

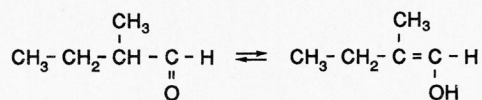
Als bij een vraag een verklaring, uitleg of berekening gevraagd wordt, worden aan het antwoord meestal geen punten toegekend als deze verklaring, uitleg of berekening ontbreekt.

Geef niet meer antwoorden (redenen, voorbeelden e.d.) dan er worden gevraagd. Als er bijvoorbeeld twee redenen worden gevraagd en je geeft meer dan twee redenen, worden alleen de eerste twee in de beoordeling meegeteld.

Dit examen bestaat uit 26 vragen.

Opgave 1

Als men 2-methylbutanal in water oplost, stelt zich het volgende evenwicht in:



De alcohol in dit evenwicht is een zogenoemd enol, dat wil zeggen een alcohol met $-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}=\text{C}-$ als karakteristieke groep.

Enolvorming kan optreden bij alkanalen met meer dan één C atoom per molecuul. Er zijn echter alkanalen met meer dan één C atoom per molecuul waarbij geen enolvorming optreedt.

- 1 ☐ Geef de structuurformule van een alkanal met meer dan één C atoom per molecuul waarbij geen enolvorming optreedt en leg uit waarom de enolvorming niet optreedt.

Er bestaan twee optisch actieve isomeren 2-methylbutanal. Als men linksdraaiend 2-methylbutanal in water oplost, ontstaat een oplossing waarvan de optische activiteit afneemt en uiteindelijk verdwijnt.

- 2 ☐ Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit hoe verklaard moet worden dat de optische activiteit van de oplossing verdwijnt.

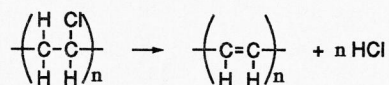
Bij het enoliseren van 2-methylbutanal zullen twee soorten enolmolekules ontstaan.

- 3 ☐ Leg uit of van het enol van 2-methylpropanal ook twee soorten molekulen zullen bestaan. Vergelijk in de uitleg de molekuulstructuren van de enolen van 2-methylbutanal en 2-methylpropanal.

Opgave 2

Een veel gebruikte kunststof is polychlooretheen. Deze kunststof, met de formule $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$, is meer bekend als PVC (polyvinylchloride).

Eén van de reacties die optreedt bij verhitting van PVC is als volgt weer te geven:

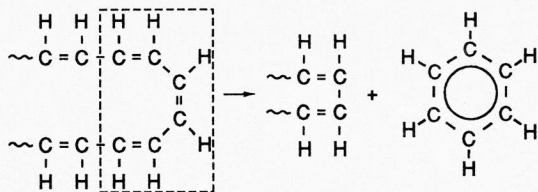


- 4 ☐ Bereken de enthalpieverandering (in joule) die optreedt als één molecuul $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ wordt omgezet in één molecuul $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ en molekulen HCl. Neem hierbij aan dat $n = 3000$.

Bij verdere verhitting kan uit $(C_2H_2)_n$ benzeen ontstaan.
 Voor het ontstaan van benzeen zijn twee mogelijke mechanismen opgesteld.

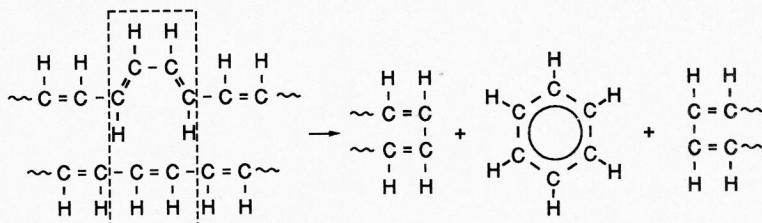
Mechanisme 1

Binnen een polymereemolekuul vindt cyclisatie plaats.

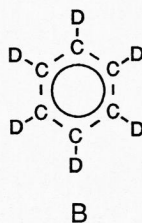
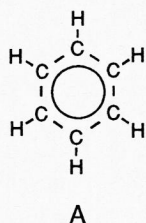


Mechanisme 2

Tussen twee aangrenzende polymereemolekulen vindt cyclisatie plaats; daarin zijn telkens één C_2H_2 eenheid van het ene polymereemolekuul en twee C_2H_2 eenheden van het andere polymereemolekuul betrokken.



