EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1988, EERSTE TIJDVAK, uitwerkingen

## Fotogalvanische cel 1988-I(I)

1. Thioninechloride bestaat uit C12H10N3S+-ionen (T+) en Cl−-ionen. Het TH2+-ion zal daarom de formule C12H10N3SH2+ of Cl2H12N3S+ hebben. Het aantal elektronen in C12H12N3S+ is één minder dan het aantal protonen, dus bedraagt (12 × 6) + (12 × 1) + (3 × 7) + 16 − 1 = 72 + 12 + 21 + 15 = 120.
2. De paarse kleur blijkt bij belichting te verdwijnen: T+ wordt omgezet in (kleurloos) TH2+ het evenwicht T+ + 2 H+ + 2 Fe2+ ⇌ 2 TH2+ + 2 Fe3+ verschuift naar rechts.
Hierbij nemen [TH2+] en [Fe3+] toe en dus ook de ontmoetings- of botsingskans van TH2+- en Fe3+-ionen. Hierdoor zal de snelheid van de reactie naar links toenemen.

Toelichting: De snelheid van de teruggaande reactie kan bijvoorbeeld beschreven worden met
*s*← = *k*← [TH2+] [Fe3+]2, waarmee de afhankelijkheid van de concentraties direct duidelijk wordt.

1. De reactie naar rechts is endotherm enheeft dus energie nodig om te kunnen verlopen.
Deze energie wordt hier geleverd in de vorm van licht(energie). Omdat er sprake is van een dynamisch evenwicht, verloopt tegelijkertijd de teruggaande reactie die exotherm is.
De warmte die deze reactie (naar links) levert, leidt tot temperatuurstijging in de oplossing.
2. Door de belichting van ruimte A vindt er een evenwichtsverschuiving plaats naar rechts (zie onderdeel 2). Hierdoor komt er minder Fe2+ en meer Fe3+ in ruimte A. Omdat in de ruimten A en B oorspronkelijk dezelfde [Fe2+] en [Fe3+] voorkwamen, ontstaan er door de belichting concentratieverschillen. De Fe3+-ionen uit ruimte A zullen naar ruimte B diffunderen (verplaatsen t.g.v. diffusie), waar [Fe3+] lager is.

De Fe2+-ionen uit ruimte B zullen naar ruimte A diffunderen, omdat daar [Fe2+] lager is.

 in ruimte B zal dus groter worden door detoename van [Fe3+] en de afname van [Fe2+].

1. Bij 298 K geldt voor het redoxkoppel Fe3 + e− ⇌ Fe2+ (zie BINAS-tabellen 36d en 48):

.

Stel dat vóór de belichting geldt = p. Indien door diffusie (zie onderdeel 4) 70% groter wordt, zal deze concentratieverhouding 1,7p worden. De stijging van de potentiaal in B bedraagt dan 0,77 + 0,059 log 1,7p −(0,77 + 0,059 log p) = 0,059 log = 0,059 log 1,7 = 0,014 V (2 significante cijfers).

## Beton 1988-I(II)

1. Evenwicht: CaCO3(s) ⇌ Ca2+(aq) + CO32−(aq)

Voor het oplosbaarheidsproduct van CaCO3 bij 298 K geldt:
*K*s = [Ca2+(aq)] [CO32−(aq)] = 8,7⋅10−9 (zie Binastabel 46).

Doordat beide ionsoorten uit CaCO3(s) afkomstig zijn, geldt:
[Ca2+(aq)] = [CO32−(aq)] = *x* ⇒ *x*2 = 8,7⋅10−9 *x* = 9,3⋅10−5 (mol L−1).

[Ca2+(aq)) en [CO32−(aq)] bereiken deze waarde, indien er 9,3⋅10−5 mol CaCO3 in 1 liter zuiver water oplost. Dit is (ongeveer 27 maal) minder dan de 2,5⋅10−3 mol CaCO3 die in 1 liter bronwater oplost.

