

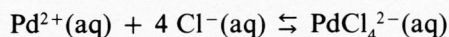
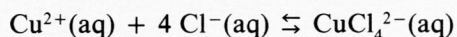
Als bij een vraag een verklaring, uitleg of berekening gevraagd wordt, worden aan het antwoord meestal geen punten toegekend als deze verklaring, uitleg of berekening ontbreekt.

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.

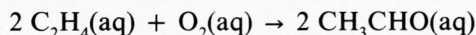
Dit examen bestaat uit 24 vragen.

Opgave 1

In een oplossing van koper(II)chloride en palladium(II)chloride hebben zich de volgende twee evenwichten ingesteld:



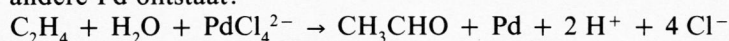
De ionen $\text{CuCl}_4^{2-}(\text{aq})$ en $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ werken katalytisch bij de volgende omzetting:



Deze omzetting treedt op als etheen geleid wordt in een oplossing waarin koper(II)chloride, palladium(II)chloride en zuurstof zijn opgelost. Onderzoek heeft uitgewezen dat deze omzetting via drie opeenvolgende deelreacties plaatsvindt. Deze deelreacties zijn alle redoxreacties.

deelreactie 1:

de omzetting van etheen in ethanal met behulp van H_2O en PdCl_4^{2-} , waarbij onder andere Pd ontstaat:



deelreactie 2:

de omzetting van Pd in PdCl_4^{2-} met behulp van CuCl_2^{-} , waarbij CuCl_2^{-} ontstaat

deelreactie 3:

de omzetting van CuCl_2^{-} in CuCl_4^{2-} met behulp van opgeloste O_2 als oxidator

- 1 ☐ Leg aan de hand van de vergelijking van deelreactie 1 uit welke soort deeltjes in die deelreactie als oxidator werkt.
- 2 ☐ Geef van deelreactie 2 de vergelijkingen van de beide halfreacties en leid daaruit de vergelijking van deelreactie 2 af.

Uit de vergelijking van deelreactie 1 blijkt dat omzetting van etheen in ethanal ook plaatsvindt als de oplossing van koper(II)chloride en palladium(II)chloride geen opgeloste zuurstof bevat.

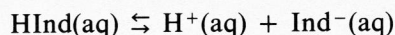
Omdat water voor 0,20% uit H_2^{18}O molekulen bestaat, mag verwacht worden dat het gevormde ethanal voor 0,20% uit $\text{CH}_3\text{CH}^{18}\text{O}$ molekulen bestaat.

Men zou etheen kunnen leiden in een oplossing van koper(II)chloride en palladium(II)chloride waarin voortdurend zuurstof wordt geleid dat uitsluitend uit $^{18}\text{O}_2$ bestaat. In dat geval zal het gevormde ethanal uiteindelijk voor meer dan 0,20% uit $\text{CH}_3\text{CH}^{18}\text{O}$ molekulen bestaan.

- 3 ☐ Leg aan de hand van de beschreven deelreacties uit hoe het komt dat in dat geval het gevormde ethanal uiteindelijk voor meer dan 0,20% uit $\text{CH}_3\text{CH}^{18}\text{O}$ molekulen zal bestaan.

Opgave 2

Broomkresolgroen is een zuur-base-indicator. De zure vorm van broomkresolgroen wordt in deze opgave weergegeven met HInd. In een oplossing van broomkresolgroen heeft zich het volgende evenwicht ingesteld:



De zuurconstante K_Z van HInd heeft bij 298 K de waarde $2,5 \cdot 10^{-5}$.

Broomkresolgroen kan gebruikt worden om de pH van bepaalde bufferoplossingen nauwkeurig vast te stellen. Daartoe worden, na toevoeging van een kleine, nauwkeurig bekende hoeveelheid broomkresolgroen aan die oplossing, $[\text{HInd}(\text{aq})]$ en $[\text{Ind}^-(\text{aq})]$ nauwkeurig bepaald. Dit is mogelijk met absorptiespectrometrie.