Om deze mechanismen te toetsen werd een mengsel verhit van twee soorten PVC, namelijk PVC gemaakt uit C_2H_3Cl , en PVC gemaakt uit C_2D_3Cl . In deze formules stellen C, H en D respectievelijk de isotopen ^{12}C , 1H en 2H voor. Bij verhitting van het mengsel van de twee soorten PVC kwamen HCl en DCl vrij. Bij verdere verhitting ontstond benzeen, waarvan uitsluitend de soorten met de volgende structuurformules (A en B) werden aangetoond:



Op basis van dit proefresultaat moet mechanisme 2 worden verworpen.

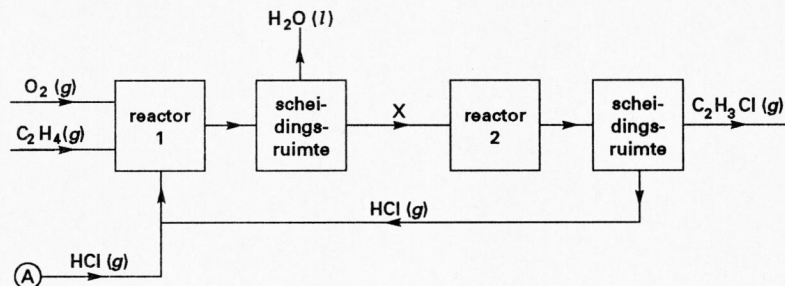
- 5 ☐ Geef de structuurformule(s) van de andere soort of soorten benzeen die men had moeten aantreffen als mechanisme 2 juist zou zijn geweest.
- 6 ☐ Leg uit of men de beide soorten benzeen met de structuurformules A en B ook had aangetroffen als mechanisme 2 juist zou zijn geweest.

Opgave 3

In de chemische industrie worden veel continue processen uitgevoerd waarin waterstofchloride betrokken is.

Een voorbeeld van zo'n proces is hierna schematisch weergegeven.

schema 1



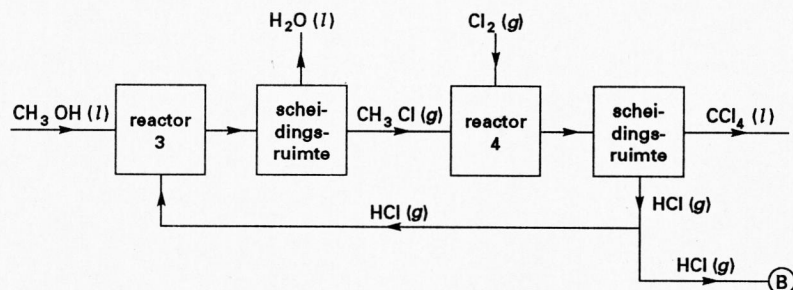
In reactor 2 vindt een omzetting plaats waarbij uitsluitend C_2H_3Cl en HCl ontstaan. Deze stoffen ontstaan in een molverhouding 1 : 1 uit een verbinding X.

Voor de reactie die optreedt in reactor 1 is meer HCl nodig dan er in reactor 2 wordt geproduceerd. Per mol C_2H_3Cl dat wordt geproduceerd, moet 1 mol HCl bij (A) toegevoerd worden.

- 7 ☐ Geef de molekuulformule van verbinding X.
- 8 ☐ Geef de vergelijking van de reactie die plaatsvindt in reactor 1.

In onderstaand schema is een ander voorbeeld weergegeven van een continu proces waarin waterstofchloride betrokken is.

schema 2



- 9 ☐ Bereken hoeveel dm^3 gasvormig HCl (293 K, $p = p_0$) minstens in reactor 3 ingeleid moet worden om 1,0 liter vloeibaar CH_3OH (293 K) volledig om te zetten in CH_3Cl . Het volume van 1,0 mol gas bij 293 K en $p = p_0$ is $24 dm^3$.

