

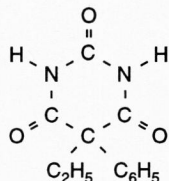
**Dit examen bestaat uit 25 vragen.
Voor elk vraagnummer is aangegeven hoeveel
punten met een goed antwoord behaald kunnen
worden.**

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

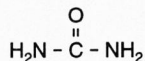
Luminal is een medicijn dat gebruikt kan worden als kalmeringsmiddel. De structuurformule van luminal kan als volgt worden weergegeven:



Bij de productie van medicijnen is het van belang om te weten of van een molecuulsoort optische isomeren bestaan. Het komt voor dat bij het bestaan van twee optische isomeren de éne isomeer wel als medicijn werkt en de andere niet. Van een molecuulsoort bestaan optische isomeren als in het molecuul een asymmetrisch koolstofatoom voorkomt.

- 3p 1 Leg uit of het koolstofatoom waar in de bovenstaande structuurformule de ethylgroep (C_2H_5) en de fenylgroep (C_6H_5) aan vastzitten, een asymmetrisch koolstofatoom is.

Eén van de stoffen die gebruikt worden bij de bereiding van luminal is ureum:



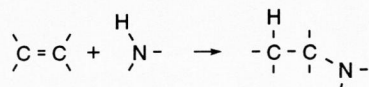
Als men ureum laat reageren met de di-ethyl-ester van ethylfenylpropaandizuur ontstaat luminal. Tijdens de reactie worden geen C - C bindingen verbroken. Naast luminal ontstaat bij deze reactie nog één andere stof.

- 4p 2 Geef de structuurformule van de *di-ethyl-ester* van ethylfenylpropaandizuur. Noteer, in de structuurformule van de di-ester, ethyl als C_2H_5 en fenyl als C_6H_5 .
- 3p 3 Geef de structuurformule van de verbinding die naast luminal ontstaat bij de reactie tussen ureum en de di-ethyl-ester van ethylfenylpropaandizuur.

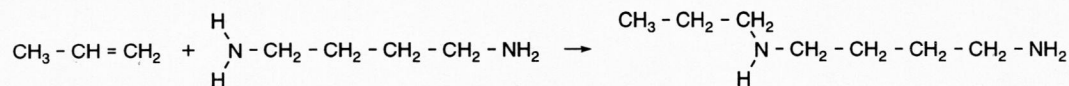
Opgave 2

Verbindingen waarvan de moleculen een $\text{C}=\text{C}$ groep bevatten, kunnen onder invloed van een geschikte katalysator reageren met verbindingen waarvan de moleculen een $\text{H}-\text{N}$ groep bevatten.

Daarbij treedt de volgende additie op:



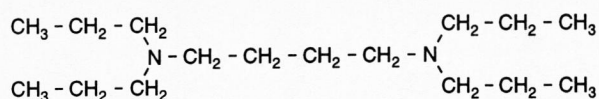
Zo reageert propeen (C_3H_6) met 1,4-butaandiamine ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) onder vorming van additieproducten met de formule $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2$. Eén van de reacties die optreedt, is de volgende:



Op grond van bovenstaande gegevens mag verwacht worden dat bij het reageren van propeen met 1,4-butaandiamine nog een ander additieproduct met de formule $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2$ gevormd wordt.

- 4p 4 Geef de structuurformule van dat andere additieproduct.

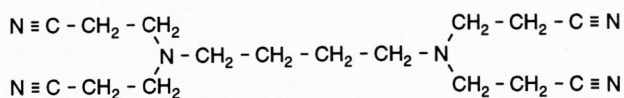
Bij het toevoegen van propaan aan 1,4-butaandiamine kan in het reactiemengsel ook een verbinding gevormd worden met de volgende structuurformule:



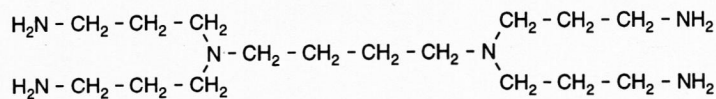
Men kan het ontstaan van deze verbinding verklaren met behulp van voorgaande gegevens.

- 3p **5** Leg aan de hand van voorgaande gegevens uit hoe het ontstaan van deze verbinding in het reactiemengsel verklaard moet worden. Betrek in de uitleg de structuurformule van 1,4-butaandiamine.

