

Voor dit examen zijn maximaal 69 punten te behalen; het examen bestaat uit 27 vragen. Voor elk vraagnummer is aangegeven hoeveel punten met een goed antwoord behaald kunnen worden.

Als bij een vraag een verklaring, uitleg, berekening of afleiding gevraagd wordt, worden aan het antwoord meestal geen punten toegekend als deze verklaring, uitleg, berekening of afleiding 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, dan worden alleen de eerste twee in de beoordeling meegeteld.

Nitrosylchloride

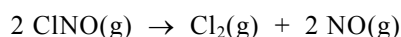
Wanneer geconcentreerd salpeterzuur met geconcentreerd zoutzuur reageert, ontstaat onder bepaalde omstandigheden nitrosylchloride, ClNO. Behalve nitrosylchloride ontstaan bij deze reactie water en chloor.

- 3p **1** Geef de vergelijking van deze reactie. Gebruik hierin voor de sterke zuren de molecuulformules.

In een nitrosylchloridemolecuul is het stikstofatoom gebonden aan het chlooratoom en aan het zuurstofatoom. Een nitrosylchloridemolecuul is niet cyclisch.

- 2p **2** Geef de elektronenformule van nitrosylchloride.

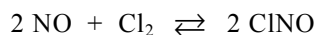
Onder invloed van licht ontleedt nitrosylchloride in chloor en stikstofmonoxide:



De enthalpieverandering (reactiewarmte) van deze reactie is $+0,38 \cdot 10^5$ J per mol nitrosylchloride (298 K, $p = p_0$).

- 3p **3** Bereken de vormingsenthalpie (vormingswarmte) van nitrosylchloride in J per mol nitrosylchloride (298 K, $p = p_0$).

Nitrosylchloride kan ook ontstaan in een reactie van stikstofmonoxide met chloor. Het volgende evenwicht stelt zich in:



Men heeft 0,200 mol NO en 0,100 mol Cl₂ samengevoegd in een afgesloten ruimte van 1,0 dm³. Toen het evenwicht zich had ingesteld, bleek 85% van het Cl₂ te zijn omgezet. De temperatuur was 500 K. Bij deze temperatuur zijn alle bij het evenwicht betrokken stoffen gasvormig.

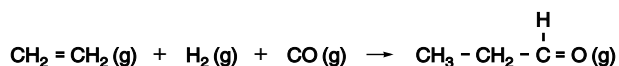
- 5p **4** Bereken de waarde van de evenwichtsconstante van het evenwicht $2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ClNO}$ bij 500 K.

Men herhaalt het bovenbeschreven experiment bij 750 K.

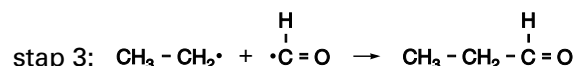
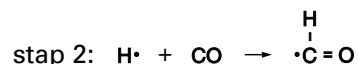
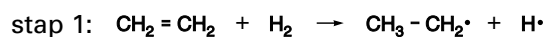
- 2p **5** Leg uit of dan in de evenwichtstoestand ook 85% van het Cl₂ zal zijn omgezet of dat er meer of minder dan 85% van het Cl₂ is omgezet.

Alkanalen

Propanal kan op verschillende manieren worden bereid. Bij één van die manieren gaat men uit van etheen, waterstof en koolstofmonooxide die in een reactor samengebracht worden:



Onder de reactiesnelheid bij deze omzetting verstaat men het aantal mol propanal dat per seconde per dm^3 reactorruimte wordt gevormd. Deze reactiesnelheid hangt af van de concentraties van etheen en waterstof in de reactorruimte, maar niet van de concentratie van koolstofmonooxide in de reactorruimte. Mede op grond hiervan veronderstelt men dat de bovengenoemde reactie via de volgende drie achtereenvolgende stappen verloopt:



Eén van deze drie stappen is voor de vorming van propanal de snelheidsbepalende stap.

- 2p **6** Leg aan de hand van een gegeven over de reactiesnelheid uit of stap 2 de snelheidsbepalende stap voor deze vorming van propanal kan zijn.

Behalve propanal wordt in het reactiemengsel nog een ander alkanal aangetroffen. In deze opgave wordt dit andere alkanal verder aangegeven als X. Het ontstaan van X kan worden verklaard met behulp van het bovenbeschreven reactiemechanisme.

