

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

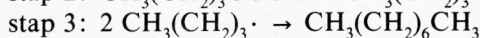
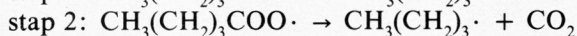
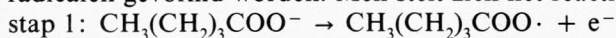
Als men fenylethaanzuur ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$) laat reageren met persulfaat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) worden onder andere koolstofdioxide en 1,2-difenylethaan ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) gevormd; het $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ wordt in SO_4^{2-} omgezet. Deze reactie van fenylethaanzuur met persulfaat is een redoxreactie.

- 1 □ Geef van elk van de beide halfreacties de vergelijking.

Eenzelfde soort omzetting, waarbij een koolwaterstof en koolstofdioxide gevormd worden, kan men ook anders bewerkstelligen. Men kan dit doen door een carbonzuur en het natriumzout van dat carbonzuur, samen opgelost in methanol, te elektrolyseren. Bij zo'n elektrolyse wordt voortdurend geroerd. Zo kan men octaan verkrijgen door elektrolyse van een oplossing van pentaanzuur ($\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$) en natriumpentanoaat ($\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-\text{Na}^+$) in methanol. Om deze oplossing te bereiden wordt aan een oplossing van pentaanzuur in methanol eerst een klein beetje natrium toegevoegd. Hierdoor treedt een omzetting op waarvan men aanneemt dat deze via twee deelreacties verloopt: deelreactie 1: natrium reageert met methanol; deelreactie 2: één van de soorten deeltjes, ontstaan in deelreactie 1, reageert verder met pentaanzuurmolekulen, waarbij onder andere $\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$ ionen worden gevormd.

- 2 □ Geef de vergelijkingen van de deelreacties 1 en 2 en leid daaruit de vergelijking van de totale omzetting af.

Het aldus ontstane $\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$ reageert tijdens de elektrolyse aan de positieve elektrode. Hierbij ontstaan octaan en koolstofdioxide. Men veronderstelt dat hierbij tussentijds radicalen gevormd worden. Men stelt zich het reactiemechanisme als volgt voor:



Men heeft dit reactiemechanisme onderzocht door de elektrolyse uit te voeren in aanwezigheid van fenyletheen. Na afloop van dat experiment bleek dat ook wat polyfenyletheen gevormd was.

- 3 □ Leg, uitgaande van het beschreven mechanisme, uit hoe bij dit experiment de vorming van polyfenyletheen uit fenyletheen plaatsvindt.

Tijdens de elektrolyse van een oplossing van pentaanzuur en natriumpentanoaat in methanol reageert aan de negatieve elektrode pentaanzuur, onder vorming van $\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$ en H_2 . Als het pentaanzuur op is, reageert aan de negatieve elektrode methanol.

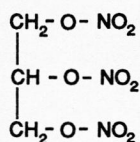
- 4 □ Leid af hoeveel mol octaan maximaal gevormd kan worden bij elektrolyse van een oplossing met 0,20 mol pentaanzuur en 0,020 mol natriumpentanoaat in methanol.

Als men oplossingen van andere organische zuren en hun natriumzouten in methanol elektrolyseert, treden dezelfde soorten reacties op, naar men aanneemt volgens hetzelfde mechanisme. Men zou octaan dus ook kunnen bereiden door elektrolyse van een mengsel van twee andere alkaanzuren dan pentaanzuur en de natriumzouten van die twee alkaanzuren, alle stoffen samen opgelost in methanol.

- 5 □ Geef de structuurformules van twee andere alkaanzuren dan pentaanzuur, die men kan gebruiken om octaan door middel van elektrolyse te bereiden.
- 6 □ Leg uit, mede aan de hand van het beschreven mechanisme, of het aantal mol octaan dat per mol CO_2 ontstaat bij de laatstgenoemde bereidingswijze, groter zal zijn dan of kleiner zal zijn dan of gelijk zal zijn aan het aantal mol octaan dat per mol CO_2 ontstaat bij de eerstgenoemde bereidingswijze (uitgaande van een oplossing van pentaanzuur en natriumpentanoaat).

Opgave 2

Een bekende explosieve stof is glyceryltrinitraat:

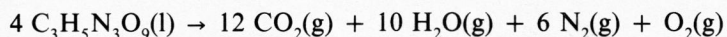


Glyceryltrinitraat wordt bereid door glycerol te veresteren met salpeterzuur. Het salpeterzuur wordt in overmaat toegevoegd. De verestering vindt plaats onder invloed van zwavelzuur.

