EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1991, EERSTE TIJDVAK, uitwerkingen

## Enol 1991-I(I)

1. De voorwaarde voor enolvorming is de aanwezigheid van een H-atoom aan het C-atoom naast de C=O-binding. Indien dit H-atoom ontbreekt, zoals in de formule hiernaast, kan er geen C=C-binding ontstaan.
2. De linksdraaiende vorm gaat over in een enol die geen asymmetrisch centrum meer bevat, dus geen optische activiteit vertoont.

De kans dat uit de (vlakke) enol weer linksdraaiend 2-methylbutanal ontstaat, is even groot als de vorming van het rechtsdraaiende isomeer. Het gevolg is dat langzamerhand een 1 : 1-mengsel wordt verkregen van de links- en de rechtsdraaiende vorm, beide in evenwicht met de enol. Hierdoor wordt een oplossing verkregen die geen optische activiteit meer vertoont.

1. Bij de enolvorm van 2-methylbutanal is *cis-trans*-isomerie mogelijk, ten gevolge van de dubbele binding. Daarbij kun je twee ruimtelijke structuurformules onderscheiden:



De enolstructuur van 2-methylpropanal vertoont deze *cis-trans*-isomerie niet, doordat aan één der dubbelgebonden C-atomen twee gelijke groepen zitten ⇒ er is maar één soort moleculen:



**Toelichting**: De beide laatste structuurformules zijn identiek, want je kunt ze zodanig draaien (over 180°), dat zij elkaar volledig bedekken.

## PVC 1991-I(II)

1. De reactiewarmte is te berekenen uit de bindingsenergieën per mol (Binastabel 58):

|  |  |
| --- | --- |
| Soort proces | Kost energie (+) of levert energie (−) |
| Verbreken van 1 mol C−C-bindingen | +3,5⋅105 J |
| Verbreken van 1 mol C−H-bindingen | +4,1⋅105 J |
| Verbreken van 1 mol C−Cl-bindingen | +3,3⋅105 J |
| Vormen van 1 mol C=C-bindingen | −6,1⋅105 J |
| Vormen van 1 mol H−Cl-bindingen | −4,3⋅105 J |
| Energieverandering voor 1 mol eenheden C2H3Cl: | +0,5⋅105 J |

Uit het bovenstaande volgt dat het warmte-effect bij de omzetting C2H3Cl → C2H2 + HCl

voor één eenheid  = +8⋅10−20 J bedraagt, dus voor de omzetting van één molecuul (C2H3Cl)3000 is nodig: +8 0⋅10−20 × 3000 = +2⋅10−16 J (1 significant cijfer).

1. 

**Toelichting**: Het eerste product verwacht je als de 'bovenste' keten (zie mechanisme 2 in de opgave) PVC voorstelt dat D i.p.v. H bevat. Het tweede product ontstaat, indien de 'onderste' keten D-houdend PVC voorstelt.

1. De structuurformules A en B (zie opgave) zou je ook via mechanisme 2 kunnen verkrijgen, namelijk door combinatie van twee PVC-ketens uitsluitend opgebouwd uit C2H3Cl (geeft A), respectievelijk twee PVC-ketens uitsluitend opgebouwd uit C2D3Cl (geeft B).

## Vinylchloride 1991-I(III)

1. X = C2H4Cl2

*Toelichting*: Uit stof X ontstaan in reactor 2 de producten C2H3Cl en HCl in de verhouding 1 : 1. De formule van X moet daarom de som van de formules van deze beide producten zijn (of een veelvoud hiervan).

1. 2 C2H4 + 4 HCl + O2 → 2 C2H4Cl2 + 2 H2O
2. CH3OH + HCl → CH3Cl + H2O

1,0 m3 CH3OH heeft (bij 293 K) een massa van 0,79⋅103 kg (zie Binastabel 11) ⇒ 1,0 liter (dm3) CH3OH heeft bij 293 K een massa van  = 0,79 kg = 7,9⋅102 g.

De molaire massa van CH3OH is 32,0 g mol−1 ⇒ 1,0 liter CH3OH =  = 25 mol.

De reactie verloopt in een molverhouding van 1 : 1 ⇒ er is ook 25 mol HCl nodig, dus 25 × 24 dm3 = 6,0⋅102 dm3 HCl (2 significante cijfers).

Opmerking: Indien alleen het eindantwoord wordt afgerond op 2 significante cijfers, vind je 5,9⋅102 dm3 HCl.

1. De vergelijking van de reactie in reactor 4 luidt: CH3Cl + 3 Cl2 → CCl4 + 3 HCl

Per mol CCl4 die uit CH3Cl gevormd wordt (zie schema 2 in opgave), komen 3 mol HCl vrij. Hiervan is slechts 1 mol HCl nodig in reactor 3 (zie onderdeel 9 ). Voor elke mol gevormd CCl4 zijn dus 2 mol HCl beschikbaar voor reactor 1 (in schema 1). Het nettogebruik van HCl in schema 1 bedraagt 1 mol HCl per mol C2H4 (van elke 2 mol HCl wordt 1 mol HCl teruggevormd). Met 2 mol HCl (uit schema 2) is dus 2 mol C2H4 om te zetten in 2 mol C2H3Cl ⇒ de gevraagde molverhouding van de producten C2H3Cl en CCl4 bedraagt 2 : 1.

