elektrolyse zal daarom slechts 2/3 × 7½ min. = 5 minuten duren.

1. Gegeven is dat per seconde 0,15 mol Ce4+ de reactor instroomt, waarvan per liter 4,8⋅10−3 mol wordt gebruikt ⇒ in 20 L wordt per seconde 20 × 4,8⋅10−3 = 0,096 mol Ce4+ gebruikt. Volgens de vergelijking van reactie A (zie opgave) reageert 0,096 mol Ce4+ met ¼ × 0,096 = 0,024 mol tolueen (C7H8), of: 0,024 × 92 g = 2,2 g tolueen. Van de (per seconde) beschikbare 2,8 g tolueen wordt dus (per seconde) 2,2 g omgezet in benzaldehyde, of: $\frac{2,2 g}{2,8 g}$ × 100% = 79% (2 significante cijfers).
2. Destillatie. Hierbij maakt men gebruik van de kookpuntsverschillen van de te scheiden (vloei)stoffen.

Toelichting: BINAS, tabel 40c laat zien dat de kookpunten ver genoeg uit elkaar liggen om scheiding mogelijk te maken. Wanneer achtereenvolgens pentaan en tolueen zijn verdampt, blijft benzaldehyde, de hoogstkokende vloeistof, als residu achter.

|  |  |
| --- | --- |
| Stof: | Kookpunt: |
|  | in K  | in °C |
| benzaldehyde (fenylmethanal) | 451 | 178 |
| tolueen (methylbenzeen) | 384 | 111 |
| pentaan | 309 | 36 |

1. 1. In de aparte ruimte wordt elektrolyse toegepast (Pt-elektroden zijn vereist om andere reacties dan Ce3+ → Ce4+ + e− te voorkomen).
2. Door extractie met pentaan wordt de overgebleven tolueen (uit vloeistofstroom I) tezamen met het product benzaldehyde verwijderd (zie tekst in opgave).
De veranderingen die in de waterige oplossing (vloeistofstroom II) optreden, zijn een gevolg van reactie A:



Er worden dus Ce4+- in Ce3+-ionen omgezet en de oplossing wordt sterker zuur door het ontstaan van H+ en het verdwijnen van water.

De elektrolyse in de aparte ruimte verloopt als volgt:

Bij de positieve elektrode: 4 Ce3+(aq) → 4Ce4+(aq) + 4e−

Bij de negatieve elektrode: 4 H+(aq) + 4e− → 2 H2(g)

Op deze wijze wordt Ce4+ teruggevormd en verdwijnen tegelijkertijd de extra gevormde H+-ionen. Toch zijn de ionenconcentraties iets toegenomen, omdat bij de oxidatie van tolueen ook water wordt gebruikt (zie reactie A).

## Hoe snel is waterstofperoxide? 1987-II(III)

1. 1. Volgens reactie A (zie opgave) ontstaan evenveel Fe3+- als OH−-ionen. Indien het gevormde neerslag Fe(OH)SO4 zou zijn, worden de Fe3+- en OH−-ionen volledig weggenomen. Er zouden dan geen Fe3+(aq)-ionen in het filtraat voorkomen, zodat er geen neerslag van ijzer(III)hydroxide zou kunnen ontstaan ⇒ veronderstelling 1 is onjuist.
2. Indien het gevormde neerslag Fe2(OH)4SO4 zou zijn, worden daarbij tweemaal zo veel OH−-ionen gebruikt als Fe3+-ionen. Na het filtreren blijven er dan Fe3+(aq)-ionen in oplossing, die met natronloog een neerslag van ijzer(III)hydroxide kunnen geven ⇒ veronderstelling II kan juist zijn.
2. Reactie B (zie opgave) kan denkbeeldig in drie stappen worden opgesplitst:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| het omgekeerde van oplossen: | H2O2(aq) → H2O2(l) | ** 0,04⋅105 J |
| ontleding van H2O2: | H2O2(l) → H2(g) + O2(g) | ** 1,88⋅105 J |
| vorming van H2O: | H2(g) + ½ O2(g) → H2O(l) | ** −2,86⋅105 J |
| totaalreactie (reactie B): | H2O2(aq) → H2O(l) + ½ O2(g) | ** −0,94⋅105 J |

1. Niet het enthalpie-effect van een reactie is bepalend voor de reactiesnelheid, maar het aantal deeltjes dat genoeg energie heeft om een ‘drempelwaarde’ van de enthalpie, de z.g. activeringsenthalpie, te overwinnen. De activeringsenthalpie voor reactie B is blijkbaar hoog, maar kan door toevoeging van ijzer(II)sulfaat worden verlaagd.



1. 1. Het hydroxylradicaal (⋅OH) dat in stap B.2 gevormd wordt, kan in stap B.1 opnieuw worden gebruikt. Hierdoor zal reactie B onafhankelijk van reactie A kunnen voortgaan met zuurstofontwikkeling als gevolg.
2. Reactie B zou kunnen worden uitgebreid met een derde stap:

HO⋅ + ⋅OH → H2O2

Hierdoor verdwijnen hydroxylradicalen die nodig zijn voor stap B.1. Wanneer stap B.1 eindigt, stopt ook stap B.2, waardoor de zuurstofontwikkeling ophoudt.

