

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 24 vragen.

Opgave 1

Het belangrijkste chroomerts is chromiet. De formule van chromiet kan als $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ worden aangegeven.

Om chromiet te kunnen gebruiken voor de bereiding van chroom moet het erts eerst zo bewerkt worden dat een in water oplosbare chroomverbinding ontstaat. Daartoe wordt een mengsel van chromiet en natriumcarbonaat (Na_2CO_3) verhit in aanwezigheid van lucht. Er treedt dan een redoxreactie op waarbij natriumchromaat (Na_2CrO_4), ijzer(III)oxide (Fe_2O_3) en koolstofdioxide (CO_2) ontstaan.

- 1 ☐ Geef de vergelijking van deze reactie.
- 2 ☐ Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit welke van de deeltjes uit chromiet (de chroomdeeltjes en/of de zuurstofdeeltjes en/of de ijzerdeeltjes) bij deze reactie als reductor werken.
- 3 ☐ Beschrijf de handelingen die men achtereenvolgens moet verrichten om uit het ontstane vaste mengsel van natriumchromaat en ijzer(III)oxide het natriumchromaat in vaste, vrijwel zuivere vorm te verkrijgen.

Door aan natriumchromaat een vrij geconcentreerde zwavelzuuroplossing toe te voegen, ontstaat een oplossing waarvan aangenomen mag worden dat daarin alle chromaat is omgezet in dichromaat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). De ontstane zure oplossing wordt chroomzuur genoemd.

Chroomzuur wordt gebruikt om metalen voorwerpen door elektrolyse te voorzien van een laagje chroom.

Het te verchromen voorwerp fungeert daarbij als negatieve elektrode.

De spanning die bij de elektrolyse wordt aangelegd, is zo groot dat het grootste deel van het $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ aan de *negatieve* elektrode rechtstreeks wordt omgezet in chroom. Dit rechtstreeks ontstane chroom vormt een mooie laag op het voorwerp.

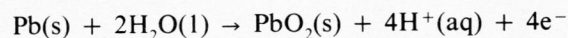
Een klein percentage van het $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ wordt aan de negatieve elektrode omgezet in Cr^{3+} . Indien het gevormde Cr^{3+} aan de negatieve elektrode verder omgezet wordt in Cr, blijkt de vorming van een mooie chroomlaag verstoord te kunnen worden.

Bij een proef waarbij een metalen voorwerp met behulp van chroomzuur werd verchromd, bleek op een bepaald tijdstip 95,0% van het $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dat aan de negatieve elektrode reageerde, rechtstreeks omgezet te zijn in chroom en 5,0% in Cr^{3+} .

- 4 ☐ Bereken welk percentage van de elektronenstroom die bij de negatieve elektrode door $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ werd opgenomen, werd benut om $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ rechtstreeks in Cr om te zetten.

Om zoveel mogelijk te verhinderen dat het gevormde Cr^{3+} ook wordt omgezet in Cr wordt als positieve elektrode geen elektrode van bijvoorbeeld platina maar een elektrode van lood gekozen.

Tijdens de elektrolyse treedt dan aan die elektrode de volgende reactie op:



Op de positieve elektrode ontstaat aldus een laag lood(IV)oxide. Tijdens de elektrolyse wordt geroerd.

Wordt de elektrolyse op de boven beschreven manier, met lood als positieve elektrode uitgevoerd, dan blijft $[\text{Cr}^{3+}]$ in de elektrolysecel klein.

- 5 ☐ Leg mede aan de hand van getalswaarden uit het tabellenboek uit hoe verklaard moet worden dat $[\text{Cr}^{3+}]$ in de elektrolysecel klein blijft als de elektrolyse op de boven beschreven manier wordt uitgevoerd.

Chroomzuur dat niet meer bruikbaar is voor verchromen, is nog erg zuur en bevat onder andere nog $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en Cr^{3+} . Het „afvalchroomzuur” moet daarom eerst een bewerking ondergaan alvorens de vloeistof geloosd mag worden.

