

**Dit examen bestaat uit 24 vragen.
Voor elk vraagnummer is aangegeven hoeveel
punten met een goed antwoord behaald kunnen
worden.**

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.

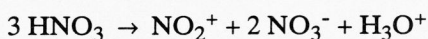
Opgave 1

In geconcentreerd salpeterzuur zijn, behalve NO_3^- en H_3O^+ , ook nitronium-ionen (NO_2^+) aanwezig.

In een nitronium-ion zijn de O atomen niet aan elkaar gebonden. De positieve lading in dit ion bevindt zich uitsluitend op N.

4p 1 Geef de elektronenformule van het NO_2^+ ion.

De vorming van NO_2^+ , NO_3^- en H_3O^+ in geconcentreerd salpeterzuur kan als volgt worden weergegeven:



Men kan zich voorstellen dat deze reactie in drie stappen verloopt.

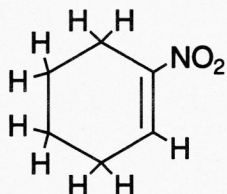
Stap 1: Uit telkens twee molekulen salpeterzuur worden twee ionen gevormd; één van deze twee ionen is het geconjugeerde zuur van salpeterzuur.

Stap 2: Van het ontstane geconjugeerde zuur van salpeterzuur wordt een molekuul water afgesplitst.

Stap 3: Het ontstane molekuul water reageert verder met een molekuul salpeterzuur.

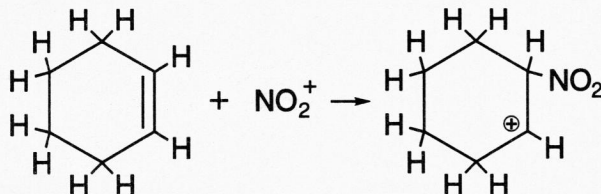
6p 2 Geef voor elk van de drie genoemde stappen de reactievergelijking.

Geconcentreerd salpeterzuur kan reageren met organische verbindingen. Zo kan geconcentreerd salpeterzuur reageren met cyclohexeen (C_6H_{10}). Daarbij ontstaat onder andere 1-nitrocyclohexeen:

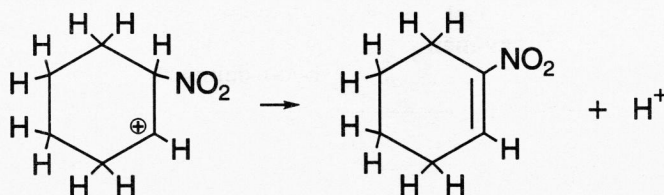


Men neemt aan dat de vorming van 1-nitrocyclohexeen uit cyclohexeen verloopt volgens het hieronder beschreven mechanisme.

Stap 1: In een molekuul cyclohexeen hecht een NO_2^+ ion zich aan één van de twee C atomen waar de dubbele binding tussen zit; de dubbele binding wordt een enkele binding en de positieve lading (\oplus) komt op het andere C atoom te zitten (C^\oplus):



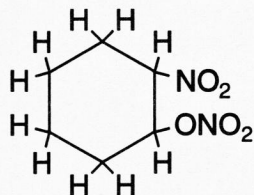
Stap 2: Van het ontstane positieve ion wordt H^+ afgesplitst; deze afsplitsing vindt plaats aan een C atoom naast C^\oplus , waardoor vervolgens een dubbele binding kan ontstaan:



Als geconcentreerd salpeterzuur reageert met cyclohexeen, ontstaat behalve 1-nitrocyclohexeen nog een ander nitrocyclohexeen.

- 4p 3 Leg aan de hand van het beschreven mechanisme uit welke structuurformule dat andere nitrocyclohexeen heeft. Geef die structuurformule op dezelfde manier weer als de eerder gegeven structuurformule van 1-nitrocyclohexeen.