1. De aantasting van beton door zuren is een gevolg van de reactie tussen H3O+-ionen en de basische CO32−-ionen in CaCO3: H3O+(aq) + CaCO3(aq) → Ca2+(aq) + HCO3−(aq) + H2O(l)

Bij pH = 3 is in beide zure oplossingen evenveel H3O+ aanwezig (10−3 mol L−1). Het sterke zuur HCl is hierbij volledig gesplitst, het (zwakke) azijnzuur is voor een belangrijk deel nog ongesplitst aanwezig: CH3COOH(aq) + H2O(l) ⇌ H3O+(aq) + CH3COO−(aq)

Bij het reageren van H3O+ met het beton zal bovenstaand evenwicht 'verschuiven' naar rechts, waardoor er nieuwe H3O+-ionen gevormd worden. Op deze wijze komen er veel meer H3O+-ionen beschikbaar dan in het zoutzuur (van pH = 3). De aantasting van het beton door azijnzuur in experiment 1 zal daardoor groter zijn.

1. Titratie met zoutzuur: HCO3−(aq) + H3O+(aq) → CO2(aq) + 2 H2O(l)

Gebruikt aan zuur: 6,33 mL × 0,0466 mmol mL−1 = 0,295 mmol H3O+ ⇒ in 100 mL bronwater zit eveneens 0,295 mmol HCO3− (zie reactievergelijking).

Met loog wordt hierna alle CO2(aq) in HCO3−(aq) omgezet: CO2(aq) + OH−(aq) → HCO3−(aq). Gebruikt aan OH−: 5,20 mL × 0,0868 mmol mL−1 = 0,451 mmol OH− ⇒
er was ook 0,451 mmol CO2(aq) aanwezig; 0,295 mmol hiervan is afkomstig van de titratie met zuur (zie boven) ⇒ in 100 mL bronwater is 0,451 − 0,295 = 0,156 mmol CO2(aq) aanwezig.

1. CO2(aq) + 2 H2O(l) ⇌ H3O+(aq) + HCO3−(aq)

*K*z = 4,4⋅10−7 =  (zie Binastabel 49)

Bij pH = 7,0 geldt [H3O(aq)] = 1,0⋅10−7 ⇒  = 4,4

1. Gegeven is dat alleen bronwater, waarvan de samenstelling wordt weergegeven met punten *boven* curve a, beton kan aantasten. Er zijn in het diagram ook punten te vinden die *op* en *onder* curve a liggen en toch voldoen aan de voorwaarde  = 4,4,
bv. indien [HCO3−(aq)] = 6,6 ⋅ 10−3 mol L−1 en [CO2(aq)] = 1,5⋅10−3 mol L−1.



**Toelichting**. Voor alle bronwater met pH = 7,0 geldt  = 4,4 of  =
 = 0,23. In het diagram zijn deze oplossingen weergegeven als een rechte lijn door de oorsprong met richtingscoëfficiënt 0,23 (zie tekening hierboven). Waar deze lijn onder curve a ligt, is de samenstelling van het bronwater zodanig, dat beton niet kan worden aangetast (boven curve a zal wèl aantasting plaatsvinden).

1. Volgens evenwicht 2, CaCO3(s) + CO2(aq) + 2 H2O(l) ⇌ Ca2+(aq) + 2 HCO3−(aq), ontstaat er bij de aantasting van CaCO3 tweemaal zoveel HCO3− als er aan CO2 wordt gebruikt (bv. als [CO2(aq)] verandert van 2,5⋅10−3 naar 1,5⋅10−3 dan gaat [HCO3−(aq)] van 1,0⋅10−3 naar 3,0⋅10−3 mol L−1. Deze concentratieveranderingen worden beschreven door een rechte lijn met richtingscoëfficiënt −½.
Lijn c voldoet hieraan.
2. Bij de aantasting van het beton veranderen [CO2(aq)] en [HCO3−(aq)] volgens lijn c in het diagram (zie opgave, onderdeel 6). De aantasting gaat door zolang lijn c nog boven curve a ligt. In het snijpunt van beide lijnen wordt een evenwicht bereikt, waarbij geldt:

[CO2(aq)] = 0,65⋅10−3 mol L−1. [CO2(aq)] neemt dus af van 2,5⋅10−3 mol L−1 in het oorspronkelijke bronwater tot 0,65⋅10−3 mol L−1 bij evenwicht. De afname van CaCO3 is (volgens evenwicht 2) even groot ⇒ er lost 2,5⋅10−3 − 0,65⋅10−3 = 1,85⋅10−3 mol CaCO3 per liter bronwater op. De molaire massa van CaCO3 is 100 g mol−1 ⇒ 1,85⋅10−3 × 100 = 0,19 g CaCO3 gaat (per liter) in oplossing (2 significante cijfers).

