

2 uur  
0,75  
1,5  
1,5

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 23 vragen.

## Opgave 1

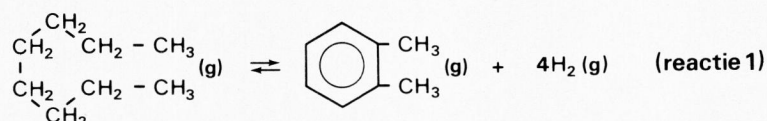
Een belangrijke eigenschap van benzine is de klopvastheid.

Als benzine niet voldoende klopvast is, bestaat het gevaar dat de automotor onregelmatig gaat lopen (gaat „kloppen“). „Loodvrije“ benzine bestaat voor een groot deel uit „klopvaste“ koolwaterstoffen.

Klopvaste koolwaterstoffen ontstaan bij de zogenoemde „reforming“ van een daartoe geschikte aardoliefractie. Daarbij wordt de aardoliefractie in reactoren verhit in aanwezigheid van katalysatoren.

Bij de reforming treden onder andere reacties op waarbij aan koolwaterstofmolekulen een deel van de waterstofatomen wordt onttrokken. Bij dergelijke zogenoemde dehydrogeneringen worden geen bindingen tussen koolstofatomen verbroken.

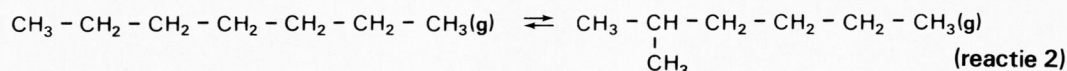
Een voorbeeld van een dehydrogenering is de reactie waarbij octaan wordt omgezet in 1,2-dimethylbenzeen:



Door rechtstreekse dehydrogenering van octaan kan nog één andere verbinding met de formule  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  ontstaan waarvan de molekulen een benzeenring bevatten.

- 1  Geef de structuurformule van die andere verbinding.

Bij de reforming treden ook reacties op waarbij uit onvertakte alkanen vertakte isomere alkanen ontstaan. Een voorbeeld van een dergelijke zogenoemde isomerisatie is:



Zowel bij de dehydrogeneringen als bij de isomerisaties stellen zich evenwichten in. Om reforming van een bepaalde aardoliefractie te bewerkstelligen wordt deze verhit tot een temperatuur van 800 K. De aardoliefractie, die bij deze temperatuur in zijn geheel gasvormig is, wordt vervolgens bij een druk van  $p = 10p_0$  in een reactor geleid. In die reactor treden onder invloed van katalysatoren dehydrogeneringen en isomerisaties op. De hogere druk  $p = 10p_0$  is onder andere bedoeld om er voor te zorgen dat de isomerisatie-evenwichten en de dehydrogeneringsevenwichten zich in de reactor snel instellen.

Bij toepassing van een nog hogere druk, bijvoorbeeld  $p = 20p_0$ , zal het opbrengstpercentage aan dehydrogeneringsprodukten (dit is het percentage dat van de oorspronkelijke aardoliefractie is omgezet in dehydrogeneringsprodukten) kleiner zijn dan bij toepassing van de druk  $p = 10p_0$ ; het opbrengstpercentage aan isomerisatieprodukten (het percentage dat van de oorspronkelijke aardoliefractie is omgezet in isomerisatieprodukten) zal in dat geval echter toenemen.

- 2  Leg met een evenwichtsbeschouwing uit hoe het komt dat hogere druk een nadelige invloed zal hebben op het opbrengstpercentage aan dehydrogeneringsprodukten.
- 3  Leg uit hoe het komt dat in dat geval het opbrengstpercentage aan isomerisatieprodukten zal toenemen.

Bij afkoeling van het gasvormige reactiemengsel dat bij de reforming van de aardoliefractie is ontstaan, condenseren de organische verbindingen. Het aldus verkregen vloeibare mengsel (het reformaat) is zeer klopvast en wordt daarom toegepast als hoofdbestanddeel van loodvrije benzine. De hoeveelheid energie die vrijkomt bij de volledige verbranding van het reformaat is echter kleiner dan de hoeveelheid energie die zou zijn vrijgekomen bij de volledige verbranding van de aardoliefractie vóór de reforming. Zo komt bij de verbranding van 1 mol octaan meer energie vrij dan bij de verbranding van 1 mol 1,2-dimethylbenzeen. Het verschil is te berekenen met de volgende gegevens.