Daartoe wordt aan afvalchroomzuur eerst een stof toegevoegd waardoor alle $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ wordt omgezet in Cr^{3+} . Vervolgens wordt geleidelijk zoveel base toegevoegd dat de pH van de vloeistof na afloop van alle reacties 7,5 is. Bij die pH is vrijwel alle Cr^{3+} neergeslagen als $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Na verwijdering van het neerslag kan de vloeistof geloosd worden.

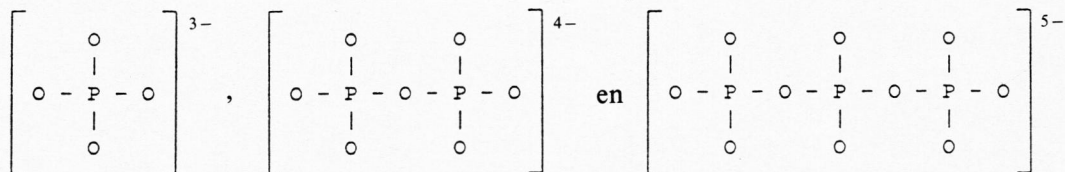
- 6 □ Laat met een berekening zien dat bij 298 K en $\text{pH} = 7,5$ de concentratie van Cr^{3+} in de vloeistof die geloosd wordt, zeer klein is.

Opgave 2

Het PO_4^{3-} ion is op te vatten als de eerste term van een reeks fosfaationen die alle voldoen aan dezelfde algemene formule.

Andere voorbeelden uit deze reeks van fosfaationen zijn het difosfaation ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) en het trifosfaation ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$).

De structuurformules van de genoemde drie ionen zijn:



In al deze ionen zijn de fosforatomen tetraëdrisch omringd.

- 7 □ Geef de algemene formule van een fosfaation met n fosforatomen.

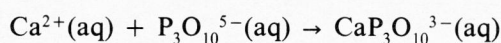
Ionen als PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ kunnen in een reactie één of meer protonen per ion opnemen. Als bijvoorbeeld trifosfaationen twee protonen per ion opnemen, mag men het ontstaan verwachten van isomere ionsoorten $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$. Daarbij mag worden aangenomen dat een proton aan alle zuurstofdeeltjes in $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ gebonden kan worden behalve aan de zuurstofatomen die gebonden zijn aan twee fosforatomen.

- 8 □ Geef de structuurformules van de isomere ionsoorten $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ die uit een trifosfaation kunnen ontstaan. Laat hierbij optische isomerie buiten beschouwing.

Natriumtrifosfaat wordt op grote schaal toegepast in wasmiddelen om de schadelijke effecten van hard water op het wasproces tegen te gaan. Het gehalte aan trifosfaat in wasmiddelen wordt door fabrikanten vaak opgegeven in de vorm van het massapercentage fosfor (P).

Hoeveel wasmiddel per wasbeurt moet worden toegevoegd, hangt meestal niet af van de mate van vuil zijn van het wasgoed, maar van de hardheid van het leidingwater. In deze opgave wordt ervan uitgegaan dat de hardheid van water uitsluitend wordt veroorzaakt door calciumionen. Hoe groter $[\text{Ca}^{2+}]$ in het water is, hoe meer wasmiddel gebruikt moet worden.

Trifosfaat reageert met Ca^{2+} als volgt:



De hardheid van water wordt uitgedrukt in Duitse hardheidsgraden, °D. Water met een hardheid van 1,0 °D bevat 7,1 mg Ca^{2+} per liter.

Op de verpakking van een bepaald wasmiddel staat te lezen dat voor een wasbeurt met 10 liter water met een hardheid van 10–16 °D, 49 gram wasmiddel gebruikt moet worden. Het wasmiddel bevat 4,5 massa % P (in de vorm van trifosfaat).

- 9 □ Laat met een berekening zien of alle Ca^{2+} gebonden kan worden, als 49 gram van het betreffende wasmiddel wordt toegevoegd aan 10 liter water met een hardheid van 16 °D.