Opmerking: Het aflezen is niet erg nauwkeurig mogelijk, zodat het antwoord gebaseerd mag zijn op een snijpunt met [CO2(aq)] van 0,60⋅10−3 tot 0,70⋅10−3 mol L−1 en met [HCO3−(aq)] van 4,65⋅10−3 tot 4,75⋅10−3 mol L−1.

## Thiolen 1988-I(III)

1. Jood treedt op als oxidator: I2(aq) + 2 e− → 2 I−(aq). De halfreactie van de reductor R−S−S−R vind je door de atoomsoorten en de lading voor en na de reactie gelijk te maken m.b.v. H2O en H+:

R−S−S−R(aq) + 6 H2O(l) → 2 RSO3−(aq) + 12 H+(aq) + 10 e−

Voor de totaal reactie geldt (bij overdracht van 10 e−):

5 I2(aq) + R−S−S−R(aq) + 6 H2O(l) → 2 RSO3−(aq) + 12 H+(aq) + 10 I−(aq)

1. De scheiding in de chromatografie kolom vindt plaats op grond van het verschil in polariteit van de beide molecuulsoorten. Door de sterk polaire O−H-binding zal het molecuul HO−CH2−CH2−SH meer polair zijn dan het thiol CH3−CH2−SH. HO−CH2−CH2−SH zal daarom beter meelopen met de sterk polaire, mobiele fase (o.a. omdat met water en methanol ook waterstofbruggen gevormd kunnen worden) en het zal slecht worden vastgehouden door de apolaire, stationaire fase, een koolwaterstof. Voor het minder polaire CH3−CH2−SH geldt het omgekeerde en dus blijft deze component langer in de kolom.
2. Elke piek wijst op de aanwezigheid van een oxideerbare stof (reductor). Deze reageert, vóór het bereiken van de detectiecel, volledig met I2 (oxidator). De concentratie van I2(aq) die de detectiecel bereikt, is daardoor afgenomen. Omdat de elektrische stroom in deze cel evenredig is met [I2(aq)] zal ook de stroomsterkte afnemen ⇒ de pieken komen overeen met een verlagingvan de stroomsterkte.
3. Gegeven is dat in 20 seconden door het papier in de recorder 1,0 cm wordt afgelegd. Als de pen in die tijd 1,0 cm uitslaat, overeenkomend met een stroomsterkte van 1,6⋅10−8 C s−1 (gegeven), ontstaat er een 'piekoppervlak' van 1,0 cm2.

Zo'n piek komt overeen met 20 s × 1,6⋅10−8 C s−1 = 3,2⋅10−7 C. 1 mol elektronen heeft een lading van 6,0⋅1023 × 1,6⋅10−19 C = 9,6⋅104 C (zie Binastabel 7) ⇒ 1,0 cm2 piekoppervlak komt overeen met = 3,3⋅10−12 mol elektronen.

1,0 cm2 papier heeft een massa van 4,9⋅10−3 g (gegeven) ⇒ 1,0 g van het papier correspondeert met  = 6,8⋅10−10 mol elektronen.

**Toelichting**: De volgorde in de berekening is vrij te kiezen. In de uitwerking moeten de factoren 20; 1,6⋅10−8; 6,0⋅1023 (of *F* = *N*A × e, zie Binastabel 7) en 4,9⋅10−3 voorkomen.

1. De piekmassa van 1,7⋅10−2 g komt overeen met 1,7⋅10−2 × 6,8⋅10−10 = 1,2⋅10−11 mol elektronen (zie uitwerking 11). Omdat per I2-molecuul 2 e− worden opgenomen, betekent dit een afname van 6,0⋅10−12 mol I2 bij de detector. Van alle doorstromende I2 wordt slechts 3,2% gedetecteerd ⇒
in werkelijkheid heeft  × 6,0⋅10−12 = 1,8⋅10−10 mol I2 met NAC gereageerd. I2 en NAC reageren in de molverhouding 3 : 1 ⇒ in 2,0⋅10−2 mL bloedplasma zat 1/3 × 1,8⋅10−10 = 6,0⋅10−11 mol NAC ⇒ [NAC] =  = 3,0⋅10−6 mol L−1.

## Ozon 1988-I(IV)

1. 