De enthalpieverandering bij 800 K van reactie 1 is  $+0,38 \cdot 10^5$  joule per mol octaan. De verbrandingsenthalpie van  $H_2$  bij 800 K is  $-2,42 \cdot 10^5$  joule per mol  $H_2$ . Onder de verbrandingsenthalpie van een stof verstaat men de enthalpieverandering die optreedt bij volledige verbranding van 1 mol van die stof.

- 4  Bereken met behulp van deze gegevens hoe groot bij 800 K het verschil is tussen de verbrandingsenthalpie van octaan en de verbrandingsenthalpie van 1,2-dimethylbenzeen.

## Opgave 2

Bepalend voor de mate waarin de brandstof in een automotor verbrandt, is het zogenaemde luchtgetal  $\lambda$  van het gasvormige mengsel van brandstof en lucht dat de reactieruimten in de motor binnenkomt. Het luchtgetal is voor zo'n gasmengsel gedefinieerd door het volgende quotiënt:

$$\lambda = \frac{\text{aantal cm}^3 \text{ O}_2 \text{ dat aanwezig is in het gasmengsel}}{\text{aantal cm}^3 \text{ O}_2 \text{ dat theoretisch nodig is voor volledige verbranding van de brandstof in het gasmengsel}}$$

De volumina in de definitie van  $\lambda$  gelden voor dezelfde temperatuur en druk. Het luchtgetal van een gasmengsel van brandstof en lucht hangt onder andere af van de samenstelling van de brandstof.

De gemiddelde samenstelling van een bepaald soort benzine blijkt weergegeven te kunnen worden met de formule  $C_7H_{14}$ , de gemiddelde samenstelling van een andere brandstof met de formule  $C_7H_{14}O$ . Men vergelijkt de  $\lambda$  van een gasmengsel bestaande uit  $1,0 \text{ cm}^3$  benzinedamp  $C_7H_{14}$  en  $40 \text{ cm}^3$  lucht, met de  $\lambda$  van een gasmengsel bestaande uit  $1,0 \text{ cm}^3$   $C_7H_{14}O$  damp en  $40 \text{ cm}^3$  lucht.

- 5  Leg uit of de  $\lambda$  van het  $C_7H_{14}$ -lucht-mengsel groter is dan, kleiner is dan of gelijk is aan de  $\lambda$  van het  $C_7H_{14}O$ -lucht-mengsel.

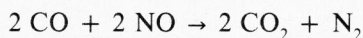
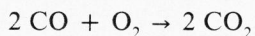
Men wil een motor laten lopen op een benzinedamp-luchtmengsel met  $\lambda = 1,0$ . De samenstelling van de benzine(damp) kan worden weergegeven met  $C_7H_{14}$ . Lucht bevat 21 volumeprocent zuurstof.

- 6  Bereken hoeveel  $\text{cm}^3$  lucht gemengd moet worden met  $1,0 \text{ cm}^3$  van de benzinedamp van dezelfde temperatuur en druk om een mengsel met  $\lambda = 1,0$  te krijgen.

Het uitlaatgas, dat wil zeggen het gasmengsel dat na verbranding van de benzine uit de uitlaat van de auto komt, bevat onder andere koolstofmonoxide en stikstofmonoxide. Het gehalte aan deze voor het milieu schadelijke stoffen kan aanmerkelijk verlaagd worden door het gebruik van katalysatoren.