Bij het reageren van geconcentreerd salpeterzuur met cyclohexeen ontstaat in het reactiemengsel ook een stof met de volgende structuurformule:

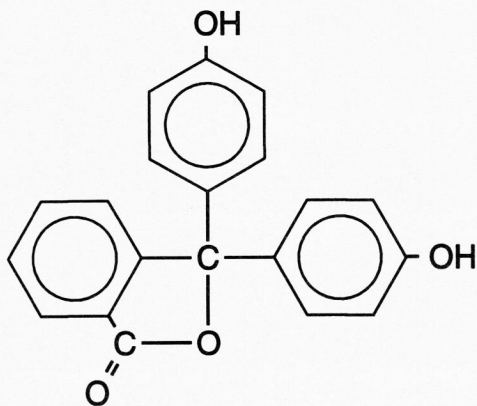


Men verklaart de vorming van deze stof als volgt: deeltjes die in het reactiemengsel aanwezig zijn, reageren met deeltjes die volgens het genoemde mechanisme tussentijds aanwezig zijn.

- 4 Welke deeltjes reageren dan volgens deze verklaring met elkaar onder vorming van die stof?

Opgave 2

Fenolftaleïne heeft de volgende structuurformule:



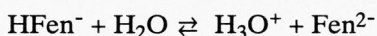
Fenolftaleïne is een tweewaardig zuur, dat wil zeggen dat per molecuul twee H^+ ionen kunnen worden afgestaan. Deze H^+ ionen kunnen uitsluitend door de OH groepen in het molecuul worden afgesplitst. In het vervolg van deze opgave wordt ongeïoniseerd fenolftaleïne als H_2Fen weergegeven. Als een molecuul H_2Fen één H^+ ion afstaat, wordt een gevormd negatief ion weergegeven als $HFen^-$.

Een ion $HFen^-$ bevat een asymmetrisch C atoom. Toch is een oplossing waarin uit H_2Fen molekulen $HFen^-$ ionen zijn ontstaan, niet optisch actief.

- 4p 5 Leg uitgaande van de structuurformule van H_2Fen uit, hoe het komt dat zo'n oplossing niet optisch actief is.

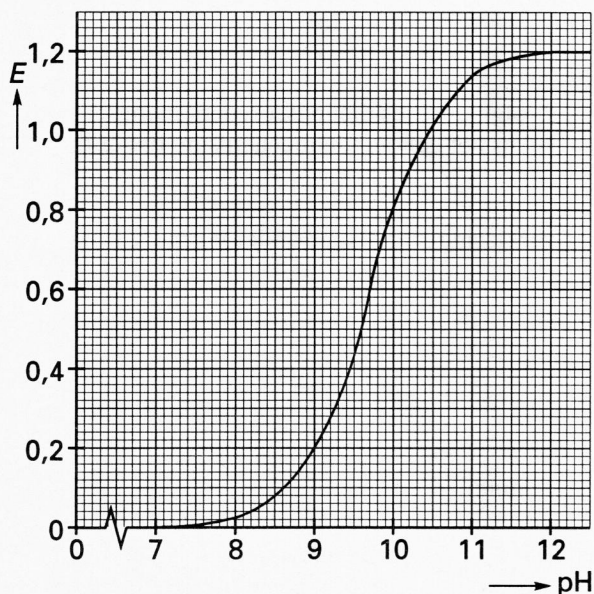
Als een molecuul H_2Fen twee H^+ ionen afstaat, ontstaat een ion Fen^{2-} . Oplossingen waarin het fenolftaleïne alleen als H_2Fen en $HFen^-$ voorkomt, zijn kleurloos; als echter ook (een redelijke hoeveelheid) Fen^{2-} aanwezig is, dan is de oplossing gekleurd. Hierop berust het gebruik van fenolftaleïne als indicator bij zuur-base titraties.