Bij zo'n spectrometrische bepaling kan aan de verkregen oplossing een extinctiemeting verricht worden met licht waarvan de golflengte 435 nm is. De gemeten extinctie is de som van de extincties, veroorzaakt door HInd(aq) en Ind⁻(aq).

Om de gemeten extinctie om te kunnen rekenen naar $[\text{HInd}(\text{aq})]$ en $[\text{Ind}^-(\text{aq})]$ in de oplossing moet zowel van HInd(aq) als van Ind⁻(aq) de molaire extinctiecoëfficiënt ϵ bij de golflengte van 435 nm bekend zijn.

Om, uitgaande van een broomkresolgroen-oplossing van bekend gehalte, de molaire extinctiecoëfficiënt van Ind⁻(aq) bij 435 nm via een extinctiemeting te bepalen, moet men aan deze oplossing een bekende hoeveelheid van een geconcentreerde oplossing van stof X toevoegen.

- 4 □ Geef de formule van een stof X die daartoe geschikt is en leg uit waarom die stof geschikt is.

Via een andere meting heeft men de molaire extinctiecoëfficiënt van HInd(aq) bij 435 nm bepaald. De gevonden waarden voor ϵ zijn vermeld in onderstaande tabel.

tabel	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹) bij 435 nm	
	HInd(aq)	Ind ⁻ (aq)
	3,48 · 10 ⁴	6,17 · 10 ³

Om de pH van een bufferoplossing vast te stellen, werd gebruik gemaakt van een oplossing die gemaakt was door $3,81 \cdot 10^{-5}$ mol HInd per liter water op te lossen. Van deze broomkresolgroenoplossing werd 75,0 ml toegevoegd aan 25,0 ml van de bufferoplossing.

Aan de aldus verkregen oplossing A werd een extinctiemeting verricht met licht van 435 nm; de gemeten extinctie bleek 0,568 te zijn. Aangenomen mag worden dat deze extinctie alleen door HInd(aq) en Ind⁻(aq) veroorzaakt wordt.

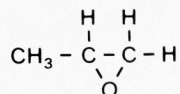
Zowel bij deze extinctiemeting als bij de extinctiemetingen ter bepaling van de molaire extinctiecoëfficiënten werd dezelfde cuvet gebruikt; de afgelegde lichtweg in deze cuvet was 1,15 cm. Bij alle extinctiemetingen was de spectrometer zodanig ingesteld dat de extinctie van gedestilleerd water gelijk aan nul was.

- 5 □ Bereken $[\text{HInd}(\text{aq})]$ en $[\text{Ind}^-(\text{aq})]$, beide in mol l⁻¹, in de onderzochte oplossing A.
- 6 □ Beschrijf, zonder een uitkomst te berekenen, hoe uit de gevonden $[\text{HInd}(\text{aq})]$ en $[\text{Ind}^-(\text{aq})]$ in oplossing A de pH van oplossing A en de pH van de oorspronkelijke bufferoplossing berekend kan worden.

Opgave 3

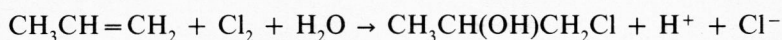
Epoxyalkanen zijn verbindingen die afgeleid te denken zijn van alkanen door daarin per molecuul twee H atomen aan twee verschillende C atomen te vervangen door één O atoom. Eén van de epoxyalkanen is 1,2-epoxypropaan.

De structuurformule van 1,2-epoxypropaan is:



Bij de industriële bereiding van 1,2-epoxypropaan wordt gebruik gemaakt van een continu proces met twee reactoren. In de eerste reactor worden propeengas, chloorgas en water geleid.

In deze reactor worden chloorpropanolen gevormd. Daar vindt onder andere de volgende omzetting plaats:



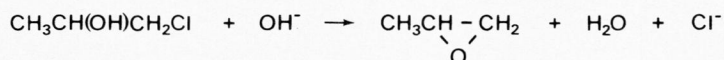
Deze omzetting verloopt niet in één keer. Eerst treedt een reactie op tussen chloor en water. Daarbij worden het opgeloste zwakke zuur onderchlorigzuur (HOCl, ook wel aangeduid met HClO) en opgelost waterstofchloride gevormd. Dit is een reactie met elektronenoverdracht.