Het fosforgehalte van wasmiddelen kan men colorimetrisch bepalen. Bij zo'n bepaling wordt het trifosfaat eerst met behulp van een zwavelzuuroplossing omgezet in opgelost H_3PO_4 . De pH van de ontstane oplossing is zo laag dat het H_3PO_4 daarin slechts weinig geïoniseerd is.

- 10 □ Geef de vergelijking van de reactie waarin trifosfaat met behulp van een zwavelzuuroplossing wordt omgezet in opgelost H_3PO_4 .
- 11 □ Bereken de molverhouding waarin H_2PO_4^- en H_3PO_4 in de ontstane oplossing voorkomen als de pH van die oplossing 1,00 is.

De ontstane oplossing wordt daarna met natronloog geneutraliseerd. In de neutrale oplossing komt het fosfaat voornamelijk voor als H_2PO_4^- en HPO_4^{2-} ; er is in de neutrale oplossing slechts zeer weinig H_3PO_4 en PO_4^{3-} aanwezig.

Bij de colorimetrische bepaling van het massapercentage fosfor in wasmiddelen maakt men gebruik van het feit dat orthofosfaat (dit is fosfaat in de vorm van H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} en PO_4^{3-}) met bepaalde reagentia kan reageren. Deze reagentia worden na elkaar in opgeloste vorm toegevoegd. Bij de dan optredende reacties wordt uiteindelijk een blauw reactieproduct gevormd, dat in oplossing blijft.

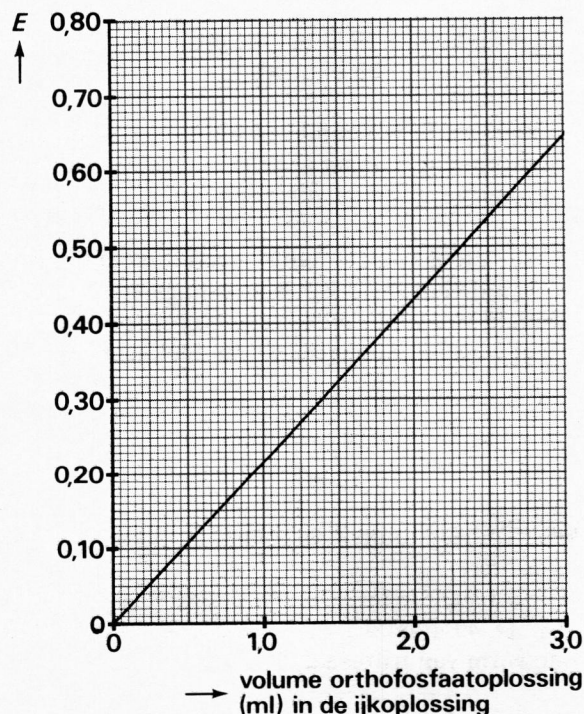
Om het fosforgehalte van een wasmiddel te kunnen bepalen, wordt eerst een serie ijkoplossingen gemaakt volgens onderstaand schema. Er is daarbij uitgegaan van een neutrale orthofosfaatoplossing met een gehalte van 6,5 mg P per liter.

ijkoplossing	volume ortho- fosfaatoplossing (ml)	volume water (ml)
a	0,0	10,0
b	1,0	9,0
c	2,0	8,0
d	3,0	7,0

Aan elk van de oplossingen a t/m d werd vervolgens in totaal 5,0 ml van de oplossingen met reagentia toegevoegd.

Van de dan ontstane oplossingen is de extinctie bij een golflengte van 640 nm gemeten. De gemeten extincties zijn verwerkt in het hierna volgende diagram.

diagram



Daarna is van 54 mg van het wasmiddel het trifosfaat omgezet in fosforzuur. De daarbij ontstane oplossing is met natronloog geneutraliseerd en vervolgens met gedestilleerd water aangevuld tot 250 ml in een maatkolf.

Uit deze maatkolf is 1,0 ml gepipetteerd. Aan deze 1,0 ml oplossing is vervolgens 9,0 ml water en in totaal 5,0 ml van de oplossingen met reagentia toegevoegd.