## Vanadiumcel 1991-I(IV)

1. VO2+ + 2 H+ + 2 e− → V2+ + H2O

**Toelichting**: De ionsoort VO2+(waarin formeel V4+ en O2 voorkomen) kan in V2+ overgaan door opname van 2 e−*.* De lading en O links en rechts van de pijl kunnen kloppend gemaakt worden met H+ (zuur milieu) en H2O.

1. Bij de positieve elektrode wordt per mol gevormde VO2+ 1 mol e− afgestaan (zie halfreactie in opgave). Voor de vorming van 1 mol V2+ bij de negatieve elektrode zijn 2 mol e− nodig (zie onderdeel 11 ). Bij de +elektrode moet daarom tweemaal zo veel VO2+ reageren om de benodigde elektronen bij de −elektrode te kunnen leveren ⇒ de molverhouding van de producten VO2+ en V2+ bedraagt 2 : 1 .
2. Bij de elektrodereactie in ruimte A (zie opgave) wordt 0,5 mol e−opgenomen voor elke mol H+ die verdwijnt. Deze elektronen zijn, via de verbindingsdraad, afkomstig uit ruimte B. Voor een doorgaand proces moet de lading in beide ruimten gelijk blijven (het principe van de ‘gesloten stroomkring’) ⇒ er moet ook 0,5 mol negatieve lading van ruimte A naar ruimte B stromen (door de oplossing) of positieve lading van B naar A. Aangezien alleen H+-ionen het membraan kunnen passeren, zal de stroomdoorgang in de cel bestaan uit het transport van 0,5 mol H+-ionen van ruimte B naar ruimte A.

Opmerking: Denk niet dat de aanvoer van 0,5 mol H+-ionen nodig is om de concentratie hiervan aan beide zijden van het membraan gelijk te maken. Dit zou alleen (toevallig) het geval kunnen zijn, indien je met even zure oplossingen begint en indien beide elektroderuimten precies even groot zijn. Dit blijkt niet uit de gegevens in de opgave.

1. Met de gegevens in de opgave kun je de onderstaande Nernstvergelijkingen verkrijgen (zie BINAS-tabel 36d):

*V*A = +1,00 + 0,059 log $\frac{\left[VO\_{2}^{+}\right] × 1,0^{2}}{\left[VO^{2+}\right]}$ en *V*B = −0,26 + 0,059 log $\frac{\left[V^{3+}\right]}{\left[V^{2+}\right]}$

Stel dat de beginconcentraties van VO2+ en V3+ *c* mol L1 bedragen. Bij een omzetting van 25% zal dan gelden: [VO2+] = 0,75*c*, [VO2+] = 0,25*c*, [V2+] = 0,75*c* en [V3+] = 0,25*c* ⇒

*V*A = +1,00 + 0,059 log = +1,00 + 0,059 log 3 = +1,03 V.

*V*B = −0,26 + 0,059 log $\frac{0,25c }{0,75c}$ = −0,26 + 0,059 log 0,33 = −0,29 V ⇒
*V*= *V*A − *V*B = +1,03 −(−0,29) = +1,32 V.

## Pentylalkanoaat 1991-I(V)

1. Indien een even groot aantal van beide esters is gehydrolyseerd, is daarbij evenveel mol alcohol en zuur ontstaan. Ethaanzuur (dat in experiment 1 ontstaat) is een zwakker zuur dan methaanzuur
(*K*z = 1,7⋅10−5 respectievelijk *K*z = 1,6⋅10−4, zie Binastabel 49) en geeft daarom minder H+(aq)- of H3O+-ionen (in de waterige laag).

[H+(aq)] zal in experiment 1 dus lager zijn dan [H+(aq)] in experiment 2.

1. De hydrolyse van een ester in zuur milieu is een evenwichtsreactie. Het evenwicht wordt hier blijkbaar bereikt, zodra ongeveer 0,25 mol 1-pentanol is gevormd, dus zodra ongeveer 0,25 mol ester is omgezet.
2. Bij temperatuurverhoging verschuift een evenwicht naar de kant waarbij warmte wordt opgenomen ('endotherme kant'). De hydrolyse van de ester is exotherm (gegeven) ⇒ de estervorming is endotherm. Daarom kun je bij een hogere temperatuur dan 70 °C meer ester verwachten en dus minder dan 0,25 mol pentaan-1-ol.

Opmerking: De 'endotherme kant' van een evenwicht is tevens de kant waar de entropie het grootst is. Het is echter niet eenvoudig in te zien, dat dit hier de kant van de ester (+ H2O) is.