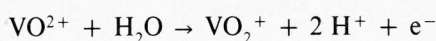
Bij het proces volgens schema 2 wordt meer HCl geproduceerd dan er wordt verbruikt. Dit overschot wordt bij (B) afgevoerd. Bij het proces volgens schema 1 moet HCl , via (A), worden toegevoerd. Het is daarom economisch aantrekkelijk om het proces volgens schema 1 en het proces volgens schema 2 in één fabriek te laten verlopen. Daarbij wordt alle HCl die bij (B) wordt afgevoerd, via (A) weer toegevoerd. De processen kunnen zodanig op elkaar worden afgestemd dat in deze fabriek doorlopend evenveel HCl wordt geproduceerd als er wordt verbruikt.

- 10 ☐ Leg uitgaande van de beide schema's uit wat de molverhouding $C_2H_3Cl : CCl_4$ is, waarin in dat geval deze reactieproducten geproduceerd worden. Neem hierbij aan dat alle omzettingen, bedoeld in de schema's 1 en 2, volledig zijn.

Opgave 4

Het element vanadium (symbool V) heeft vele valenties. Zo bestaan de ionsoorten V^{2+} en V^{3+} . Ook zijn verscheidene samengestelde ionsoorten bekend waarin vanadium voorkomt. Tot die ionsoorten behoren onder andere VO_2^+ en VO^{2+} .

Bij elektrolyse van een oplossing van VOSO_4 en H_2SO_4 met onaanastbare elektroden vindt aan de positieve elektrode de volgende reactie plaats:

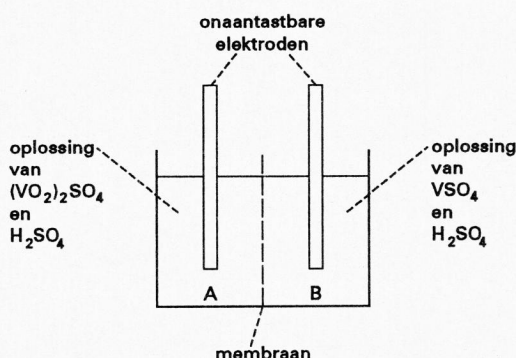


Aan de negatieve elektrode wordt VO_2^+ omgezet in V^{2+} .

- 11 ☐ Geef de vergelijking van de reactie die optreedt aan de negatieve elektrode.
 12 ☐ In welke molverhouding $\text{VO}_2^+ : \text{V}^{2+}$ ontstaan deze twee soorten deeltjes bij deze elektrolyse?

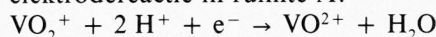
Oplossingen met de ionen VO_2^+ en V^{2+} worden toegepast in een zogenoemde vanadiumcel. Deze elektrochemische cel kan schematisch als volgt worden weergegeven:

figuur

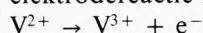


Als zo'n vanadiumcel stroom levert, treden aan de elektroden de volgende reacties op:

elektrodereactie in ruimte A:



elektrodereactie in ruimte B:



Om stroomlevering mogelijk te maken zullen ionen het membraan moeten kunnen passeren. Het membraan is zo geconstrueerd dat van alle ionen alleen H^+ ionen door het membraan kunnen gaan.

Tijdens stroomlevering van de cel gaan H^+ ionen van ruimte B naar ruimte A.

Men laat de cel enige tijd stroom leveren. Gedurende die tijd blijkt 1 mmol H^+ , volgens de elektrodereactie in ruimte A, gereageerd te hebben.

- 13 ☐ Leg uit dat gedurende die tijd 0,5 mmol H^+ , via het membraan, van ruimte B naar ruimte A moet zijn gegaan.

Als gevolg van de stroomlevering veranderen de potentialen van de elektroden in de ruimten A en B. De potentiaal V_A van de elektrode in ruimte A, gemeten ten opzichte van de standaardwaterstofelektrode, hangt bij 298 K als volgt af van de concentraties in ruimte A:

$$V_A = V_A^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}_2^+]}$$

V_A° is gelijk aan +1,00 volt.

De potentiaal V_B van de elektrode in ruimte B, gemeten ten opzichte van de standaardwaterstofelektrode, hangt af van de concentratie van V^{2+} en V^{3+} in ruimte B;

V_B° is gelijk aan -0,26 volt.