Deze bereiding kan uitgevoerd worden via een batchproces. Bij zo'n proces wordt een reactor gevuld met 100 kg glycerol, 250 kg salpeterzuur en 150 kg zwavelzuur. Bij de omstandigheden waaronder de reactie verloopt, worden alleen glyceryltrinitraat en water gevormd; alle betrokken stoffen zijn onder die omstandigheden vloeibaar. Na volledige omzetting van het glycerol wordt de inhoud van de reactor afgetapt.

- 7 ☐ Bereken het massapercentage glyceryltrinitraat in het afgetapte mengsel.

Bij de explosie van glyceryltrinitraat ontleedt deze stof:



Bij deze reactie komt veel energie vrij.

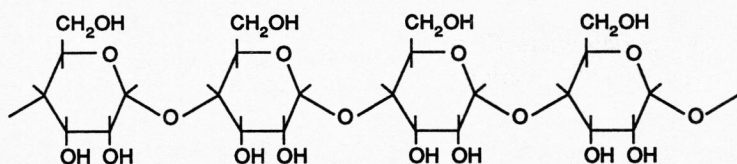
- 8 ☐ Bereken de enthalpieverandering (298 K, $p = p_0$) van deze reactie per mol glyceryltrinitraat. Gebruik hierbij gegevens uit Binas en het gegeven dat de vormingsenthalpie van glyceryltrinitraat $-3,56 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ (298 K, $p = p_0$) bedraagt.

De ontleding van glyceryltrinitraat kan opgevat worden als een interne verbranding: de voor de verbranding benodigde zuurstof is in de verbinding zelf aanwezig. In het geval van glyceryltrinitraat is de interne verbranding volledig: er is voldoende zuurstof aanwezig om de stof volledig te verbranden, onder vorming van koolstofdioxide, waterdamp en stikstof. In dit geval blijft zelfs nog zuurstof over.

Een andere explosieve stof is schietkatoen.

Schietkatoen ontstaat door cellulose volledig te veresteren met salpeterzuur.

Een deel van de structuurformule van cellulose is als volgt weer te geven:

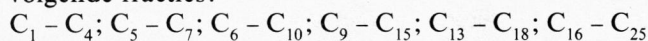


Ook bij de explosie van schietkatoen vindt ontleding plaats. Deze ontleding kan eveneens opgevat worden als een interne verbranding.

- 9 ☐ Geef de molekuulformule van schietkatoen.
10 ☐ Leg aan de hand van de molekuulformule van schietkatoen uit of de interne verbranding in dit geval volledig is.

Opgave 3

In een oliaffinaderij wordt aardolie onderworpen aan een destillatie. Hierbij wordt de aardolie tot ongeveer 380 °C verhit, waarbij het mengsel voor het grootste deel in dampvorm overgaat. De verhitte vloeistof en de ontstane damp worden in een destillatietoren geleid. De temperatuur in zo'n destillatietoren neemt van beneden naar boven af. In deze destillatietoren vindt een eerste scheiding van de aardolie in fracties plaats. Al naar gelang het aantal koolstofatomen in de molekulen onderscheidt men de volgende fracties:



Elke fractie wordt op een afzonderlijke plaats in de destillatietoren afgetapt.

- 11 □ Leg uit of de fractie $C_{16} - C_{25}$ beneden dan wel boven in de destillatietoren wordt afgetapt.

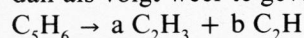
De samenstelling van een aardoliefractie wordt wel aangegeven door middel van de zogenoemde H/C verhouding. Hieronder verstaat men het volgende quotiënt:

$$\text{H/C verhouding} = \frac{\text{gemiddeld aantal H atomen in de molekulen}}{\text{gemiddeld aantal C atomen in de molekulen}}$$

- 12 □ Leg uit welke van de aardoliefracties $C_1 - C_4$ of $C_5 - C_7$ de hoogste H/C verhouding zal hebben als beide fracties uitsluitend uit alkanen zouden bestaan.

Een aardoliefractie als $C_{16} - C_{25}$ is in de praktijk niet direct bruikbaar. Deze fractie wordt daarom meestal gekraakt. Kraak vindt plaats bij verhoogde temperatuur (ongeveer 520 °C). Daarbij ontstaat, naast het gewenste kraakprodukt, een ongewenst bijprodukt, de zogenoemde coke. Deze coke heeft een lage H/C verhouding. Een voorbeeld van een molecuul zoals dat in coke kan voorkomen is $C_{120}H_{60}$.

Op zekere dag werd in een kraakinstallatie een mengsel van koolwaterstoffen met een H/C verhouding van 1,20 ingevoerd. Het kraakprodukt bestond uit een mengsel van koolwaterstoffen met een H/C verhouding van 1,50 en de H/C verhouding van de ontstane coke bedroeg 0,50. De samenstelling van de genoemde mengsels met de H/C verhoudingen 1,20, 1,50 en 0,50 kan ook worden weergegeven met verhoudingsformules: respectievelijk C_5H_6 , C_2H_3 en C_2H . Het beschreven kraakproces is dan als volgt weer te geven:



- 13 □ Bereken de verhouding $a : b$.
14 □ Bereken, uitgaande van het antwoord op vraag 13, welk massapercentage – afgerond op een geheel getal – van het mengsel met H/C verhouding 1,20 was omgezet in coke.