De tweede ionisatiestap kan worden weergegeven door het volgende evenwicht:



Ter bepaling van de waarde van K_z van HFen^- bij 298 K heeft men een reeks bufferoplossingen gemaakt met pH waarden variërend van 7,0 tot 12,5. Deze bufferoplossingen hadden allemaal hetzelfde volume. Aan al deze oplossingen was evenveel van een oplossing van fenolftaleïne toegevoegd. In geen van de verkregen oplossingen was nog ongeïoniseerd H_2Fen aanwezig. Van elk van de aldus verkregen oplossingen heeft men bij 298 K de extinctie bepaald. Elke extinctiebepaling vond plaats bij dezelfde golflengte en met dezelfde cuvet. Men mag aannemen dat alleen Fen^{2-} licht van deze golflengte absorbeert. De gemeten extincties E werden in een diagram uitgezet tegen de pH van de oplossingen. Daarbij werd het volgende diagram verkregen:

diagram

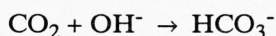


- 4p **6** Leg uit hoe verklaard moet worden dat de extinctie eerst toeneemt en daarna (na $\text{pH} = 12$) gelijk blijft.

Uit het diagram is af te lezen bij welke pH 50% van het HFen^- is omgezet in Fen^{2-} .

- 1p **7** Geef die pH in één decimaal nauwkeurig.
4p **8** Leid de waarde van K_z van HFen^- (bij 298 K) af.

Titreert men zoutzuur met natronloog, met fenolftaleïne als indicator, dan is het eindpunt van de titratie bereikt als de oplossing lichtroze is geworden. Na verloop van enige tijd wordt de oplossing weer kleurloos. Dit moet worden toegeschreven aan het feit dat CO_2 uit de lucht met de (geringe) overmaat OH^- reageert, zodat de pH van de oplossing beneden 8,2 (de ondergrens van het pH-omslagtraject van fenolftaleïne) komt. De vergelijking van deze reactie is:



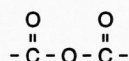
Iemand meende het ontkleuren van de oplossing, na het bereiken van het eindpunt van de boven beschreven titratie, te kunnen tegengaan door de titratie-erlenmeyer dan af te sluiten met een stop.

Het volume van de ontstane oplossing was 30 ml. De pH van de roze gekleurde oplossing was 9,0. Het volume van de lucht in de afgesloten erlenmeyer was 90 cm^3 .

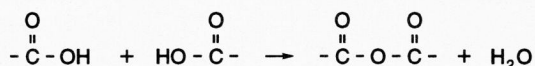
- 5p **9** Laat met een berekening zien of die 90 cm^3 lucht (298 K, $p = p_0$) voldoende CO_2 bevat om die oplossing te ontkleuren. Lucht bevat 0,035 volumepercent CO_2 . Maak verder onder andere gebruik van een gegeven uit Binas tabel 7.

Opgave 3

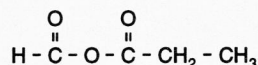
Zuuranhydriden zijn verbindingen waarvan de karakteristieke groep in de molekulen de volgende structuur heeft:



Zuuranhydriden kunnen bereid worden uit carbonzuren in aanwezigheid van difosforpentaoxide. Daarbij ontstaat uit twee molekulen carbonzuur door afsplitsing van een molecuul water een molecuul zuuranhydride:

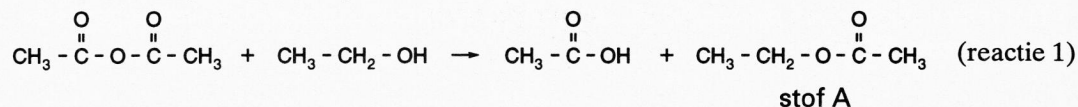


Als aan een mengsel van methaanzuur en propaanzuur difosforpentaoxide wordt toegevoegd, treden reacties op waarbij drie zuuranhydriden ontstaan. Eén van die zuuranhydriden heeft de volgende structuurformule:



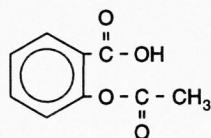
- 10 Geef de structuurformules van de andere twee zuuranhydriden.

Zuuranhydriden kunnen reageren met alcoholen. Zo reageert azijnzuuranhydride met ethanol. Daarbij ontstaan azijnzuur en stof A.