1. Lijn d geeft het vermoedelijke verloop aan, want hij heeft dezelfde beginhelling als lijn a (beide reacties zijn dan ongekatalyseerd), maar blijft daarna lager dan lijn a (de ongekatalyseerde reactie verloopt langzamer dan de gekatalyseerde). De lichte bolling in de lijn laat zien, dat de reactiesnelheid afneemt met afnemende concentratie van de ester.

**Toelichting**: De lijnen b en c vallen af, omdat hierbij de snelheid in het begin al groter is dan bij de gekatalyseerde reactie. Lijn f begint te langzaam en laat een steeds snellere reactie zien, terwijl de concentratie van de ester juist afneemt. Lijn e vertoont een niet verklaarbare vertraging en versnelling halverwege de evenwichtsinstelling.

## Salicylzuur 1991-I(VI)

1. Het evenwicht van salicylzuur in water kan worden voorgesteld door:
HZ + H2O ⇌ H3O+ + Z−

De evenwichtsvoorwaarde luidt daarbij: *K*z = $\frac{\left[H\_{3}O^{+}\right]\left[Z^{-}\right]}{HZ}$

Gegeven is dat pH = 2,18 ⇒ log[H3O+] = −2,18 ⇒ [H3O+] = 6,6⋅103 mol L1.

Verder geldt: [H3O+] = [Z] en [HZ] = 0,050 − [Z], zodat:

Kz = $\frac{\left(6,6∙10^{-3}\right)^{2}}{0,050-0,007}=\frac{4,4∙10^{-5}}{0,043}$ = 1,0⋅103 (2 significante cijfers).

1. Het 4-hydroxybenzeencarbonzuur kan geen inwendige H-bruggen vormen, maar wel meer H-bruggen tussen de verschillende moleculen. De onderlinge aantrekkende krachten zullen hierdoor groter zijn ⇒ 4-hydroxybenzeencarbonzuur zal het hoogste smeltpunt hebben.
2. 

Opmerking: Je kunt de gevraagde grensstructuur vinden door in de gegeven grensstructuur
elektronenparen te verschuiven:



1. Het C(6)-atoom is gelijkwaardig aan het C(2)-atoom ⇒ indien CO2 op C(6) reageert, zal ook
2-hydroxybenzeencarbonzuur gevormd worden. Als andere factoren geen rol spelen, zou je dus tweemaal zoveel van 2-hydroxybenzeencarbonzuur (salicylzuur) als van 4-hydroxybenzeen-carbonzuur verwachten.
2. **2** C7H5O3− + 6 I2 + 10 OH− → **1** C12H4O2I4 + 8 I− + 2 CO32− + **8** H2O (**vet** is gegeven)

**Toelichting**: Bij het kloppend maken kan het makkelijkst worden begonnen met het aantal C-atomen of H-atomen, omdat de coëfficiënten 2 (voor CO32) en 10 (voor OH) dan snel kunnen worden gevonden. Vervolgens maak je de lading kloppend met de coëfficiënt 8 voor I− en volgt de 6 voor I2 uit de joodbalans. De zuurstofbalans is dan al kloppend en kan als controle dienen.

1. 1,39 mmol C12H4O2I4 ontstaat uit 2,78 mmol C7H5O3− (zie onderdeel 23  of tekst opgave).

Er zat dus 2,78 mmol acetylsalicylzuur in de pijnstiller of 2,78 mmol × 180 mg mmol−1 = 500 mg acetylsalicylzuur in een tablet van 606 mg ⇒

massapercentage is $\frac{500}{606}$ × 100% = 82,5% (3 significante cijfers).

Opmerking: Indien je aan het einde afrondt, vind je 82,6%.

1. Met alle aanwezige zuren: salicylzuur, ethaanzuur en acetylsalicylzuur.
2. Na de terugtitratie met zoutzuur heeft alle natronloog gereageerd, hetzij met één van de organische zuren (zie onderdeel 25 ), hetzij met het toegevoegde zoutzuur.

Aan NaOH toegevoegd: 25,0 mL × 0,0868 mmol mL−1 = 2,17 mmol (OH).

Aan HCl toegevoegd: 18,0 mL × 0,0729 mmol mL−1 = 1,31 mmol (H+).

Het verschil van 0,86 mmol OH heeft blijkbaar gereageerd met de zuren in het hydrolyse-mengsel. De opgeloste 0,613 mmol acetylsalicylzuur zou 0,613 mmol OH hebben gebruikt (dus minder dan 0,86 mmol). Het grotere gebruik van OH is ontstaan, doordat één zuur-molecuul bij de hydrolyse twee nieuwe zuurmoleculen geeft. Blijkbaar is er 0,86 − 0,613 = 0,25 mmol aan extra zuur ontstaan door hydrolyse van 0,25 mmol acetylsalicylzuur.

Hiervan is dus nog over: 0,613 − 0,25 = 0,36 mmol (2 significante cijfers).