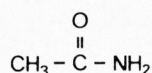
Van de dan ontstane blauwe oplossing werd bij een golflengte van 640 nm de extinctie gemeten; deze was 0,36.

Bij deze bepaling was de colorimeter zodanig ingesteld dat de extinctie van gedestilleerd water gelijk aan nul was. Bij alle beschreven extinctiemetingen werd dezelfde cuvet gebruikt.

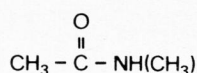
- 12 □ Bereken uit bovenstaande gegevens het massapercentage fosfor van het onderzochte wasmiddel.

Opgave 3

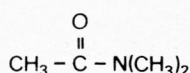
Amiden zijn verbindingen met de karakteristieke groep $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--NH}_2$ in het molecuul. Een voorbeeld van een amide is ethaanamide:



Er bestaan ook verbindingen die men afgeleid kan denken van amiden door in het molecuul één of beide H atomen van de NH_2 groep te vervangen door andere atomen of atoomgroepen. Men spreekt dan van N-gesubstitueerde amiden. Voorbeelden hiervan zijn:



N-methylethaanamide



N,N-dimethylethaanamide

- 13 □ Leg uitgaande van de structuurformules uit hoe het komt dat *N,N*-dimethylethaanamide een lager kookpunt heeft dan *N*-methylethaanamide.

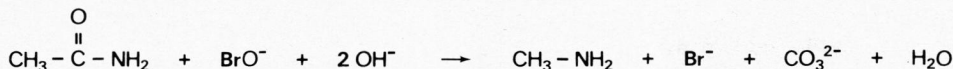
Ethaanamide kan worden verkregen door acetylchloride, CH_3COCl , te laten reageren met ammoniak:



Ook een N-gesubstitueerd amide kan door middel van een dergelijke substitutiereactie bereid worden. Men moet dan acetylchloride niet laten reageren met ammoniak maar met een andere stof.

- 14 □ Geef de structuurformule van de stof die men met acetylchloride moet laten reageren om *N,N*-dimethylethaanamide te bereiden.

Laat men een alkaanamide reageren met een oplossing van natriumhypobromiet (NaBrO) en natriumhydroxide dan ontstaat een alkaanamine met één C atoom minder per molecuul. Zo reageert ethaanamide met een oplossing van natriumhypobromiet en natriumhydroxide als volgt:



Dit type reactie waarbij, met behulp van BrO^- en OH^- , uit een amide een amine gevormd wordt, noemt men de Hofmann-reactie.

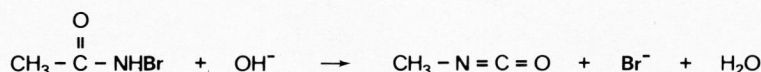
Men heeft aangetoond dat bij de Hofmann-reactie van ethaanamide als tussenproducten achtereenvolgens

N-broomethaanamide ($\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NHBr}$) en methylisocyanaat ($\text{CH}_3 - \text{N} = \text{C} = \text{O}$) ontstaan. Op grond hiervan neemt men aan dat de Hofmann-reactie van ethaanamide via de volgende deelreacties verloopt:

deelreactie I: substitutie van een H atoom van de NH_2 groep door een Br atoom



deelreactie II:



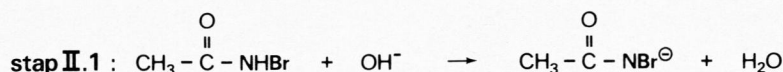
deelreactie III: uit $\text{CH}_3 - \text{N} = \text{C} = \text{O}$ wordt onder andere methaanamine gevormd.

- 15 □ Geef de vergelijking van deelreactie III (noteer daarbij de organische verbindingen in structuurformules).