- 1p **7** Geef de structuurformule van X.

Als men butanal wil bereiden, gaat men uit van een mengsel van propeen, waterstof en koolstofmonooxide. Men veronderstelt dat deze omzetting volgens eenzelfde reactiemechanisme verloopt als het geval is bij de bereiding van propanal. Bij de bereiding van butanal ontstaat, behalve butanal en het eerder genoemde alkanal X, nog een alkanal Y. Dit alkanal Y kan niet ontstaan bij de bovengenoemde bereiding van propanal.

- 2p **8** Geef de structuurformule van het alkanal Y.

- 2p **9** Leg aan de hand van het reactiemechanisme uit hoe het ontstaan van Y in het reactiemengsel moet worden verklaard.

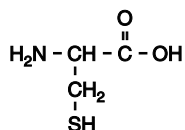
In het reactiemengsel dat ontstaat bij de bereiding van butanal wordt ook een kleine hoeveelheid polypropeen aangetroffen. Men veronderstelt dat de vorming van een polypropeenmolecuul in het reactiemengsel begint met een initiatiereactie. Zo'n initiatiereactie wordt gevolgd door een aantal opeenvolgende propagatiereacties. Deze initiatiereactie treedt op *na* het verlopen van de eerste stap van het reactiemechanisme voor de omzetting van propeen met waterstof en koolstofmonooxide tot butanal. De eerste stap van het reactiemechanisme voor deze bereiding van butanal is vergelijkbaar met stap 1 uit het hierboven weergegeven reactiemechanisme voor de bereiding van propanal.

- 2p **10** Geef een gedeelte uit het midden van een molecuul polypropeen in structuurformule weer. Dit gedeelte dient te zijn opgebouwd uit drie monomeereenheden.

- 2p **11** Geef van de reactie die in het reactiemengsel leidt tot de vorming van een polypropeenmolecuul een mogelijke initiatiereactie en de eerste propagatiereactie in vergelijkingen met structuurformules weer.

Haarkleuring

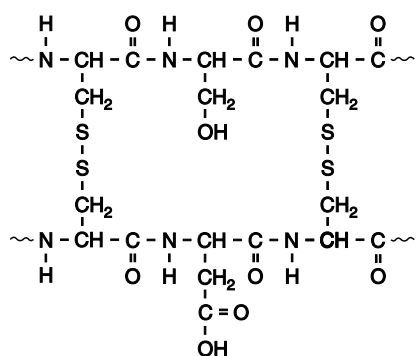
De buitenkant van een haar, de zogenoemde haarschacht, bestaat hoofdzakelijk uit keratine. Keratine is een eiwit met een hoog gehalte aan cysteïne-eenheden. Het aminozuur cysteïne heeft de volgende structuurformule:



Aminozuren worden vaak weergegeven met een drieletter-symbool. Het drieletter-symbool voor cysteïne is Cys.

De SH groepen van cysteïne-eenheden in polypeptideketens kunnen zogenoemde zwavelbruggen vormen. Omdat in een keratinemolecuul veel cysteïne-eenheden voorkomen, worden er ook veel zwavelbruggen gevormd. Hieraan ontleent keratine zijn sterkte. In figuur 1 is een kenmerkend gedeelte van een keratinemolecuul met twee van deze zwavelbruggen weergegeven.

figuur 1



In dit gedeelte zijn, behalve cysteïne-eenheden, ook eenheden opgenomen van twee andere aminozuren. Het hierboven weergegeven fragment kan ook met behulp van drieletter-symbolen schematisch worden weergegeven.

- 2p **12** Geef de structuurformules van die twee andere aminozuren.
- 2p **13** Geef de schematische weergave van dit fragment met behulp van drieletter-symbolen. Geef hierin de zwavelbruggen met $-\text{S}-\text{S}-$ weer.

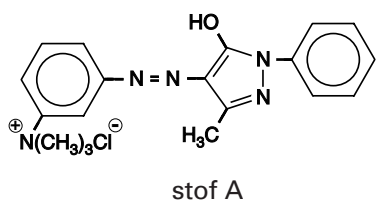
De vorming van een zwavelbrug uit de SH groepen van twee cysteïne-eenheden is een redoxreactie. De vergelijking van de halfreactie voor de vorming van een zwavelbrug is hieronder schematisch en onvolledig weergegeven.