Acrylonitril ($\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$) reageert met 1,4-butaandiamine op dezelfde manier als propaan dat doet. Bij gebruik van een overmaat acrylonitril ontstaat onder bepaalde omstandigheden vrijwel uitsluitend een verbinding met de volgende structuurformule:



Deze verbinding kan met waterstof reageren. Daarbij treedt additie op. Als deze additie volledig verlopen is, ontstaat een verbinding met de volgende structuurformule:



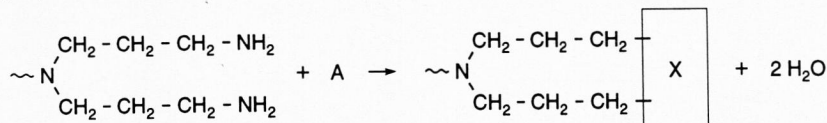
Uitgaande van 1,4-butaandiamine kunnen, door afwisselende reacties met acrylonitril en met waterstof, polymereermoleculen ontstaan die steeds verder vertakt raken. Onder geschikte omstandigheden kan men steeds maximale aangroei van de moleculen realiseren.

- 4p **6** Leg uit hoeveel moleculen waterstof nodig zijn om uitgaande van 1 molecuul 1,4-butaandiamine een polymereermolecuul te maken met 16 NH_2 groepen. Neem daarbij aan dat alle reactiestappen volledig verlopen.

De hierboven genoemde soort polymeren, met NH_2 groepen aan de buitenkant van de moleculen, is goed oplosbaar in water.

In de polymereermoleculen zitten 'holten'. Men onderzoekt de mogelijkheid om die holten te vullen met kleurstofmoleculen, zodat het polymeer als een in water oplosbare kleurstofdrager dienst zou kunnen doen in verf.

Om te verhinderen dat de ingesloten kleurstofmoleculen uit de holten zouden kunnen ontsnappen, moeten de holten via de NH_2 groepen afgesloten worden. Men zou het polymeer ter afsluiting van de holten kunnen laten reageren met bijvoorbeeld butaandizuur, maar ook met bijvoorbeeld asparaginezuur (2-aminobutaandizuur). Voor de bereiding van de kleurstofdrager geeft men daarbij de voorkeur aan het gebruik van asparaginezuur (zie voor de structuurformule Binas tabel 67C1) boven het gebruik van butaandizuur. De reactie van één molecuul asparaginezuur (A) met een stukje van het polymeer is als volgt weer te geven:



- 4p **7** Geef het gedeelte dat hierboven met X is aangeduid, in structuurformule weer.
2p **8** Leg uit waarom men voor het aldus afsluiten van de holten asparaginezuur zou gebruiken en niet butaandizuur.

Opgave 3

Barbituurzuur is een éénwaardig, zwak zuur dat in deze opgave wordt aangegeven als HZ. Men heeft de waarde van K_z van HZ bij 298 K spectrofotometrisch bepaald. Daarbij is gebruik gemaakt van het feit dat zowel HZ als Z^- ultraviolet licht absorbeert.

Ter bepaling van de waarde van K_z van HZ heeft men drie bufferoplossingen gemaakt met respectievelijk de pH waarden 2,00 en 3,60 en 7,20. Aan gelijke hoeveelheden van deze drie bufferoplossingen heeft men gelijke hoeveelheden van een zeer verdunde HZ oplossing toegevoegd. Men mag aannemen dat