Men heeft een nog ongebruikte vanadiumcel waarvan de vloeistofvolumes in de ruimten A en B even groot zijn. De concentraties van VO_2^+ en V^{2+} zijn aan elkaar gelijk. Men mag aannemen dat in de ongebruikte cel nog geen VO_2^+ en V^{3+} aanwezig zijn. Men laat deze cel enige tijd stroom leveren. Als men de stroomlevering heeft gestopt, blijkt dat 25% van het VO_2^+ is omgezet en dat $[\text{H}^+]$ in ruimte A $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ is.

- 14 ☐ Bereken de bronspanning van de cel op dat moment.

Opgave 5

Bij de hydrolyse van een pentylalkanoaat, zoals bijvoorbeeld $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$, ontstaan 1-pentanol en een alkaanzuur.

De hydrolyse van een dergelijke ester is een autokatalytische reactie. Een autokatalytische reactie is een reactie waarbij (minstens) één van de ontstane produkten de reactie versnelt. Men veronderstelt dat bij de hydrolyse van een ester de ontstane H^+ ionen de reactie versnellen.

Men doet experimenten met twee verschillende esters.

Experiment 1

Men voegt 1,0 mol pentylethanoaat van 70°C en 1,0 mol water van 70°C samen.

Experiment 2

Men voegt 1,0 mol pentylmethanoaat van 70°C en 1,0 mol water van 70°C samen.

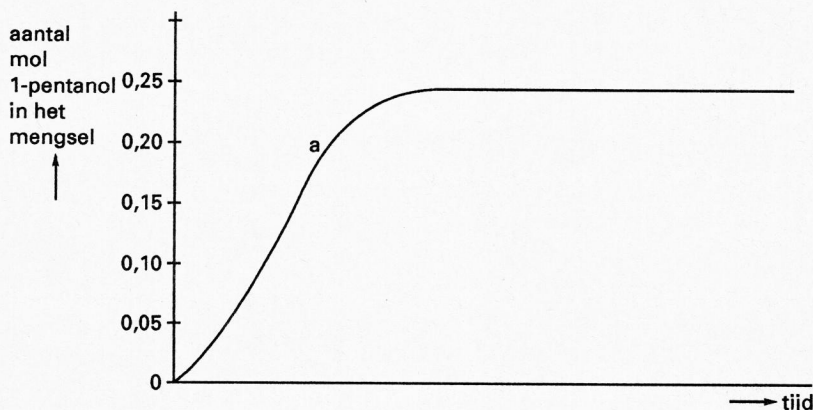
Bij beide experimenten wordt voortdurend goed geroerd terwijl de temperatuur van de mengsels op 70°C wordt gehouden. In beide experimenten treedt hydrolyse van de esters op. De mate waarin bij de experimenten autokatalyse optreedt, hangt af van de concentratie van de H^+ ionen.

Men meet de concentraties van de H^+ ionen als in beide experimenten een gelijk aantal mol van de esters is gehydrolyseerd.

- 15 ☐ Leg uit of $[\text{H}^+]$ in experiment 1 in dat geval groter zal zijn dan, of kleiner zal zijn dan, of even groot zal zijn als $[\text{H}^+]$ in experiment 2.

De hydrolyse van pentylethanoaat is een exotherme reactie. In diagram 1 is (met lijn a) weergegeven hoe in experiment 1 in de loop van de tijd het aantal mol 1-pentanol in het mengsel verandert.

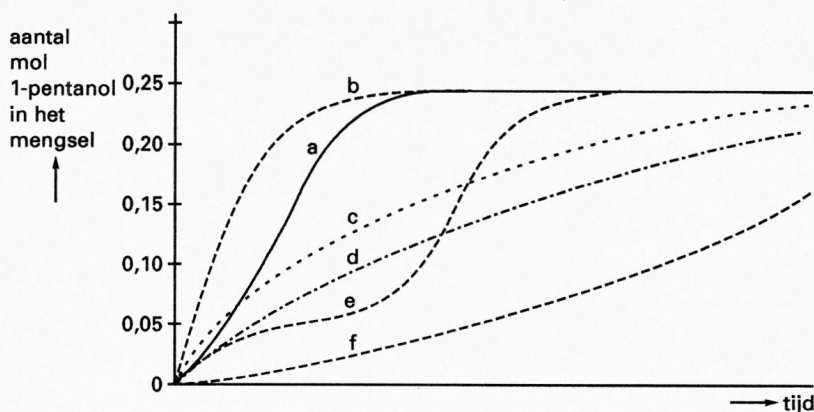
diagram 1



- 16 ☐ Geef aan hoe het komt dat het aantal mol 1-pentanol in het ontstane mengsel na verloop van tijd niet meer toeneemt.
- 17 ☐ Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit of bij hydrolyse bij een hogere temperatuur dan 70°C (bij verder gelijkblijvende omstandigheden) uiteindelijk ook 0,25 mol 1-pentanol of meer dan 0,25 mol of minder dan 0,25 mol 1-pentanol zal ontstaan.