- 11 Geef de naam van stof A.

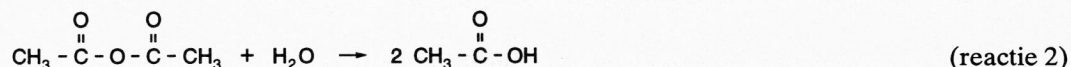
Dit type reactie, waarbij uit een zuuranhydride en een alcohol een carbonzuur en een verbinding zoals stof A ontstaan, wordt toegepast bij de bereiding van aspirine. De structuurformule van aspirine is:



Bij de bereiding van aspirine reageert azijnzuuranhydride met een stof B.

- 12 Geef de structuurformule van stof B.

Als azijnzuuranhydride wordt toegevoegd aan een ethanol-water-mengsel treedt behalve reactie 1 ook de volgende reactie op:



Met behulp van azijnzuuranhydride is het mogelijk om het ethanolgehalte van een ethanol-water-mengsel te bepalen.

Aan een bepaalde hoeveelheid van zo'n mengsel heeft men 2,00 mmol azijnzuuranhydride toegevoegd; dit is een overmaat. Nadat al het ethanol en water hadden gereageerd, heeft men door toevoeging van extra water het overgebleven azijnzuuranhydride omgezet in azijnzuur. Tenslotte heeft men het ontstane azijnzuur in oplossing getitreerd met 0,0868 M natronloog. Hiervan was 27,1 ml nodig.

Door het aantal mmol ethanol in de onderzochte hoeveelheid ethanol-water-mengsel x te stellen kan, mede met behulp van bovenstaande gegevens, berekend worden hoeveel mg ethanol in het mengsel zat.

- 13 Bereken het aantal mg ethanol in de onderzochte hoeveelheid ethanol-water-mengsel.

Opgave 4

Uit nikkelerts kan op verschillende manieren nikkel bereid worden. Bij één van die bereidingswijzen ontstaat als tussenproduct een mengsel waarin Ni en NiO, naast verschillende andere vaste stoffen, aanwezig zijn. Dit mengsel kan reageren met koolstofmonooxide; hierbij wordt zowel Ni als NiO omgezet in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (nikkeltetracarbonyl):



Reactie 1 is een evenwichtsreactie.

- 3p 14 Geef de evenwichtsvoorwaarde van reactie 1.

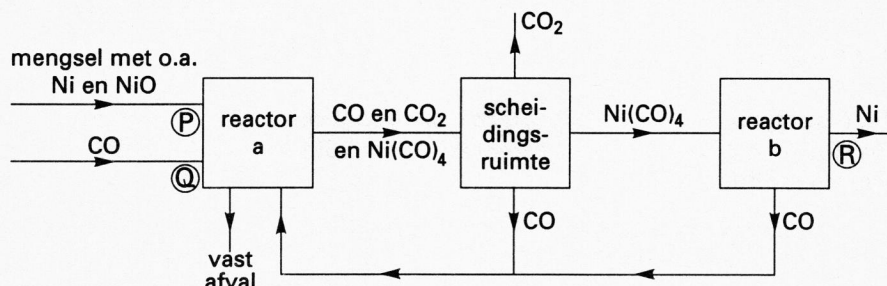
Reactie 1 is geen redoxreactie, reactie 2 wel.

- 4p 15 Leg uit welke soort deeltjes (nikkelionen of zuurstofionen of koolstofmonooxide-molekulen) in reactie 2 als oxidator optreedt. Verwerk in de uitleg de ladingsverandering van die soort deeltjes.

Uit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kan zeer zuiver Ni worden bereid.

Het boven beschreven proces dat als continu proces wordt uitgevoerd, is weergegeven in onderstaand blokschema.

blokschema



Men mag aannemen dat in reactor a geen andere reacties plaatsvinden dan de boven genoemde reacties 1 en 2.