- 7 □ Geef van deze reactie met behulp van Binas tabel 48 de vergelijkingen van de beide halfreacties en leid daaruit de vergelijking van de totale reactie af.

Vervolgens vindt, nog steeds in de eerste reactor, de additie plaats van het ontstane onderchlorigzuur aan propeen. Hierbij ontstaan de chloorpropanolen.

Behalve chloorpropanolen ontstaat in de eerste reactor ook een relatief geringe hoeveelheid 1,2-dichloorpropaan.

Het reactiemengsel dat uit de eerste reactor komt, met daarin onder andere de chloorpropanolen, wordt geleid in de tweede reactor. Tevens wordt daar NaOH oplossing ingeleid. In deze reactor wordt 1,2-epoxypropaan gevormd. Eén van de optredende reacties in deze reactor is:

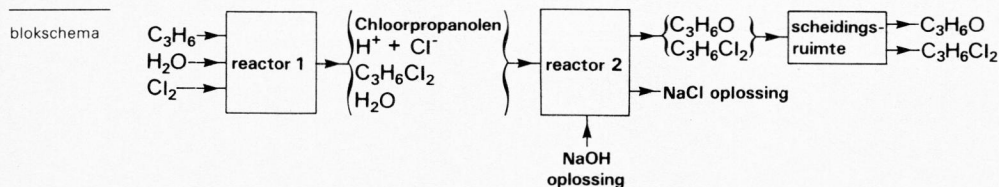


Er blijken in de tweede reactor uit vier chloorpropanolen twee verbindingen 1,2-epoxypropaan te ontstaan. Deze twee verbindingen 1,2-epoxypropaan hebben precies hetzelfde kookpunt.

- 8 □ Geef aan hoe het komt dat er twee soorten molekulen 1,2-epoxypropaan bestaan.
9 □ Geef de naam van elk van de vier chloorpropanolen, waaruit de twee verbindingen 1,2-epoxypropaan zijn ontstaan.

In de tweede reactor vindt tevens een scheiding plaats tussen enerzijds 1,2-epoxypropaan gemengd met 1,2-dichloorpropaan, en anderzijds de ontstane natriumchloride-oplossing. Vervolgens wordt in een aparte scheidingsruimte het 1,2-epoxypropaan gescheiden van het 1,2-dichloorpropaan.

De boven beschreven productie kan als volgt in een blokschema worden weergegeven:



In een bepaalde fabriek verlaten 1,2-epoxypropaan en 1,2-dichloorpropaan de scheidingsruimte in de massaverhouding 100 : 10,0.

- 10 ☐ Bereken hoeveel procent van het propaan is omgezet in 1,2-epoxypropaan. Neem hierbij aan dat als koolstofverbindingen uitsluitend 1,2-epoxypropaan en 1,2-dichloorpropaan ontstaan en dat geen propaan meer over is.

De hoeveelheid 1,2-epoxypropaan die deze fabriek per dag produceert, is $1,3 \cdot 10^4$ kmol (kilomol).

- 11 ☐ Leid af hoeveel kmol opgelost natriumhydroxide in die fabriek dagelijks in reactor 2 moet worden geleid.

De natriumchloride-oplossing die reactor 2 verlaat, hoeft niet geloosd te worden. Deze oplossing kan gebruikt worden voor de bereiding van chloorgas en natronloog. Bij de bewerking die men de natriumchloride-oplossing daartoe laat ondergaan, ontstaat behalve chloorgas en natronloog nog een derde produkt.

- 12 ☐ Geef de naam van de bewerking die men de natriumchloride-oplossing daartoe moet laten ondergaan.
13 ☐ Geef de formule van het derde produkt dat bij deze bewerking ontstaat.

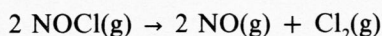
Het chloorgas en het natronloog die bij deze bewerking van de natriumchloride-oplossing ontstaan, kunnen teruggevoerd worden in respectievelijk de reactoren 1 en 2.