Opgave 4

Sommige stoffen geleiden elektrische stroom goed.

Het goed of slecht geleiden van elektrische stroom hangt samen met het bindingstype in de stof.

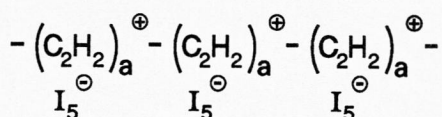
- 15 □ Geef van elk van de stoffen K(s), KBr(s) en Br₂(l) aan welk(e) bindingstype(n) in de stof voorkomt (voorkomen) en of de stof (in de aangegeven aggregatietoestand) elektrische stroom goed zal geleiden.

De meeste soorten plastic staan bekend als slechte geleiders van elektrische stroom. Er zijn echter ook plasticsoorten die de stroom goed geleiden. Eén van die stroomgeleidende plastics kan gemaakt worden uit polyethyn, (C₂H₂)_n. Polyethyn kan onder andere voorkomen in de vorm van trans-polyethyn.

- 16 □ Geef van trans-polyethyn een gedeelte uit het midden van een polymeermolekuul zodanig in structuurformule weer dat daaruit blijkt hoe de posities van de atomen ten opzichte van elkaar zijn. Dit gedeelte dient te zijn opgebouwd uit vier monomeereenheden.

Door polyethyn in contact te brengen met jooddamp ontstaat zogenoemd „gedoopt polyethyn”. Dit gedoopt polyethyn is een goede geleider van elektrische stroom. Onder de dope-concentratie in dit polyethyn verstaat men het aantal mol opgenomen I₂ per mol koolstof van het monomeer.

Indien een overmaat I₂ wordt gebruikt bij het dopen van polyethyn ontstaat gedoopt polyethyn waarvan men aanneemt dat de structuur kan worden weergegeven met:

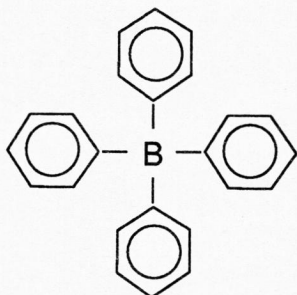


Voor dit gedoopt polyethyn heeft men vastgesteld dat de dope-concentratie een waarde heeft van 0,31.

- 17 □ Bereken de waarde van a.

Opgave 5

Bij analyses wordt soms gebruik gemaakt van oplossingen waarin zich tetrafenylboraat-ionen bevinden. Het tetrafenylboraat-ion is als volgt weer te geven:

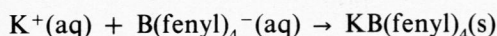


- 18 □ Leg uit, uitgaande van de elektronenconfiguratie van een booratom, dat het tetrafenylboraat-ion een lading 1 – moet hebben.

Het tetrafenylboraat-ion wordt in het vervolg van deze opgave als B(fenyl)₄[–] weergegeven.

Natriumtetrafenylboraat (NaB(fenyl)_4) is een zout dat goed oplosbaar is in water. Kaliumtetrafenylboraat (KB(fenyl)_4) daarentegen is slecht oplosbaar in water. Hiervan kan men gebruik maken om het K^+ gehalte van bijvoorbeeld een kunstmestoplossing te bepalen.

Bij zo'n bepaling werd aan 25,0 ml van de kunstmestoplossing een overmaat natriumtetrafenylboraat-oplossing toegevoegd. Daarbij trad uitsluitend de volgende reactie op:



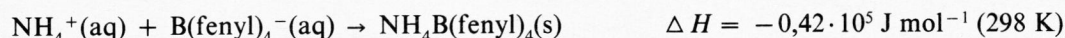
De massa van het neergeslagen kaliumtetrafenylboraat bleek 0,755 gram te bedragen.

- 19 □ Bereken $[\text{K}^+(\text{aq})]$ in de kunstmestoplossing in mol l^{-1} .

Als zich in een kunstmestoplossing naast $\text{K}^+(\text{aq})$ ionen ook nog $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ionen bevinden, kan de boven beschreven methode niet zonder meer gebruikt worden. Ammoniumtetrafenylboraat is namelijk óók slecht oplosbaar. Om het K^+ gehalte van zo'n oplossing te kunnen bepalen moet men eerst het $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ verwijderen. Men kan dat doen door een oplossing van een stof X in overmaat toe te voegen en daarna één van de reactieproducten te verwijderen.