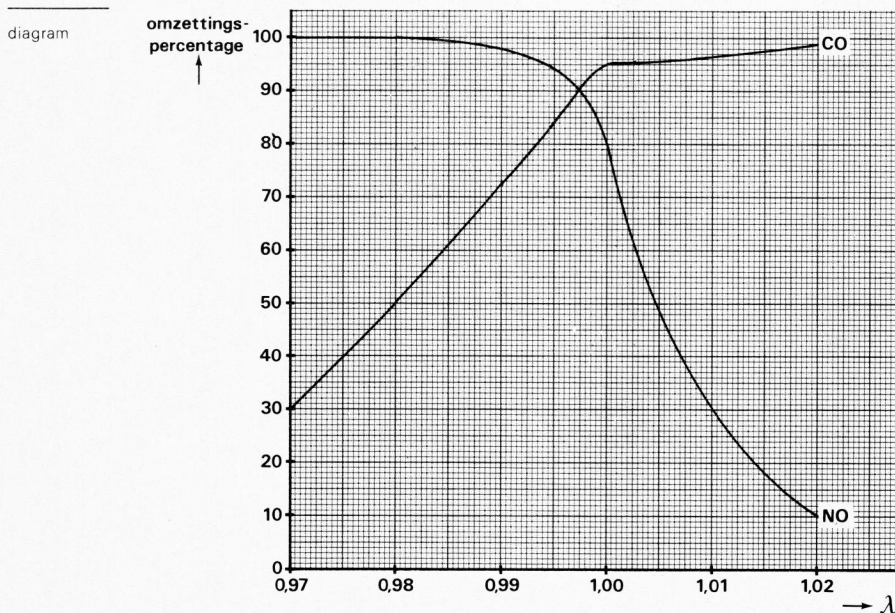
Met behulp van deze katalysatoren, aangebracht in de uitlaat, wordt een groot deel van het koolstofmonooxide en van het stikstofmonooxide als volgt omgezet:



De eerstgenoemde reactie verloopt aanmerkelijk sneller dan de tweede reactie.

De grootte van  $\lambda$  van een benzinedamp-lucht-mengsel is van invloed op de mate waarin deze twee reacties optreden.

In het onderstaande diagram is het gemeten verband weergegeven tussen  $\lambda$  van een benzinedamp-lucht-mengsel en de mate waarin koolstofmonooxide en stikstofmonooxide met behulp van katalysatoren in de uitlaat worden omgezet.



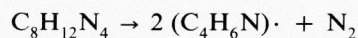
Uit het diagram blijkt dat bij hogere  $\lambda$  waarden het omzettingspercentage van NO daalt.

- 7  Leg aan de hand van voorgaande gegevens uit hoe verklaard moet worden dat het omzettingspercentage van NO bij hogere  $\lambda$  waarden daalt.

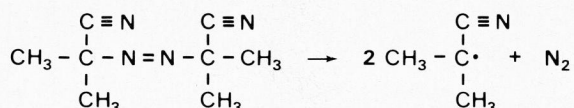
### Opgave 3

Eén van de initiatoren die gebruikt worden bij polymerisatie, is een stof die de formule  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$  heeft.

Bij verwarming van deze stof, opgelost in een geschikt oplosmiddel, treedt de volgende reactie op:



In structuurformules is deze reactie als volgt weer te geven:



In  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N})\cdot$  is de bindingslengte van de binding tussen het centrale koolstofatoom en het koolstofatoom van de CN groep iets kleiner dan elk van de andere twee C-C bindingslengten in het radicaal. Men verklaart dit verschil met mesomerie.

- 8  Geef de grensstructuur (elektronenstructuur) van het  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N})\cdot$  radicaal waarmee het genoemde verschil in bindingslengten is te verklaren.

*in ieder geval ip.*

Bij de bovengenoemde reactie worden per molecuul  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$  twee C-N bindingen verbroken. De bindingsenthalpie van C-N is  $-2,8 \cdot 10^5$  joule per mol C-N bindingen (298 K). Toch is de enthalpieverandering  $\Delta H$  van bovengenoemde reactie kleiner dan  $+2 \times 2,8 \cdot 10^5$  joule per mol  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$  (298 K). Eén van de oorzaken hiervan is de mesomerie in het  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N})\cdot$  radicaal. Er is echter nog een geheel andere oorzaak aan te wijzen.

- 9  Leg uit door welke andere oorzaak de  $\Delta H$  kleiner is dan  $+5,6 \cdot 10^5$  joule (298 K). Neem hierbij aan dat het gebruikte oplosmiddel geen invloed heeft op de  $\Delta H$ .