- 14 ☐ Leg uit of men, door het gevormde chloor terug te voeren in reactor 1, het geschetste continue proces zo zou kunnen laten verlopen dat geen extra chloor nodig is. Hierbij mag aangenomen worden dat het mogelijk is alle chloride van de natriumchloride-oplossing om te zetten in chloorgas en dat al dit chloorgas ingeleid wordt in reactor 1.

Opgave 4

Nitrosylchloride heeft de formule NOCl.

Onder invloed van licht ontleedt nitrosylchloride in stikstofmonoxide en chloor:



De enthalpieverandering ΔH van deze reactie bedraagt $+0,75 \cdot 10^5$ joule per twee mol NOCl (298 K, $p = p_0$).

- 15 □ Bereken de vormingsenthalpie van NOCl (298 K, $p = p_0$) in joule per mol NOCl.

Men heeft onderzocht hoe de snelheid van de reactie $2 \text{NOCl(g)} \rightarrow 2 \text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$ bij 573 K afhangt van [NOCl], door bij deze temperatuur de verandering van de druk in de reactieruimte te volgen bij constant volume. De resultaten van twee proeven uit dit onderzoek zijn hieronder beschreven.

In proef 1 is men uitgegaan van een beginconcentratie $[\text{NOCl}] = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Het bleek dat na 10,0 seconden bestraling met licht de druk in de reactieruimte met 24,0 Pa was toegenomen.

In proef 2 is men uitgegaan van een beginconcentratie $[\text{NOCl}] = 1,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Bij deze proef was de druk na 15,4 seconden bestraling met licht toegenomen met 24,0 Pa.

De resultaten van boven beschreven proeven wijzen er op dat bij 573 K de snelheid van de ontleding van NOCl recht evenredig is met [NOCl].

- 16 □ Leg uit dat de resultaten van de twee proeven er op wijzen dat de snelheid van de ontleding van nitrosylchloride bij 573 K recht evenredig is met [NOCl].

Men kan berekenen dat een druktoename van 24,0 Pa bij 573 K en constant volume neerkomt op een toename van $5,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol gas per dm}^3$ in de reactieruimte.

- 17 □ Geef deze berekening.
- 18 □ Bereken voor proef 1 de gemiddelde reactiesnelheid gedurende de eerste 10,0 seconden, uitgedrukt in mol NOCl per dm^3 per seconde.

Opgave 5

Plantaardige olie is een belangrijk bestanddeel van onze voeding. In deze opgave wordt er van uitgegaan dat een plantaardige olie uitsluitend bestaat uit glyceryltri-esters van diverse vetzuren. Oliezuur, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, is een voorbeeld van zo'n vetzuur.

Elke plantaardige olie wordt gekenmerkt door een bepaalde molverhouding waarin de veresterde vetzuren in de olie voorkomen. Om deze molverhouding vast te stellen worden glyceryltri-esters meestal omgezet in glycerol en de methylesters van de vetzuren. Dit gebeurt door de olie te laten reageren met methanol in aanwezigheid van een geschikte katalysator.

- 19 □ Geef de vergelijking in structuurformules van de reactie tussen glyceryltri-oleaat en methanol. Gebruik hierbij de notatie $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ voor de koolstofketen in oleaat.

Na verwijdering van de katalysator, de ontstane glycerol en de eventueel overgebleven methanol wordt het mengsel van methylesters met behulp van gaschromatografie onderzocht op samenstelling. Dat voor gaschromatografie niet de vetzuren zelf maar de methylesters van de vetzuren worden gebruikt, houdt verband met het feit dat vetzuren aanzienlijk minder vluchtig zijn dan de methylesters van deze vetzuren.

- 20 □ Leg, uitgaande van de molekuulbouw van de stoffen, uit hoe het komt dat vetzuren minder vluchtig zijn dan de methylesters van deze vetzuren.

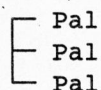
Plantaardige olie wordt verkregen door zaden van planten uit te persen. Niet alle olie kan op deze manier uit de zaden worden verwijderd.

Men heeft een proces ontwikkeld om uit het uitgeperste zaad ook de resterende olie te winnen; het uiteindelijk verkregen afval bevat dan nagenoeg geen olie meer.