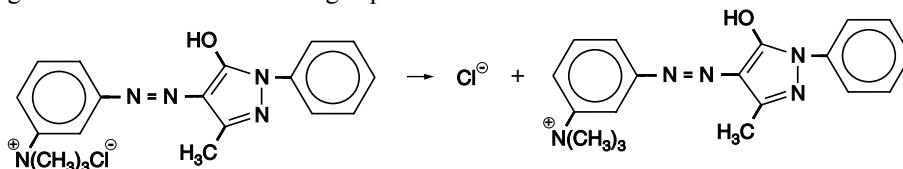
- 3p **14** Geef de volledige vergelijking van de halfreactie voor de vorming van een zwavelbrug uit de SH groepen van twee cysteïne-eenheden. Gebruik de hierboven gegeven schematische weergave.
- 1p **15** Leg uit of voor de vorming van de zwavelbruggen de SH groepen met een oxidator of met een reductor moeten reageren.

Om haar te kleuren zijn verschillende middelen in de handel. Bij gebruik van sommige middelen verdwijnt al na enkele wasbeurten de kleurstof uit het haar. De oorzaak daarvan is dat de stof die voor de kleur zorgt zich aan de buitenkant van de haarschacht hecht en dat die hechting niet stevig is.

De structuurformule van zo'n kleurstof, stof A, is hieronder weergegeven.



Bij het kleuren van haar met behulp van stof A wordt een oplossing van stof A in water gebruikt. Stof A lost als volgt op in water:



Bij het kleuren van haar met een oplossing van stof A komen bindingen tot stand tussen deeltjes uit de oplossing van stof A en keratinemoleculen van de haarschacht. Daarvoor is het nodig dat een groot deel van de COOH groepen in de keratinemoleculen is omgezet tot COO⁻ groepen. Het percentage van de COOH groepen dat is omgezet tot COO⁻ groepen is afhankelijk van de pH: hoe hoger de pH hoe meer COO⁻ groepen worden gevormd. De pH van de oplossing die wordt gebruikt om haar te kleuren, hoeft echter niet hoog te zijn, want zelfs bij pH = 6,50 is een zeer groot deel van de COOH groepen in de keratinemoleculen omgezet tot COO⁻ groepen.

- 4p **16** □ Bereken hoeveel procent van de COOH groepen in de keratinemoleculen is omgezet tot COO⁻ groepen bij pH = 6,50. Bij deze berekening mogen de COOH groepen en de COO⁻ groepen als opgelost worden beschouwd. Ga uit van een K_z waarde van de COOH groepen in keratinemoleculen van $2,0 \cdot 10^{-5}$.

Uit het feit dat de kleuring van het haar met stof A moet plaatsvinden bij een pH waarbij een groot deel van de COOH groepen in de keratinemoleculen is omgezet tot COO⁻ groepen, kan worden afgeleid hoe de bindingen tot stand komen tussen de deeltjes uit de oplossing van stof A en de keratinemoleculen.

- 2p **17** □ Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit hoe de bindingen tot stand komen tussen de deeltjes uit de oplossing van stof A en de keratinemoleculen wanneer haar met stof A wordt gekleurd.

Scheerkoppen

Sommige soorten roestvast staal bestaan uit een mengsel van ijzer en chroom.

Men wil van een soort roestvast staal dat uitsluitend uit ijzer en chroom bestaat het massapercentage ijzer bepalen. Daartoe wordt een afgewogen hoeveelheid van dat staal in een zwavelzuuroplossing gebracht; het opgeloste zwavelzuur is in overmaat aanwezig. Er treedt een reactie op waarbij het staal volledig in Fe^{2+} en Cr^{3+} wordt omgezet. De ontstane oplossing is lichtgroen van kleur. De hoeveelheid Fe^{2+} in de oplossing wordt vervolgens bepaald door een titratie met een oplossing van kaliumpermanganaat; bij het bereiken van het eindpunt van deze titratie treedt een duidelijke kleurverandering op.

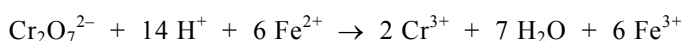
- 1p **18** Leg aan de hand van de samenstelling van de oplossing uit hoe het komt dat de kleur van de oplossing vlak voor het eindpunt anders is dan na het eindpunt.
- 2p **19** Geef voor deze titratie aan welke kleurverandering optreedt bij het bereiken van het eindpunt.