De snelheid waarmee de bovengenoemde reactie optreedt, wordt gedefinieerd als het aantal mol  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$  dat per liter oplossing per minuut reageert. Deze reactiesnelheid wordt bij een constante temperatuur van 333 K bepaald in een experiment met 1,0 liter oplossing die 0,060 mol  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$  en 0,0015 mol van een kleurstof bevat. Deze kleurstof bestaat uit vrij stabiele radicalen die in de oplossing echter onmiddellijk, in de molverhouding 1:1, met  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N})\cdot$  radicalen reageren. De reactieproducten, ontstaan uit de kleurstofradicalen en  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N})\cdot$ , zijn kleurloos en reageren niet verder. Bij dit experiment ontkleurt de oplossing in 29 minuten.

- 10  Bereken de gemiddelde snelheid (in  $\text{mol l}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) van de reactie  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4 \rightarrow 2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N})\cdot + \text{N}_2$  gedurende deze 29 minuten.

Bij verwarming van een oplossing van acrylonitril ( $\text{C}_2\text{H}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$ ), in aanwezigheid van de initiator  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$ , treedt polymerisatie op.

Men neemt daarbij aan dat uit een initiatormolecuul eerst radicalen ontstaan; vervolgens ontstaat een polymeermolecuul via een serie van opeenvolgende propagatiereacties.

- 11  Geef de vergelijkingen van de eerste twee opeenvolgende propagatiereacties uit zo'n serie in structuurformules weer. Neem hierbij aan dat de CN groepen van de acrylonitrilmolekulen geen deel gaan uitmaken van de hoofdketen van de te vormen polymeermolekulen.

Men neemt aan dat de polymeermolekulen hun eindstructuur bereiken door terminatiereacties waarbij telkens twee radicalen onderling aaneengehecht worden. Uiteindelijk ontstaat een oplossing waarin alle acrylonitrilmolekulen zijn omgezet in polymeermolekulen.

De gemiddelde lengte van de te vormen polymeermolekulen hangt onder andere af van het quotiënt  $\frac{[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4]}{[\text{C}_2\text{H}_3 - \text{C} \equiv \text{N}]}$  in het oorspronkelijke reactiemengsel.

- 12  Leg uit of door verhoging van dit quotiënt de gemiddelde lengte van de te vormen polymeermolekulen zal afnemen of zal toenemen.

## Opgave 4

De meeste onedele metalen reageren met een zwavelzuuroplossing. Ook metaaloxiden lossen op in een zwavelzuuroplossing.

Aluminium is vaak bedekt met een laagje aluminiumoxide. Als aluminium, bedekt met zo'n oxidelaagje, in een zwavelzuuroplossing wordt gedaan, lost eerst het laagje aluminiumoxide op en vervolgens het aluminium zelf.

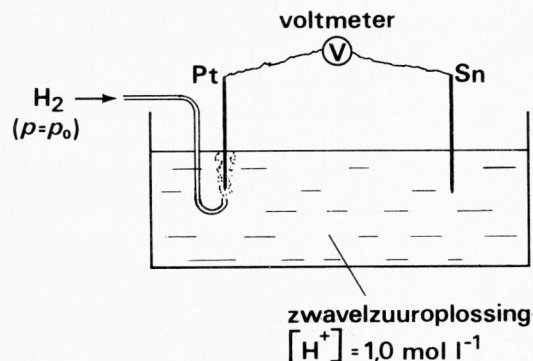
- 13 □ Geef van elk van beide reacties de vergelijking.

Sommige onedele metalen, zoals tin, blijken niet op te lossen in een zwavelzuuroplossing. Daarom kan tin, bedekt met een oxidelaagje, worden schoongemaakt met een zwavelzuuroplossing zonder dat het tin wordt aangetast; het oxidelaagje lost daarbij wel op.

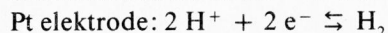
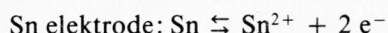
Tin wordt soms gebruikt als elektrodemateriaal in elektrochemische cellen met een zwavelzuuroplossing als elektrolyt.