Als de hydrolyse van pentylethanoaat niet autokatalytisch zou zijn, zou de lijn in het diagram anders lopen. Eén van de lijnen b, c, d, e of f in diagram 2 geeft het vermoedelijke verloop aan als de reactie, uitgevoerd bij 70°C onder dezelfde omstandigheden, niet door de ontstane H^+ ionen zou worden gekatalyseerd.

diagram 2



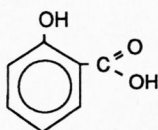
- 18 ☐ Leg uit welke van de lijnen b, c, d, e of f het vermoedelijke verloop aangeeft als de reactie niet autokatalytisch zou zijn.

Opgave 6

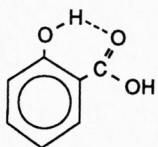
Salicylzuur is een zwak zuur. Het is een éénwaardig zuur, dat wil zeggen dat per molecuul één H^+ ion kan worden afgestaan. Een 0,050 M oplossing van salicylzuur, van 298 K, blijkt $pH = 2,18$ te hebben.

- 19 ☐ Bereken de waarde van K_z van salicylzuur bij 298 K.

Salicylzuur heeft de volgende structuurformule:



Op grond van de aanwezigheid van zowel een $-COOH$ groep als een $-OH$ groep aan de benzeenring zou men mogen verwachten dat salicylzuur een tweewaardig zuur is. Dat salicylzuur toch een éénwaardig zuur is, verklaart men door aan te nemen dat zich binnen het molecuul een "inwendige" waterstofbrug heeft gevormd:

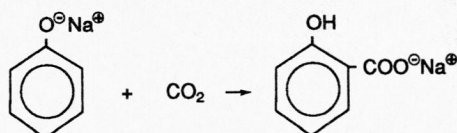


Ten gevolge hiervan zit één van beide waterstofdeeltjes als het ware ingeklemd tussen twee zuurstofatomen en kan niet als H^+ worden afgesplitst.

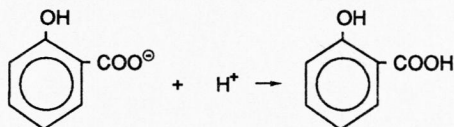
De stof 4-hydroxybenzeencarbonzuur, een isomeer van salicylzuur, is wel een tweewaardig zuur. Ter verklaring van dit verschil met salicylzuur neemt men aan dat in molekulen 4-hydroxybenzeencarbonzuur geen inwendige waterstofbruggen gevormd kunnen worden omdat de $-OH$ groep te ver verwijderd is van de $-COOH$ groep. Hiermee hangt samen dat het smeltpunt van salicylzuur aanzienlijk verschilt van dat van 4-hydroxybenzeencarbonzuur.

- 20 ☐ Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit welke van beide stoffen het hoogste smeltpunt zal hebben.

Salicylzuur kan als volgt worden bereid. Eerst laat men het zout natriumfenolaat reageren met koolstofdioxide; hierbij wordt natriumsalicylaat gevormd:

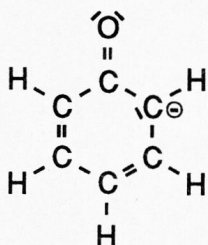


Door vervolgens het natriumsalicylaat in oplossing met een sterk zuur te laten reageren wordt salicylzuur verkregen:



Bij deze bereiding wordt, naast salicylzuur, ook 4-hydroxybenzeencarbonzuur gevormd. Er ontstaat geen 3-hydroxybenzeencarbonzuur. Dit verklaart men door aan te nemen dat sommige C atomen in het fenolaation enigszins negatief geladen zijn. Het enigszins positief geladen C atoom van het CO_2 molecuul hecht zich aan één van die negatief geladen C atomen.