De omstandigheden in reactor a zijn zodanig dat alle Ni en NiO worden omgezet in $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Het evenwicht van reactie 1 is in dit geval dus aflopend naar rechts.

Het $\text{Ni}(\text{CO})_4$, dat in reactor b wordt geleid, wordt daar volledig omgezet in Ni en CO; het evenwicht van reactie 1 is dan dus aflopend naar links.

De temperatuur in reactor b is nagenoeg gelijk aan die in reactor a. De druk die in reactor b wordt toegepast, verschilt echter aanzienlijk van de druk in reactor a.

- 4p 16 Leg uit of de druk in reactor b hoger dan wel lager moet zijn dan de druk in reactor a. Verwerk in de uitleg de reden waarom het evenwicht van reactie 1 naar links afloopt.

Om de temperatuur in reactor a niet hoger te laten worden dan gewenst, is het noodzakelijk dat deze reactor gekoeld wordt. De mate waarin gekoeld moet worden is onder andere afhankelijk van de enthalpieverandering van reactie 2. Deze reactie-enthalpie kan men berekenen uit de enthalpieverandering van reactie 1 en de vormingsenthalpie van NiO. Daarnaast zijn nog enkele gegevens nodig uit tabel 57a van Binas.

Van reactie 1 bedraagt de enthalpieverandering voor de reactie naar rechts $-2,11 \cdot 10^5$ joule per mol Ni; de vormingsenthalpie van NiO bedraagt $-2,44 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.

- 4p 17 Bereken voor reactie 2 de enthalpieverandering in joule per mol NiO.

De hoeveelheid teruggeleid CO is niet voldoende om het hele proces continu te laten verlopen. Via ④ (zie blokschema) moet daarom aanhoudend een extra hoeveelheid CO worden toegevoerd.

Om het proces continu te laten verlopen moet het aantal mol CO dat per minuut bij ④ in reactor a moet worden toegevoerd, gelijk zijn aan het aantal mol NiO dat per minuut (via het mengsel bij ⑤) wordt toegevoerd.

- 4p 18 Leg uit waarom het aantal mol CO dat per minuut bij ④ wordt toegevoerd, gelijk moet zijn aan het aantal mol NiO dat per minuut wordt toegevoerd.

Per kg mengsel dat bij ⑤ wordt toegevoerd, wordt 220 g CO bij ④ ingeleid en wordt 210 g vast afval uit reactor a afgevoerd.

- 5p 19 Bereken hoeveel g Ni(s) bij ⑥ (zie blokschema) uit reactor b komt per kg mengsel dat bij ⑤ wordt toegevoerd.

Opgave 5

Bij het meten van ozonconcentraties in lucht wordt een bufferoplossing gebruikt met een pH die iets groter dan 7 is.

Voor het maken van die bufferoplossing kan gebruik worden gemaakt van K_3PO_4 en KH_2PO_4 . Door deze twee stoffen aan water toe te voegen treedt een reactie tussen PO_4^{3-} en $H_2PO_4^-$ op. De stoffen K_3PO_4 en KH_2PO_4 worden in een zodanige molverhouding toegevoegd dat een bufferoplossing met een pH iets groter dan 7 ontstaat. In deze bufferoplossing, waarin (vrijwel) geen PO_4^{3-} meer aanwezig is, geldt $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$.

- 2p 20 Geef de vergelijking van de reactie tussen PO_4^{3-} en $H_2PO_4^-$.
3p 21 Leid af in welke molverhouding ($K_3PO_4 : KH_2PO_4$) deze stoffen moeten worden toegevoegd om de genoemde oplossing met $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$ te maken.

Voor gebruik bij het meten van ozonconcentraties wordt in de bufferoplossing met een pH iets groter dan 7 eerst wat KBr opgelost.

Als in de aldus ontstane oplossing ozonhoudende lucht geleid wordt, reageert het ozon snel en volledig met Br^- :



Het O_2 uit de ingeleide lucht reageert niet met het Br^- .