1. Na afloop van de proef in oplossing aanwezig: Fe3+(aq), SO42−(aq), H2O2(aq) en O2(aq). De enige stof die MnO4− kan reduceren, is H2O2 (zie BINAS, tabel 48):

H2O2 → O2 + 2 H+ + 2e−

MnO4− reageert in zuur milieu: MnO4− + 8 H+ + 5 e− → Mn2+ + 4 H2O

Van MnO4− is gebruikt: 6,50 mL × 0,100 mmol mL−1 = 0,50 mmol. Volgens de bovenstaande halfreacties is hiermee 2 × 0,650 = 1,63 mmol H2O2 omgezet.

Oorspronkelijk was 2,12 mmol H2O2 aanwezig ⇒ reacties A = 0,49 mmol H2O2 verbruikt.

In reactie A wordt 5,05⋅10−2 mmol Fe2+ omgezet (gegeven in opgave), hetgeen volgens de reactievergelijking ½ × 5,05⋅10−2 = 2,53⋅10−2 mmol = 0253 mmol H2O2 kost.

De rest van de verdwenen H2O2 (0,49 − 0,03 = 0,46 mmol) is in reactie B verbruikt ⇒

F = $\frac{0,46 mmol H\_{2}O\_{2}}{0,0253 mmol H\_{2}O\_{2}}$ = 18 (2 significante cijfers)

Opmerking:Bij het aftrekken is 0,0253 afgerond op 0,03, omdat de derde en vierde decimaal van 0,49 niet bekend zijn. Bij de deling zou (ongeoorloofd) afronden op 0,03 tot een fout van bijna 20% leiden.

1. De reactiesnelheid van stap A.2 is afhankelijk van [Fe2+] en [⋅OH]. Door halvering van [Fe2+] wordt deze snelheid een factor twee kleiner, maar een kleinere [Fe2+] heeft eveneens invloed op stap A.1 (zie opgave). In deze eerste stap wordt dan (per tijdseenheid) minder ⋅OH gevormd, waardoor [⋅OH] lager is en stap A.2 dus (extra) wordt vertraagd ⇒ stap A.2 gaat meer dan twee keer zo langzaam.

## Hemoglobine 1987-II(IV)

1. De molecuul massa van hemoglobine bedraagt 6,8⋅104 u ⇒ 1 mol hemoglobine heeft een massa van 6,8⋅104 gram ⇒ 16 g hemoglobine =  mol = 2,35⋅10−4 mol (in 100 mL menselijk bloed). Maximaal kan hieraan 4 × 2,35⋅10−4 = 9,4⋅10−4 mol O2 gebonden zijn.

Bij 273 K en *p* = *p*o geldt: het molaire gasvolume is 22,4 dm3 = 22,4⋅103 cm3 ⇒ 9,4⋅10−4 mol O2 heeft een volume van 9,4⋅10−4 × 22,4⋅103 = 21 cm3 (2 significante cijfers)

1. *K*z =  = 5,0⋅10−8 (geg.); pH = 7,4 ⇒ [H3O+] = 4,0⋅10−8 mol L−1 ⇒

 = 5,0⋅10−8 ⇒  = 

Er is dus meer Hn−1Hb− dan HnHb in de evenwichtssituatie aanwezig ⇒ meer dan de helft van het hemoglobine is in geïoniseerde vorm aanwezig.

1. De pH is lager dan 7,4 geworden; er is in evenwicht C dus meer H3O+ aanwezig dan in evenwicht B. Dat is slechts mogelijk indien de ionisatie van oxyhemoglobine beter verloopt dan die van hemoglobine zelf ⇒ de *K*z-waarde van HnHbOx (behorend bij evenwicht C) is groter dan de *K*z-waarde van HnHb (behorend bij evenwicht B).
2. Als een hemoglobineoplossing 1,0 mmol bevat en hiervan is 55% Hn−lHb− en 45% HnHb, dan is hierin 0,55 mmol Hn−1Hb− en 0,45 mmol HnHb aanwezig. Als zuurstof wordt opgenomen, ontstaat er in principe ook 0,55 mmol Hn−1HbOx en 0,45 mmol HnHbOx. Deze zuren kunnen 2,8 mmol extra H+-ionen afsplitsen (zie opgave). HnHbOx levert daarbij maximaal n H+-ionen, Hn−1HbOx− maximaal n−1 ⇒ n × 0,45 mmol + (n − 1) × 0,55 mmol ≥ 2,8 mmol ⇒ 0,45n + 0,55n − 0,55 ≥ 2,8 ⇒
1,0n ≥ 2,8 + 0,55 ⇒ n ≥ 3,4 n is een geheel getal ⇒ n zal minimaal vier bedragen.
3. Als 1,0 mmol opgelost hemoglobine 4,0 mmol O2 bindt, ontstaat 1,0 mmol opgelost oxyhemoglobine, waarbij (als pH = 7,4) tegelijkertijd 2,8 mmol H+ kan worden vrijgemaakt (zie opgave). Daardoor kan maximaal ook 2,8 mmol CO2 vrijkomen, als het evenwicht D (zie opgave) naar rechts verschuift.
1,0 mmol oxyhemoglobine bindt dus 4 mmol O2 en maakt 2,8 mmol CO2 vrij ⇒ de molverhouding CO2 : O2 = 2,8 : 4 = 3,5 : 5. In deze verhouding is minder CO2 aanwezig dan in de voor de longen gevonden molverhouding CO2 : O2 = 4 : 5.
Door de evenwichtsverschuiving ontstaat dus  × 100% = 88% van alle afgegeven CO2.