Dit proces is een continu proces waarbij men gebruik maakt van het feit dat plantaardige olie goed oplost in benzine. Het proces omvat de volgende processtappen (in alfabetische volgorde): destillatie, extractie en filtratie. De gebruikte benzine wordt steeds hergebruikt; er wordt dus geen extra benzine toegevoerd.

- 21 □ Geef het bedoelde proces in een blokschema weer. Zet in dit blokschema in de juiste blokken de termen destillatie, extractie en filtratie en bij de juiste lijnen de termen afval, benzine, grondstof (uitgeperst zaad) en produkt (plantaardige olie).

De vetzuurresten in de glyceryltri-esters kunnen verzadigd of onverzadigd zijn. Zo is uit onderzoek van de olie van palmpitten gebleken dat in de esters van deze olie de vetzuurresten voorkomen van palmitinezuur, stearinezuur, oliezuur en linolzuur (zie voor de formules van deze vetzuren Binas tabel 67b). Een voorbeeld van een tri-ester die voorkomt in olie van palmpitten is glyceryltripalmitaat, waarvan de molekuulstructuur schematisch als volgt kan worden weergegeven:

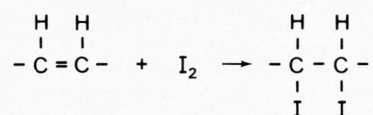


In de olie van palmpitten zullen ook molekulen van tri-esters voorkomen die slechts vetzuurresten van onverzadigde vetzuren bevatten. Daarbij kunnen deze vetzuurresten in één molecuul van zo'n tri-ester ook verschillend zijn.

- 22 □ Geef aan welke verschillende tri-esters die slechts vetzuurresten van oliezuur en/of linolzuur bevatten, theoretisch kunnen voorkomen in de olie van palmpitten. Hierbij moet stereo-isomerie buiten beschouwing gelaten worden. Gebruik in het antwoord schematische weergaves zoals hierboven is gedaan bij glyceryltripalmitaat.

Let op: de laatste vragen van dit examen staan op de volgende pagina.

Om vast te stellen in welke mate vetzuurresten van onverzadigde vetzuren in de esters voorkomen, kan men het zogenaamde joodgetal van de olie bepalen. Het joodgetal is gedefinieerd als het aantal gram I_2 dat door 100 gram olie geaddeerd zou worden als men ervan uitgaat dat de additie van I_2 aan onverzadigde verbindingen volledig verloopt:

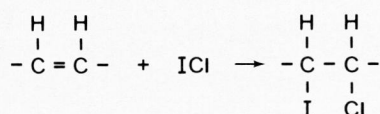


Men heeft vastgesteld dat de esters in de olie van palmpitten vetzuurresten bevatten van uitsluitend palmitinezuur, stearinezuur, oliezuur en linolzuur. De molverhouding waarin deze vetzuurresten in de olie blijken voor te komen is

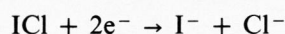
palmitaat : stearaat : oleaat : linolaat =
45,2 : 7,20 : 38,1 : 9,50.

- 23 □ Bereken uit deze gegevens het te verwachten joodgetal van de olie van palmpitten. Neem hierbij aan dat de gemiddelde molecuulmassa van de tri-esters 849 u is.

Omdat de additie van I_2 aan onverzadigde verbindingen in werkelijkheid niet goed verloopt, voert men bepalingen van het joodgetal uit met joodmonochloride, ICl . De additie van joodmonochloride aan onverzadigde verbindingen verloopt wel volledig:



Men wil het joodgetal van olie uit lijnzaad bepalen. Daartoe voegt men 25,0 ml van een oplossing van joodmonochloride toe aan een oplossing van 0,400 gram van de olie in een geschikt oplosmiddel. Vervolgens titreert men het overgebleven joodmonochloride met een 0,183 M natriumthiosulfaatoplossing. Hiervan blijkt 17,0 ml nodig te zijn. Bij deze titratie vindt de volgende omzetting plaats:



Tevens titreert men 25,0 ml van de gebruikte joodmonochloride-oplossing met een 0,183 M natriumthiosulfaatoplossing. Hiervan blijkt 33,3 ml nodig te zijn.

- 24 □ Bereken het joodgetal van de onderzochte olie.

Einde