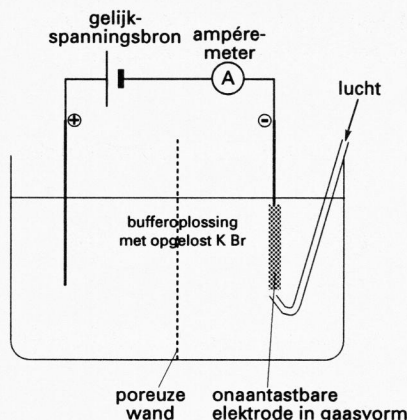
Een leerling zegt hierover het volgende: "Wat gek dat O_2 uit de ingeleide lucht niet reageert, want uit tabel 48 van Binas blijkt dat V° van $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$ vrijwel gelijk is aan V° van $O_3 + H_2O + 2 e^- \rightarrow O_2 + 2 OH^-$ ".

- 3p 22 Leg uit welke fout de leerling in deze redenering maakt.

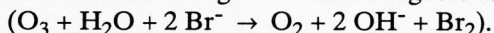
Let op: de laatste vragen van dit examen staan op de volgende pagina.

De genoemde bufferoplossing met opgelost KBr wordt gebruikt in een zogenoemde ozonmeter. Een ozonmeter is als volgt schematisch weer te geven.

ozonmeter



Het ozon uit de ingeleide lucht reageert volgens reactie 1



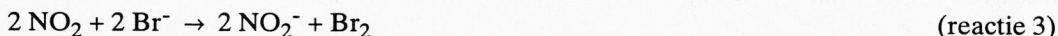
In de ozonmeter wordt het gevormde Br_2 vervolgens aan de negatieve elektrode snel en volledig omgezet in Br^- :



Tegelijkertijd vindt aan de positieve elektrode een reactie plaats waarbij elektronen worden afgegeven; deze reactie speelt verder bij de metingen geen rol.

De spanning is zodanig ingesteld dat alleen een stroom loopt als Br_2 aan de negatieve elektrode kan reageren. Als de hoeveelheid lucht die per seconde wordt ingevoerd constant wordt gehouden, dan is de gemeten stroomsterkte evenredig met de ozonconcentratie.

Lucht kan als verontreiniging, naast ozon, ook stikstofdioxide bevatten. Ook stikstofdioxide reageert in de ozonmeter snel en volledig met Br^- :



Om van verontreinigde lucht de stikstofdioxideconcentratie en de ozonconcentratie te bepalen worden drie metingen verricht met de beschreven ozonmeter. Bij elke meting wordt per seconde hetzelfde volume lucht doorgeleid.

Meting 1

Men meet de stroomsterkte als de lucht met ozon en stikstofdioxide door de ozonmeter wordt geleid. De gemeten stroomsterkte blijkt $7,6 \cdot 10^{-7}$ A te zijn.

Meting 2

Men behandelt de lucht eerst zodanig dat de aanwezige ozon ontleedt volgens $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$. Hierna leidt men de lucht, die dan geen ozon maar wel stikstofdioxide bevat, door de ozonmeter en meet de stroomsterkte. De stroomsterkte blijkt $2,0 \cdot 10^{-7}$ A te zijn.

Om uit de meetresultaten het gehalte aan ozon en het gehalte aan stikstofdioxide in de verontreinigde lucht te kunnen berekenen wordt een ijkmeting uitgevoerd met lucht die geen stikstofdioxide bevat, maar wel een bekend gehalte aan ozon.

Meting 3 (ijkmeting)

Men meet de stroomsterkte als lucht die $2,0 \cdot 10^{-13}$ mol ozon per cm^3 bevat, door de ozonmeter wordt geleid. De gemeten stroomsterkte blijkt $9,6 \cdot 10^{-8}$ A te zijn.

- 3p **23** Bereken het aantal mol ozon per cm^3 van de lucht die bij meting 1 door de ozonmeter wordt geleid.
- 4p **24** Bereken het aantal mol stikstofdioxide per cm^3 van de onderzochte lucht.

Einde