- 20 □ Geef de formule van een stof X die men daartoe kan toevoegen.
21 □ Welke handeling moet men vervolgens verrichten om het betreffende reactieproduct te verwijderen?

De reacties die optreden als men aan een oplossing die $\text{K}^+(\text{aq})$ en $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ bevat een natriumtetrafenylboraat-oplossing toevoegt, zijn beide exotherm:



Uit bovenstaande gegevens volgt dat het verschil in reactie-enthalpie bij 298 K tussen beide bovengenoemde reacties $0,07 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ bedraagt.

- 22 □ Bereken, met bovenstaande gegevens en gegevens uit Binas, het verschil tussen de roosterenthalpieën van kaliumtetrafenylboraat en ammoniumtetrafenylboraat.

Van de optredende warmte-effecten kan men gebruik maken om de gehaltes aan K^+ en NH_4^+ van een kunstmestoplossing te bepalen.

Daartoe wordt de oplossing getitreerd met een oplossing van natriumtetrafenylboraat.

Door het verloop van de temperatuur te volgen, kan men het eindpunt van de titratie vaststellen. De titratievloeistof wordt met een constante, nauwkeurig bekende snelheid toegevoegd. Uit de tijd die nodig is om vanaf het begin van de titratie het eindpunt te bereiken, is af te leiden hoeveel natriumtetrafenylboraat-oplossing nodig is om al het K^+ en NH_4^+ neer te slaan.

Bij zo'n bepaling werd 0,425 g kunstmest opgelost in water.

Aan deze oplossing werd, na verwijdering van alle NH_4^+ , een 0,100 M natriumtetrafenylboraat-oplossing toegevoegd met een constante snelheid van 4,40 ml per minuut. Het eindpunt van de titratie werd bereikt na 84 seconden.

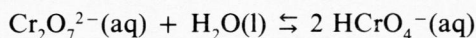
Vervolgens werd opnieuw 0,425 g kunstmest opgelost in water.

Aan deze oplossing werd eveneens 0,100 M natriumtetrafenylboraat-oplossing toegevoegd, weer met een constante snelheid van 4,40 ml per minuut. Nu werd het eindpunt van de titratie bereikt na 162 seconden.

- 23 □ Bereken het massapercentage K^+ in de kunstmest.
24 □ Bereken het massapercentage NH_4^+ in de kunstmest.

Opgave 6

Als men het zout kaliumdichromaat in water oplost stelt zich het volgende evenwicht in:



Omdat HCrO_4^{-} een zwak zuur is, kan het bovengenoemde evenwicht beïnvloed worden door de pH van de oplossing te veranderen.

- 25 □ Leg uit of $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})]$ groter of kleiner wordt als men de pH van de oplossing verhoogt. Neem aan dat de volumeverandering als gevolg van de pH verandering te verwaarlozen is.

De evenwichtsvoorwaarde voor bovengenoemd evenwicht luidt:

$$\frac{[\text{HCrO}_4^{-}(\text{aq})]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})]} = K$$

Om de waarde van K te bepalen is een oplossing gemaakt door $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ op te lossen in een bufferoplossing en het verkregen mengsel met water aan te vullen tot 1,0 liter. Deze oplossing wordt in deze opgave oplossing A genoemd. De pH van oplossing A was zodanig dat aangenomen mag worden dat uitsluitend $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ en $\text{HCrO}_4^{-}(\text{aq})$ als Cr bevattende deeltjes voorkwamen. Van deze oplossing werd de extinctie bij 370 nm gemeten. De gemeten extinctie is de som van de extincties, veroorzaakt door $\text{HCrO}_4^{-}(\text{aq})$ en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$. Met behulp van de gemeten extinctie kan men de waarde van K uitrekenen. Voor deze berekening heeft men de waarden van de molaire extinctiecoëfficiënten (ϵ) van $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ en $\text{HCrO}_4^{-}(\text{aq})$ bij 370 nm nodig. Voor $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ is $\epsilon = 7,27 \cdot 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en voor $\text{HCrO}_4^{-}(\text{aq})$ is $\epsilon = 4,81 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

De extinctie van oplossing A werd gemeten in een cuvet. De afmetingen van deze cuvet waren zodanig dat het licht een weg van 1,00 cm door de oplossing aflegt. Bij 370 nm bedroeg de gemeten extinctie van oplossing A 1,228. De spectrofotometer was zodanig ingesteld dat de extinctie bij 370 nm van gedestilleerd water, gemeten in dezelfde cuvet, 0,000 was. Men mag dan aannemen dat de extinctie van oplossing A uitsluitend door het $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ en het $\text{HCrO}_4^{-}(\text{aq})$ wordt veroorzaakt.

- 26 □ Bereken de waarde van K die uit dit experiment volgt.

Einde