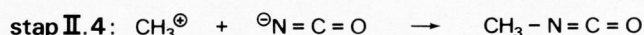
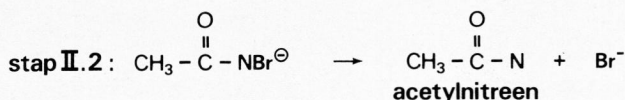
Uit de vergelijking van deelreactie II blijkt dat de methylgroep die aanvankelijk aan een C atoom is gebonden, na de reactie aan een N atoom gebonden is.

Ten aanzien van het mechanisme van deelreactie II is de volgende veronderstelling gemaakt.

Eerst wordt een H^+ ion afgesplitst:

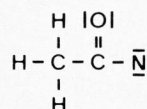


Daarna vinden de volgende stappen plaats:



In deze veronderstelling wordt onder andere de vorming van molekulen acetylnitreen aangenomen. Elektronenformules die men van een molecuul acetylnitreen kan tekenen wijzen erop dat zo'n molecuul niet stabiel kan zijn, zodat verwacht mag worden dat eenmaal gevormde molekulen acetylnitreen snel doorreageren.

Een mogelijke elektronenformule voor een molecuul acetylnitreen is:

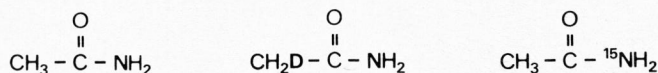


- 16 □ Geef met behulp van deze elektronenformule aan op grond waarvan men mag verwachten dat de elektronenformule een niet stabiel molecuul voorstelt.

Of het hiervoor beschreven mechanisme van deelreactie II van de Hofmann-reactie juist kan zijn, is onderzocht door *N*-methylethaanamide te laten reageren met een oplossing van natriumhypobromiet en natriumhydroxide. Hierbij bleek geen amine te ontstaan.

- 17 □ Leg uit dat dit resultaat een ondersteuning is van het beschreven mechanisme van deelreactie II van de Hofmann-reactie.

Om nadere informatie omtrent het hiervoor beschreven mechanisme van deelreactie II te verkrijgen kan men een Hofmann-reactie uitvoeren, uitgaande van een mengsel van de volgende drie soorten ethaanamidemolekulen:



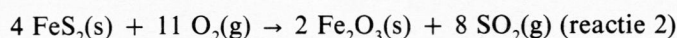
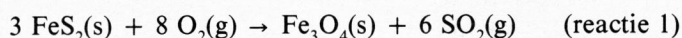
Hierin stellen C, H, N en O de atoomsoorten ^{12}C , ^1H , ^{14}N en ^{16}O voor; D stelt een deuteriumatoom (^2H) voor en ^{15}N een isotoop van ^{14}N .

Door, na afloop van de Hofmann-reactie te onderzoeken hoeveel verschillende soorten molekulen methaanamine zijn ontstaan, kan men een conclusie trekken omtrent de juistheid van het beschreven mechanisme van deelreactie II.

- 18 □ Leg uit hoeveel verschillende soorten molekulen methaanamine zullen ontstaan indien het beschreven mechanisme van deelreactie II juist is.
- 19 □ Leg uit hoeveel verschillende (afgeronde) molekuulmassa's men dan van het ontstane methaanamine zal vinden.

Opgave 4

Als grondstof voor de zwavelzuurbereiding wordt wel pyriet (FeS_2) gebruikt. Als eerste stap van de zwavelzuurbereiding wordt uit pyriet zwaveldioxide gemaakt door het pyriet te verbranden. Daarbij kunnen de volgende reacties optreden:



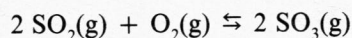
Deze reacties zijn beide exotherm.

- 20 □ Laat met een berekening zien bij welke van de reacties 1 en 2, omgerekend naar 298 K en $p = p_0$, de meeste warmte per mol FeS_2 vrijkomt. De vormingsenthalpie van $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ is $-11,23 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ en die van $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ is $-8,22 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ (beide 298 K en $p = p_0$).