Dat sommige C atomen van het fenolaation enigszins negatief geladen zijn, is gebaseerd op mesomerie. Eén van de grensstructuren die men van het fenolaation kan tekenen is de volgende:



Uit het feit dat ook 4-hydroxybenzeencarbonzuur gevormd wordt, kan men afleiden dat ook C atoom 4 enigszins negatief geladen is.

- 21 ☐ Geef de grensstructuur van het fenolaation waarmee het ontstaan van 4-hydroxybenzeencarbonzuur verklaard kan worden.

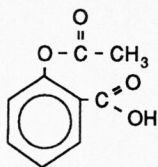
Als men aanneemt dat de ladingen van alle negatief geladen C atomen in een fenolaation even groot zijn en dat geen andere factoren dan deze ladingen een rol spelen, kan men een uitspraak doen over de hoeveelheid gevormd salicylzuur ten opzichte van de hoeveelheid gevormd 4-hydroxybenzeencarbonzuur bij deze bereidingswijze.

- 22 ☐ Leg uit of de hoeveelheid gevormd salicylzuur groter zal zijn dan, of kleiner zal zijn dan, of even groot zal zijn als de hoeveelheid gevormd 4-hydroxybenzeencarbonzuur.

Laat men een oplossing van natriumsalicylaat reageren met natronloog en een joodoplossing dan ontstaat een neerslag van de stof tetrajoodfenyleenchinon, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{I}_4$. Bij deze reactie ontstaan uit twee salicylaationen ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$) onder andere één molecuul tetrajoodfenyleenchinon en acht molekulen water; daarnaast ontstaan jodide-ionen en carbonaationen.

- 23 ☐ Geef de vergelijking van deze reactie.

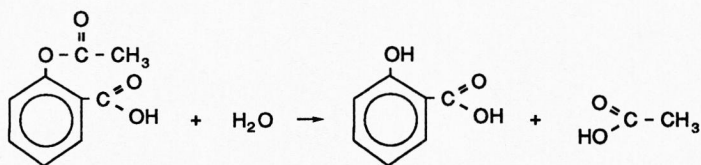
Als werkzaam bestanddeel in pijnstillers wordt vaak de ester acetylsalicylzuur gebruikt:



Door verzeping kan acetylsalicylzuur volledig worden omgezet in salicylaat en acetaat. Daardoor is het mogelijk om gehaltes aan acetylsalicylzuur in pijnstillers te bepalen met behulp van de reactie van salicylaat in basisch milieu met jood. Uit de hoeveelheid van het gevormde, slecht oplosbare, tetrajoodfenyleenchinon kan men dit gehalte berekenen. Zo'n bepaling heeft men uitgevoerd met een tablet van 606 mg. Daarbij heeft men het acetylsalicylzuur uit de tablet volledig omgezet in salicylaat en acetaat. Het gevormde salicylaat heeft men daarna volledig omgezet in tetrajoodfenyleenchinon. Hiervan bleek 1,39 mmol gevormd te zijn.

- 24 □ Bereken het massapercentage acetylsalicylzuur in de onderzochte pijnstiller.

In oplossing hydrolyseert acetylsalicylzuur langzaam als volgt:



Men heeft een oplossing onderzocht die enige tijd tevoren gemaakt was door 0,613 mmol acetylsalicylzuur op te lossen. Op het moment dat het onderzoek plaatsvond was niet alle acetylsalicylzuur gehydrolyseerd. Om het overgebleven aantal mmol acetylsalicylzuur te bepalen heeft men aan de oplossing eerst 25,0 ml 0,0868 M natronloog toegevoegd en direct daarna de overmaat loog teruggetitreerd met 0,0729 M zoutzuur. Hiervan was 18,0 ml nodig.

Tijdens het toevoegen van de natronloog en tijdens de terugtitratie verandert de mate waarin de hydrolyse van acetylsalicylzuur al had plaatsgehad, niet merkbaar, omdat de snelheid van de hydrolyse zeer klein is. Tijdens het toevoegen van de natronloog en tijdens de terugtitratie treedt geen verzeping van het acetylsalicylzuur op.

- 25 □ Noem de verbinding of verbindingen waarmee OH^- tijdens het toevoegen van de natronloog reageert.
- 26 □ Bereken hoeveel mmol acetylsalicylzuur nog over was toen men de oplossing ging onderzoeken.

Einde