In een bekglas, gevuld met een zwavelzuuroplossing waarin  $[H^+] = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$ , bevinden zich een elektrode van tin en een elektrode van platina. Langs de platina elektrode wordt  $H_2$  ( $p = p_0$ ) geleid. De elektroden zijn met elkaar verbonden via een voltmeter.

figuur 1



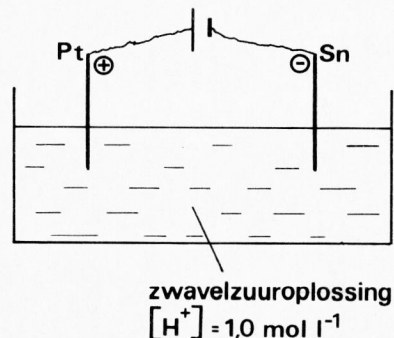
Het potentiaalverschil dat de voltmeter aanwijst, wordt bepaald door de volgende evenwichtsreacties:



- 14 □ Leg, uitgaande van de wet van Nernst, uit of dit potentiaalverschil zal toenemen dan wel zal afnemen als wat tin(II)sulfaat in de zwavelzuuroplossing zou worden opgelost. Neem hierbij aan dat door toevoeging van het tin(II)sulfaat het volume,  $[H^+]$  en de temperatuur van de oplossing in de cel niet veranderen.

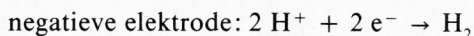
In de cel, weergegeven in figuur 1, wordt de voltmeter vervangen door een spanningsbron, waarbij de elektrode van tin wordt aangesloten op de negatieve pool van de spanningsbron; er wordt bovendien geen  $H_2$  meer langs de platina elektrode geleid (zie figuur 2).

figuur 2





De aangelegde spanning wordt langzaam opgevoerd totdat elektrolyse begint op te treden. De reacties die dan aan de elektroden optreden, zijn de volgende:



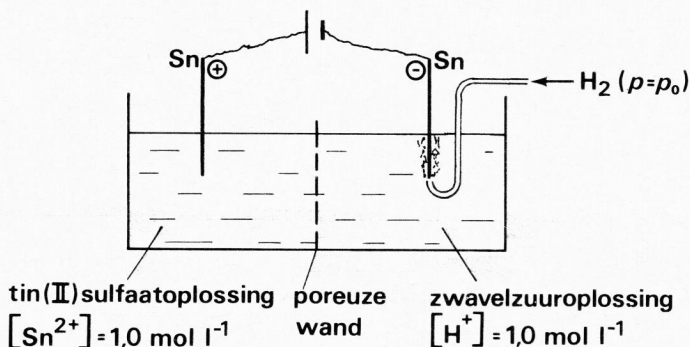
Men bepaalt bij deze proef bij 298 K de minimale spanning die nodig is om de elektrolyse te laten verlopen. Deze minimale spanning wordt de elektrolysecelspanning genoemd.

Om na te gaan of de elektrolysecelspanning afhankelijk is van het gebruikte elektrodemateriaal wordt de proef herhaald, maar nu met beide elektroden van platina. De elektrodereacties die nu optreden, zijn dezelfde als bij de eerste elektrolyse, maar de elektrolysecelspanning blijkt nu 0,40 V lager te zijn dan bij de eerste elektrolyse. Op grond van dit proefresultaat neemt men aan dat de potentiaal van het koppel  $\text{H}^+/\text{H}_2$  aan een elektrode van tin 0,40 V lager is dan de potentiaal van hetzelfde koppel aan een elektrode van platina, onder overigens dezelfde omstandigheden gemeten.

De standaardelektrodepotentiaal van het koppel  $\text{H}^+/\text{H}_2$  aan een elektrode van platina is 0,00 V. De elektrodepotentiaal van het koppel  $\text{H}^+/\text{H}_2$  aan een elektrode van tin is onder dezelfde standaardomstandigheden dus  $-0,40$  V. Dergelijke afwijkingen van de in tabel 48 vermelde potentiaalwaarden kunnen alleen optreden bij elektrodereacties waarbij een gas ontstaat.