*Toelichting*: De drie zuurstofatomen bezitten gezamenlijk 18 valentie-elektronen, die zodanig moeten worden verdeeld, dat rond elk atoom acht elektronen (vier elektronenparen) aangegeven zijn (octetregel). De denkbeeldige lading op elk zuurstofatoom wordt bepaald, door de vrije elektronenparen geheel en de bindende elektronenparen voor de helft aan het betreffende zuurstofatoom toe te kennen (het vermelden van de ladingsverdeling binnen het molecuul was bij deze opgave niet verplicht, maar is wel nodig bij uitwerking 0).

**Omdat rond het middelste O-atoom in drie richtingen elektronen voorkomen, is het molecuul niet lineair (hoek O−O−O is 117°, zie ook Binastabel 54). Omdat het middelste O-atoom in beide grensstructuren een positieve lading draagt (zie uitwerking 13), is dit de positieve kant van het molecuul, terwijl de beide uiteinden negatief zijn.

**Toelichting**: De dipoolstructuur van het ozonmolecuul vormt het ‘gemiddelde’ van de grensstructuren (0 <  <1):

1. 

*H*1 is de vormingswarmte voor 2 mol O3 (O3 wordt gevormd uit het element O2) ⇒
*H*1 = 2 × +1,42⋅105 J = +2,84⋅105 J (zie Binastabel 57a).

De bindingsenergie in O2 is gedefinieerd als het warmte-effect bij 2 O(g) → O2(g);
Binastabel 58 vermeldt voor deze reactie *H* = −4,98⋅105 J mol−1.
Voor de omgekeerde reactie geldt dus per mol O2: *H* = +4,98⋅105 J.

*H*2 geldt voor 3 mol O2 ⇒ *H*2 = 3 × +4,98⋅105 J = +14,94⋅105 J.

Volgens de Wet van Hess is het warmte-effect van de reactie 2 O2 → 2 O3 onafhankelijk van de 'weg' die gevolgd is ⇒ *H*1 = *H*2 + *H*3 ⇒ *H*3 = *H*1 − *H*2 = +2,84⋅105 − 14,94⋅105 = −12,10⋅105 J voor 2 mol O3. In 2 mol O3 komen 4 mol bindingen tussen O-atomen voor ⇒ bindingsenergie is:
 × 105 = 3,03⋅105 J mol−1 (3 significante cijfers).

**Toelichting**: De diverse overgangen zijn ook weer te geven in een energieschema:



Opmerking: De waarde van de bindingsenergie van de O−O-binding in O3 ligt in tussen die van O2 (dubbele binding) en H2O2 (enkele binding), maar is niet gelijk aan het rekenkundig gemiddelde van beide (zie Binastabel 58).

1. Stap 1 voor fenyletheen:



I.p.v. het ‘normale’ fenylmethanal (met 16O) kan in stap 2 ook het, met 18O gemerkte fenylmethanal reageren:



1. Het tussenproduct in stap 1 (zie uitwerking 15) is niet symmetrisch. Daarom is hiervan een splitsing denkbaar waarbij de aldehydgroep aan het andere C-atoom komt:



Het ontstane (di)radicaal reageert dan verder met fenylmethanal, dat via de reeds vermelde stap 1 kan ontstaan (zie uitwerking 15):



1. Het propaandizuur dat uit propaandial ontstaat, wanneer er geen zink aanwezig is, is afkomstig van oxidatie door H2O2. Zn is een sterkere reductor dan aldehyden (vergelijk in Binastabel 48 de redoxpotentiaal van Zn/Zn2+, *V*o = −0,76 V, bv. met die van H2CO/HCOOH, *V*o = +0,06 V). Daarom zal H2O2 bij voorkeur met Zn reageren en blijft het propaandial onveranderd aanwezig.
2. Door ozonolyse van een koolwaterstof met één of meer dubbele bindingen, gevolgd door hydrolyse, krijgt men producten met C=O-bindingen aan de C-atomen waartussen oorspronkelijk de dubbele bindingen aanwezig waren. De structuurformule van propaandial is (zie hiernaast):

In de onbekende koolwaterstof moet dus de structuur =C−CH2−C= voorkomen.

Uit de molecuulmassa van 80 u blijkt, dat de formule van de stof C6H8 is. De enige stof die aan beide voorwaarden voldoet en bij ozonolyse en hydrolyse uitsluitend propaandial kan opleveren is (zie hiernaast).