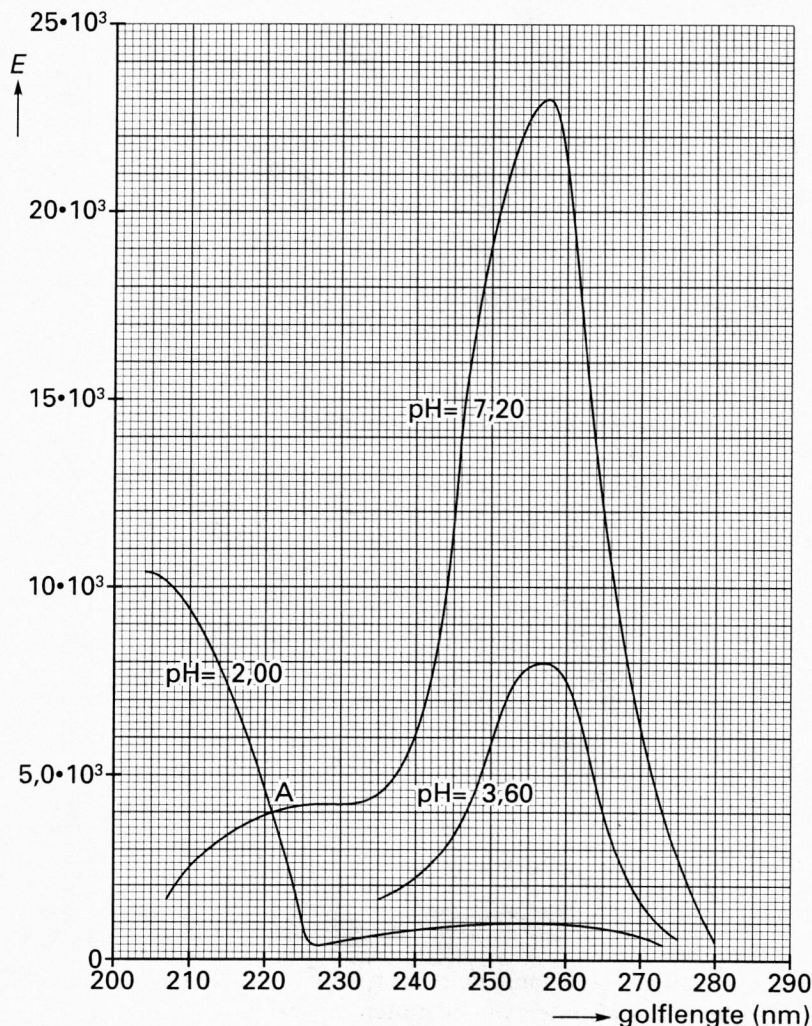
- in de oplossing met pH = 7,20 alle HZ is omgezet in Z^- ;
- in de oplossing met pH = 3,60 een deel van het HZ is omgezet in Z^- ;
- in de oplossing met pH = 2,00 niets van het HZ in ionen is gesplitst.

Van de drie aldus verkregen oplossingen zijn (bij 298 K) de extincties E gemeten met ultraviolet licht van verschillende golflengtes tussen 200 en 280 nm. Bij de metingen heeft men steeds dezelfde cuvet gebruikt.

In het onderstaande diagram zijn de resultaten van de metingen aan de drie oplossingen verwerkt. Hierbij heeft men, gebruik makend van de wet van Lambert-Beer, de gemeten extincties omgerekend naar de extincties die zouden gelden als in elk van de drie oplossingen de (totale) concentratie van HZ en/of Z^- $1,00 \text{ mol l}^{-1}$ zou zijn. De extincties in het diagram gelden dus voor het geval

- $[Z^-]$ in de oplossing met pH = 7,20 gelijk zou zijn aan $1,00 \text{ mol l}^{-1}$,
- $[HZ] + [Z^-]$ in de oplossing met pH = 3,60 (samen) gelijk zou zijn aan $1,00 \text{ mol l}^{-1}$,
- $[HZ]$ in de oplossing met pH = 2,00 gelijk zou zijn aan $1,00 \text{ mol l}^{-1}$.

diagram



Een extinctie die wordt gemeten van een oplossing met $\text{pH} = 3,60$ is de som van de extincties die veroorzaakt worden door Z^- en HZ afzonderlijk.

De grafieken behorend bij $\text{pH} = 7,20$ en $\text{pH} = 2,00$ snijden elkaar in punt A (bij de golflengte 221 nm).

De grafiek behorend bij $\text{pH} = 3,60$ is niet volledig weergegeven:

het gedeelte van de grafiek bij golflengtes kleiner dan 235 nm is weggelaten.

- 4p **9** Leg uit of de volledig weergegeven grafiek behorend bij $\text{pH} = 3,60$ ook door punt A gaat.

Men kan met behulp van de drie extincties (uit het diagram) bij een bepaalde golflengte berekenen dat de verhouding tussen $[\text{Z}^-]$ en $[\text{HZ}]$ in de oplossing met $\text{pH} = 3,60$ gelijk is aan $0,47 : 1,0$.

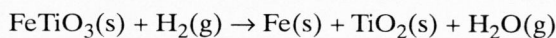
- 2p **10** Geef de waarden van de drie extincties uit het diagram bij 257 nm (bij pH respectievelijk 2,00 en 3,60 en 7,20).