Het slijpen van voorwerpen van roestvast staal levert niet altijd de gewenste gladheid. Met behulp van elektrolyse kan een gladder oppervlak worden verkregen. Dit 'elektrolytisch etsen' van roestvast stalen voorwerpen wordt bijvoorbeeld toegepast bij het bewerken van scheerkoppen van scheerapparaten. Daartoe wordt de roestvast stalen scheerkop opgenomen als positieve elektrode in een elektrolyse-opstelling. Het gebruikte roestvaste staal bevat ijzer en chroom in de molverhouding 4,0 : 1,0. Tijdens de elektrolyse worden ijzer en chroom weggeëtsd. Dit gebeurt in de molverhouding ijzer : chroom = 4,0 : 1,0. Bij deze elektrolyse staat elk ijzeratoom 3 elektronen af en elk chroomatoom 6 elektronen. Bij de uitvoering van dit proces wordt gedurende 30 seconden een gelijkstroom met een (constante) stroomsterkte van 6,0 A door de scheerkop geleid (1 ampère = 1 coulomb per seconde).

- 6p **20** Bereken hoeveel mg metaal (ijzer + chroom) in totaal van de scheerkop door deze elektrolyse wordt weggeëtsd. Ga er bij de berekening van uit dat de stroom door de scheerkop volledig wordt gebruikt voor de genoemde omzettingen. Gebruik verder onder andere gegevens uit Binas-tabel 7.

Bij het elektrolytisch etsen van het staal met de genoemde molverhouding ontstaat een oplossing die onder andere Fe^{3+} ionen en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionen bevat. Aangenomen mag worden dat deze ionen niet aan de negatieve elektrode reageren.

De verkregen oplossing mag niet worden geloosd. Bij een methode om deze oplossing te zuiveren, wordt eerst een oplossing van een ijzer(II)zout toegevoegd. Door het ijzer(II)zout in overmaat toe te voegen, wordt al het $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ omgezet:

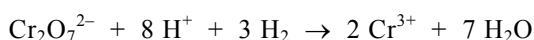


Vervolgens wordt aan de ontstane oplossing zoveel natronloog toegevoegd dat alle Fe^{2+} , Fe^{3+} en Cr^{3+} neerslaan; hierbij ontstaan de vaste stoffen $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en $\text{Cr}(\text{OH})_3$. De stoffen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ontstaan in een andere molverhouding dan 4,0 : 1,0.

- 3p **21** Leid de molverhouding $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ af waarin deze stoffen ontstaan.

Omdat $\text{Cr}(\text{OH})_3$ een milieubelastende stof is, mag het ontstane mengsel van hydroxiden niet als afval worden gestort. Daarom heeft men een ander zuiveringsproces ontwikkeld, waarbij alleen $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en $\text{Fe}(\text{OH})_3$, gescheiden van elkaar, ontstaan. Bij dit moderne zuiveringsproces maakt men gebruik van de reactie tussen $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en H_2 . Het waterstofgas wordt in overmaat ingeleid.

Deze reactie kan alleen in zuur milieu plaatsvinden:



Van een oplossing die op deze manier moet worden ontdaan van $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ blijkt $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1,62 \text{ mol L}^{-1}$ te zijn.

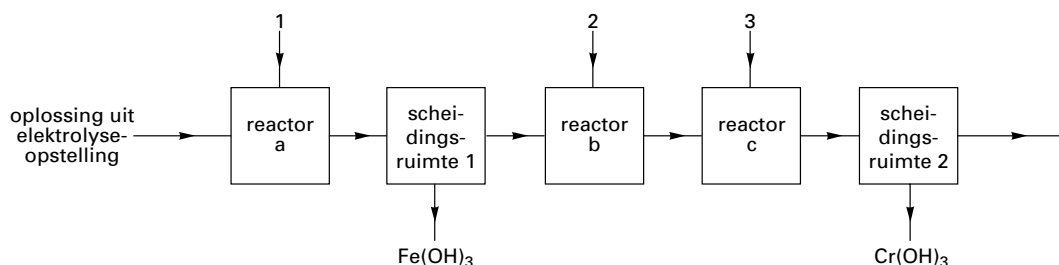
- 3p **22** □ Bereken hoeveel $\text{m}^3 \text{H}_2$ ($T = 298 \text{ K}$ en $p = p_0$) nodig is om 100 liter van deze oplossing te ontdoen van $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Bij het moderne zuiveringsproces van de oplossing (met onder andere Fe^{3+} en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) die na het etsen uit de elektrolyse-opstelling komt, past men, behalve de genoemde behandeling met H_2 , nog een aantal bewerkingen toe.