Op grond van bovenstaande gegevens kan de waarde van de elektrolysecelspanning bij 298 K berekend worden van de hieronder getekende cel (figuur 3).

figuur 3



- 15  Bereken de te verwachten elektrolysecelspanning bij 298 K van deze cel.

Mede met behulp van bovenstaande gegevens is te verklaren dat tin niet oplost in een zwavelzuuroplossing.

- 16  Leg uit hoe te verklaren is dat tin niet oplost in een zwavelzuuroplossing.

In de wetenschap dat tin niet oplost in een zwavelzuuroplossing wilde iemand een tinnen speelgoedsoldaatje schoonmaken door het enige tijd te laten liggen in een zwavelzuuroplossing. Het soldaatje was getooid met een platina eremedaillon, die aan het soldaatje was vastgesoldeerd. De behandeling met de zwavelzuuroplossing bleek echter fataal: het soldaatje was na enige tijd ernstig aangetast, slechts de eremedaillon was volledig intact gebleven.

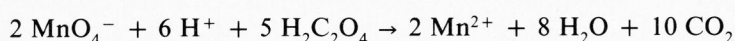
- 17  Leg uit hoe het komt dat het soldaatje in dit geval ernstig werd aangetast. Vermeld hierbij tevens de vergelijking(en) van de opgetreden reactie(s).

## Opgave 5

Zwemwater bevat onder andere organische verontreinigingen. Vele van deze organische stoffen zijn oxideerbaar.

Een maat voor de concentratie aan oxideerbare stoffen in zwemwater is het zogenoemde kaliumpermanganaatverbruik. Dit is het aantal mg kaliumpermanganaat dat nodig is voor de oxidatie van deze, hoofdzakelijk organische, stoffen per liter zwemwater.

Ter bepaling van het kaliumpermanganaatverbruik van een monster zwemwater wordt aan 100 ml van het zwemwater, na aanzuren met zwavelzuuroplossing, 0,0500 mmol  $\text{KMnO}_4$  in oplossing toegevoegd. De nu verkregen, paarse oplossing wordt enige tijd gekookt. Omdat het opgeloste  $\text{KMnO}_4$  in overmaat is toegevoegd, is de kleur van de oplossing, ook na het koken, nog steeds paars. Vervolgens wordt 0,135 mmol opgelost oxaalzuur ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) toegevoegd. Tijdens het toevoegen van deze oxaalzuuroplossing verdwijnt de paarse kleur. Dit is het gevolg van het optreden van de volgende reactie:



Het overgebleven oxaalzuur wordt tot slot getitreerd met  $\text{KMnO}_4$  oplossing. Hiervoor is 0,0204 mmol  $\text{KMnO}_4$  nodig.

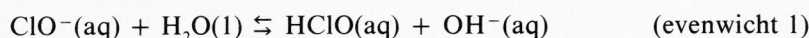
- 18  Bereken van het onderzochte zwemwater het kaliumpermanganaatverbruik (dus het aantal mg kaliumpermanganaat dat per liter oorspronkelijk zwemwater nodig is voor oxidatie van de daarin aanwezige oxideerbare stoffen).

Aan zwembadwater wordt vaak een desinfecterend middel toegevoegd. Dit is een middel dat ziektekiemen en organische afvalstoffen afbreekt.

Kaliumpermanganaat is niet geschikt als desinfecterend middel voor zwembadwater.

Het meest gebruikte desinfecterende middel voor zwembadwater is chloorbleekloog. Dit is een oplossing die onder andere opgelost natriumhypochloriet ( $\text{NaClO}$ ) bevat.

Na het toevoegen van chloorbleekloog stelt zich in het zwembadwater het volgende evenwicht in:



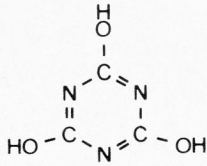
De desinfecterende werking wordt toegeschreven aan hypochloriet ( $\text{ClO}^-$ ) en hypochlorigzuur ( $\text{HClO}$ ), waarbij is gebleken dat  $\text{HClO}$  veel effectiever werkt dan  $\text{ClO}^-$ . In zwembadwater van  $25^\circ\text{C}$  en  $\text{pH} = 7,50$  is de molverhouding tussen  $\text{ClO}^-(\text{aq})$  en  $\text{HClO}(\text{aq})$  1,0 : 1,0.