- 4p **11** Laat met een berekening, uitgaande van de waarden van die drie extincties, zien dat de verhouding $[\text{Z}^-] : [\text{HZ}]$ in de oplossing met $\text{pH} = 3,60$ gelijk is aan $0,47 : 1,0$.
Stel bij die berekening $[\text{HZ}]$ op x en $[\text{Z}^-]$ op $1,00 - x$.

- 4p **12** Bereken de waarde van K_z (298 K) van barbituurzuur (HZ).

Opgave 4

Het erts ilmeniet heeft de formule FeTiO_3 . Ilmeniet kan met waterstof reageren. Deze reactie is een redoxreactie:



Men kan ilmeniet beschouwen als een zout dat bestaat uit oxide-ionen, titaanionen en ijzerionen. Eén van deze drie soorten ionen werkt bij de bovengenoemde reactie als oxidator. De twee andere soorten ionen werken bij de reactie niet als oxidator en ook niet als reductor.

- 4p **13** Leid uitgaande van bovenstaande gegevens af welke van deze drie soorten ionen bij de reactie als oxidator werkt en leid aan de hand van bovenstaande gegevens af welke lading een ion van deze oxidator hier heeft.

De reactie van ilmeniet met waterstof is endotherm. De enthalpieverandering bij deze reactie is echter gering.

- 3p **14** Bereken van de bovengenoemde reactie van ilmeniet met waterstof de enthalpieverandering in joule per mol FeTiO_3 (298 K, $p = p_0$). Maak bij de berekening onder andere gebruik van de volgende gegevens:
- De vormingsenthalpie (298 K en $p = p_0$) van TiO_2 is $-9,11 \cdot 10^5$ joule per mol TiO_2 .
 - De vormingsenthalpie (298 K en $p = p_0$) van FeTiO_3 is $-11,78 \cdot 10^5$ joule per mol FeTiO_3 .

Ondanks het feit dat bij de reactie van ilmeniet met waterstof maar weinig energie nodig is voor de enthalpieverandering, moet voor het voldoende snel verlopen van de reactie toch veel energie worden toegevoerd. De temperatuur waarbij de reactie plaatsvindt, moet namelijk voldoende hoog zijn (circa 1300 K).

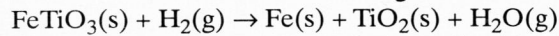
- 3p **15** Schets van de reactie van ilmeniet met waterstof een energiediagram en leg aan de hand daarvan uit waarom een hoge temperatuur nodig is om de reactie voldoende snel te laten verlopen.

Opgave 5

De onderzoekers die tot nu toe op de maan zijn geweest, maakten voor hun ademhaling gebruik van zuurstofapparaten. Om het verblijf van de onderzoekers op de maan wat comfortabeler te maken, overweegt men de toekomstige maanonderzoekers onder te brengen in koepels. Door die koepels te vullen met lucht, zouden de onderzoekers geen zuurstofapparaten meer hoeven te dragen.

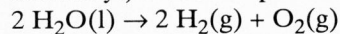
Men heeft een ontwerp gemaakt voor een zuurstoffabriek op de maan. Als grondstof voor deze fabriek zou het op de maan veel voorkomende erts ilmeniet (FeTiO_3) moeten worden gebruikt. Het proces waarbij uiteindelijk zuurstof gevormd wordt, zou continu moeten zijn en zou moeten plaatsvinden in drie ruimten.

Ruimte 1: Ilmeniet wordt met waterstof omgezet:



Ruimte 2: De ontstane waterdamp wordt door afkoelen vloeibaar gemaakt.

Ruimte 3: Het ontstane water wordt (in aanwezigheid van een geschikte, opgeloste elektrolyt) met behulp van elektroden van grafiet geëlektrolyseerd:



De waterstof die hierbij ontstaat, wordt vanuit ruimte 3 in ruimte 1 geleid voor de reactie met ilmeniet.

Men wil een maankoepel van $1,00 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ vullen met lucht ($p = p_0$) die 20,9 volumeprocent zuurstof bevat en een temperatuur heeft van 293 K. De daartoe benodigde hoeveelheid zuurstof wil men maken in de bovenbeschreven zuurstoffabriek.

3p **16** Bereken het volume in m^3 van een mol gas bij 293 K en $p = p_0$. Maak hierbij onder andere gebruik van een gegeven uit Binas tabel 7.

4p **17** Bereken hoeveel kg ilmeniet men minimaal moet omzetten om de benodigde hoeveelheid zuurstof in de $1,00 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ lucht van 293 K en $p = p_0$ te verkrijgen. De massa van 1,00 mol ilmeniet is 152 g.