Voor de uitvoering van het proces is het gunstiger om reactie 2 te vermijden. Dit bereikt men door de hoeveelheid toegevoerde zuurstof te beperken. Door een molverhouding $\text{FeS}_2 : \text{O}_2 = 1,00 : 2,60$ te nemen wordt Fe_3O_4 als enig ijzeroxide gevormd. Naast zwaveldioxide ontstaat dan echter ook gasvormig zwavel ($\text{S}(\text{g})$).

- 21 □ Bereken hoe groot het massapercentage zwavel ($\text{S}(\text{g})$) in het ontstane gasmengsel zal zijn, uitgaande van de gekozen molverhouding $\text{FeS}_2 : \text{O}_2 = 1,00 : 2,60$ en het feit dat Fe_3O_4 als enig ijzeroxide gevormd wordt. Neem verder aan dat zowel FeS_2 als O_2 volledig wordt omgezet.

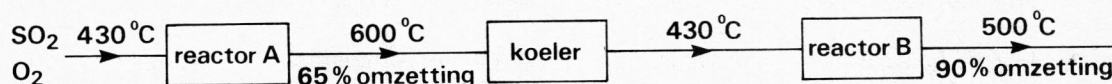
De volgende stap in de zwavelzuurbereiding is de omzetting van zwaveldioxide in zwaveltrioxide volgens:



Voor deze omzetting gebruikt men reactoren met een katalysator die vanaf 430 °C zo actief is dat het evenwicht in de reactoren snel tot stand komt.

De omzetting van zwaveldioxide in zwaveltrioxide kan worden uitgevoerd volgens een methode die is weergegeven in onderstaande figuur. Bij deze methode wordt het mengsel van zwaveldioxide en zuurstof op een temperatuur van 430 °C gebracht waarna het door de eerste reactor (reactor A) wordt geleid. Doordat de vorming van zwaveltrioxide uit zwaveldioxide en zuurstof exotherm is, stijgt de temperatuur van het gasmengsel tot 600 °C. Na het verlaten van reactor A blijkt 65% van het zwaveldioxide te zijn omgezet. Het gasvormige evenwichtsmengsel dat reactor A verlaat, wordt vervolgens afgekoeld van 600 °C tot 430 °C, waarna het door de tweede reactor (reactor B) wordt geleid. Na het verlaten van reactor B is de temperatuur van het evenwichtsmengsel 500 °C; er is dan 90% van het oorspronkelijke zwaveldioxide omgezet.

figuur



Als bij het toepassen van deze methode de tussentijdse koeling uitvalt, komt het gasvormige evenwichtsmengsel van 600 °C zonder afkoeling in reactor B terecht. Ook in reactor B zelf zal de temperatuur dan 600 °C zijn. Na het verlaten van reactor B zal minder dan 90% van het oorspronkelijke zwaveldioxide zijn omgezet.

- 22 ☐ Geef aan hoe het komt dat zonder tussentijdse koeling het omzettingspercentage van zwaveldioxide lager is dan met tussentijdse koeling.
- 23 ☐ Leg uit of bij het uitvallen van de koeling uiteindelijk 65% van het zwaveldioxide of meer dan 65% of minder dan 65% van het zwaveldioxide zal zijn omgezet.

Als laatste stap in de zwavelzuurbereiding wordt het ontstane gasmengsel geleid in geconcentreerd zwavelzuur. Het zwaveltrioxide lost hierin op. De ontstane oplossing van zwaveltrioxide in zwavelzuur bevat geen water. Deze oplossing wordt oleum genoemd. Door oleum aan water toe te voegen, wordt het zwaveltrioxide omgezet in zwavelzuur. Men heeft de samenstelling van geproduceerd oleum bepaald. Hiertoe werd 5,00 gram oleum opgelost in water. De oplossing werd aangevuld tot 1,00 liter. Vervolgens werd 10,0 ml van de verkregen oplossing getitreerd met 0,100 M natronloog tot de oplossing volledig geneutraliseerd was. Uit het resultaat van de titratie werd berekend dat het oleum 22,1 massaprocent zwaveltrioxide bevatte.

- 24 ☐ Bereken hoeveel ml van de 0,100 M natronloog bij de titratie nodig was.

Einde