- 19  Leid af dat in zwembadwater van  $25^\circ\text{C}$  en  $\text{pH} = 7,50$  de molverhouding tussen  $\text{ClO}^-(\text{aq})$  en  $\text{HClO}(\text{aq})$  1,0 : 1,0 is.
- 20  Leg aan de hand van evenwicht 1 uit dat zwembadwater, voor een effectieve werking van chloorbleekloog als desinfecterend middel, niet al te basisch mag zijn.

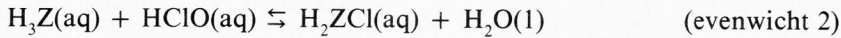
Een nadeel van het gebruik van chloorbleekloog als desinfecterend middel is dat onder invloed van (zon)licht ontledingsreacties optreden, waardoor het gehalte aan  $\text{ClO}^-$  en  $\text{HClO}$  in het zwembadwater afneemt. Deze ontledingsreacties worden veroorzaakt doordat, onder invloed van licht, de binding tussen Cl en O wordt verbroken. Om deze ontledingsreacties tegen te gaan wordt aan het zwembadwater soms cyanuurzuur toegevoegd.



Aan cyanuurzuur kan de volgende structuurformule toegekend worden:



In het vervolg van deze opgave wordt cyanuurzuur aangeduid als  $H_3Z$ .  
Cyanuurzuur kan als volgt met  $HClO$  reageren:



Het ontstane  $H_2ZCl$  is niet lichtgevoelig.

Bij deze reactie wordt per molecuul  $H_3Z$  een Cl atoom gebonden aan een N atoom en wordt een H atoom (van één van de OH groepen) weggenomen; de ring wordt niet verbroken.

Als aangenomen wordt dat in een  $H_2ZCl$  molecuul twee OH groepen voorkomen, kan men twee mogelijke structuurformules voor  $H_2ZCl$  opschrijven.

- 21  Geef die twee mogelijke structuurformules.

Door middel van evenwichtsreactie 2 wordt een groot deel van het  $HClO$  tijdelijk omgezet in  $H_2ZCl$ . Men spreekt in dit verband van het „chlorbindend” vermogen van cyanuurzuur.

Zwembadwater van  $25^\circ C$  en  $pH = 7,50$  bevat per liter  $7,2 \cdot 10^{-6}$  mol Cl (in de vorm van  $ClO^-$  en  $HClO$ ). Aan dit zwembadwater wordt cyanuurzuur toegevoegd. De temperatuur, de pH en het volume zijn na toevoeging van het cyanuurzuur niet veranderd.

- 22  Bereken  $[HClO]$  en  $[ClO^-]$ , beide in  $mol\ l^{-1}$ , als door toevoeging van cyanuurzuur 75% van het chloor is gebonden als  $H_2ZCl$ .

In een artikel over zwembadwater staan de volgende gegevens vermeld.

Per liter zwembadwater wordt  $1 \cdot 10^{-3}$  mol cyanuurzuur toegevoegd. Van het toegevoegde cyanuurzuur wordt via evenwichtsreactie 2 zo weinig omgezet dat  $[H_3Z(aq)]$  vrijwel gelijk is aan het toegevoegde aantal mol  $H_3Z$  per liter.

Voor evenwicht 2 is vermeld:

$$\frac{[H_2ZCl(aq)]}{[H_3Z(aq)][HClO(aq)]} = K \quad K = 3 \cdot 10^{-2} \text{ (bij kamertemperatuur)}$$

Als de  $K$  waarde die in het artikel voor evenwicht 2 is opgegeven juist zou zijn, zou in zwembadwater nauwelijks sprake zijn van een „chlorbindend” vermogen van cyanuurzuur.

- 23  Leg dit aan de hand van een berekening uit.

Einde