Door die bewerkingen in de juiste volgorde te laten plaatsvinden, kunnen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gescheiden van elkaar worden verkregen.

De bewerkingen kunnen in een continu proces worden uitgevoerd. Dit continue proces is hieronder in een nog onvolledig blokschema weergegeven:

blokschema



Bij de pijlen 1, 2 en 3 worden stoffen of oplossingen van stoffen ingeleid die meteen in de desbetreffende reactoren reageren.

- 4p **23** □ Geef de namen van de stoffen of oplossingen van stoffen die respectievelijk bij 1, 2 en 3 moeten worden ingeleid. Houd daarbij rekening met de mogelijkheid dat per pijl meer dan één stof moet worden ingeleid.

Noteer je antwoord als volgt:

bij 1: ...

bij 2: ...

bij 3: ...

Het $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dat scheidingsruimte 2 verlaat, wordt niet als afval gestort, maar weer omgezet tot chroom.

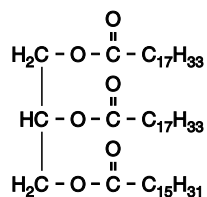
De omzetting van $\text{Cr}(\text{OH})_3$ tot chroom vindt plaats in een aantal stappen. Allereerst wordt $\text{Cr}(\text{OH})_3$ door verhitting omgezet tot Cr_2O_3 . Verdere ontleding van deze stof door verhitting blijkt in de praktijk niet mogelijk. Er zijn echter meerdere mogelijkheden om uit Cr_2O_3 chroom te maken.

- 2p **24** □ Noem een manier om uit Cr_2O_3 chroom te maken. Als bij de door jou gekozen manier één of meer extra stoffen nodig zijn, geef dan ook de naam (namen) van die stof(fen).

Let op: de laatste opgave van dit examen staat op de volgende pagina.

Olijfolie

Olijfolie is een mengsel van hoofdzakelijk glyceryltri-esters. Deze glyceryltri-esters zijn esters van glycerol (1,2,3-propaantriol) en vetzuren. In de moleculen van olijfolie zijn verzadigde en onverzadigde vetzuren veresterd. De structuurformule van een glyceryltri-ester die in olijfolie voorkomt, kan als volgt worden weergegeven:



Hierin zijn twee verschillende vetzuren veresterd.

- 2p **25** Leg mede aan de hand van de hierboven weergegeven structuurformule uit hoeveel C = C bindingen een molecuul van deze glyceryltri-ester bevat.

Door middel van een eenvoudig proefje kun je nagaan dat olijfolie onverzadigde verbindingen bevat.

- 2p **26** Geef de naam van een stof of oplossing die je aan olijfolie kunt toevoegen om aan te tonen dat olijfolie onverzadigde verbindingen bevat. Geef de waarneming bij toevoeging van deze stof of oplossing waaruit blijkt dat olijfolie onverzadigde verbindingen bevat.

Naarmate een olie langer wordt bewaard, gaan de kwaliteit en de smaak van de olie achteruit. Dit komt doordat esterbindingen in de glyceryltri-esters worden omgezet, waarbij onder andere vrije vetzuren worden gevormd.

De mate waarin de omzetting van glyceryltri-esters tot vetzuren heeft plaatsgevonden, wordt uitgedrukt in het zogenoemde zuurgetal. Het zuurgetal van een olie of vet is het aantal mg kaliumhydroxide dat nodig is om te reageren met de vrije vetzuren die voorkomen in 1,00 g olie of vet. Door middel van titratie met een oplossing van kaliumhydroxide kan het zuurgetal worden bepaald.

Voor zo'n bepaling was 5,05 g olijfolie afgewogen en opgelost met alcohol tot 100 mL oplossing. Uit deze oplossing werd 10,00 mL overgebracht in een erlenmeyer. Dit werd getitreerd met een 0,0101 M oplossing van kaliumhydroxide. Voor deze titratie was 9,20 mL van de oplossing van kaliumhydroxide nodig. Tijdens de titratie reageerden uitsluitend de vrije vetzuren met de oplossing van kaliumhydroxide.

- 4p **27** Bereken het zuurgetal van de onderzochte olijfolie.

Einde