Bij het beschreven proces wordt onder andere ijzer als afval geproduceerd. Men zou dit ijzer bijvoorbeeld kunnen gebruiken als constructiemateriaal bij de bouw van een tweede zuurstoffabriek op de maan. Iemand stelt voor om bij de elektrolyse in ruimte 3 van de fabriek dan ook elektroden van ijzer (in plaats van elektroden van grafiet) te gaan gebruiken.

4p **18** Leg aan de hand van getalwaarden uit Binas tabel 48 uit of het bezwaarlijk is om in ruimte 3 van de fabriek elektroden van ijzer te gaan gebruiken.

Voor de levering van alle energie die nodig is in de zuurstoffabriek moet op de maan een energiecentrale gebouwd worden. Daarvoor komt wel een zonne-energiecentrale of een kernreactor in aanmerking, maar geen 'gewone' energiecentrale die zoals op aarde bijvoorbeeld op steenkool werkt. Ook al zou steenkool op de maan voorradig zijn, dan nog zou zo'n 'gewone' energiecentrale niet geschikt zijn voor de levering van energie voor de zuurstoffabriek op de maan.

3p **19** Geef de reden waarom voor dat doel zo'n 'gewone' energiecentrale die op steenkool werkt, niet geschikt is.

De genoemde zuurstoffabriek zou moeten werken volgens een continu proces op de hieronder beschreven manier.

De vaste stoffen die in ruimte 1 ontstaan, worden direct uit deze ruimte als afval afgevoerd. Om de reactie in ruimte 1 goed te laten verlopen, wordt in deze ruimte de waterstof aanhoudend in overmaat ingeleid. In de fabriek moet dan ook een overmaat waterstof aanwezig zijn. Deze overmaat waterstof wordt alleen bij het opstarten van het productieproces van buiten de fabriek toegevoerd.

In ruimte 2 vindt, behalve het vloeibaar maken van waterdamp, ook een scheiding plaats. In ruimte 3 wordt uitsluitend vloeibaar water ingeleid.

- 5p **20** Geef de continu werkende zuurstoffabriek in een blokschema weer. Geef hierin aan:
- (met blokken) de ruimten 1, 2 en 3;
 - (met lijnen en pijlen) de stofstromen van FeTiO_3 , Fe , TiO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, H_2 en O_2 .

Opgave 6

De kunstmeststof superfosfaat is een mengsel van hoofdzakelijk calciumdiwaterstoffosfaat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) en calciumsulfaat (CaSO_4).

Superfosfaat wordt bereid door een erts dat hoofdzakelijk bestaat uit fluorapatiet ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) bij normale temperatuur en druk te laten reageren met zuiver zwavelzuur.

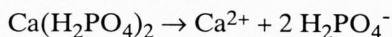
De molverhouding waarin deze stoffen met elkaar reageren is:

fluorapatiet : zwavelzuur = 2 : 7. Bij deze reactie ontstaan uitsluitend gasvormig waterstoffluoride (HF), vast calciumdiwaterstoffosfaat en vast calciumsulfaat.

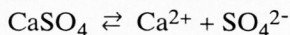
- 3p **21** Geef de vergelijking van deze reactie tussen fluorapatiet en zwavelzuur. Noteer in deze vergelijking ook alle toestandsaanduidingen.
- 5p **22** Bereken het massapercentage calciumdiwaterstoffosfaat, afgerond op een geheel getal, in superfosfaat als dit bereid zou worden uit zuiver fluorapatiet en zuiver zwavelzuur.

Van de bestanddelen van superfosfaat is alleen calciumdiwaterstoffosfaat werkzaam als meststof. Calciumdiwaterstoffosfaat is bij kamertemperatuur goed oplosbaar in water. Men kan de andere bestanddelen uit superfosfaat verwijderen door aan het superfosfaat water toe te voegen en vervolgens de verkregen troebele vloeistof bij kamertemperatuur te filtreren.

Bij toevoeging van water aan superfosfaat vindt het volgende plaats:



en



Calciumsulfaat is bij kamertemperatuur in zuiver water matig oplosbaar. In het geval van toevoeging van water aan superfosfaat lost echter per liter veel minder calciumsulfaat op dan in het geval van toevoeging van water aan alleen calciumsulfaat.

- 4p **23** Leg uit hoe het komt dat bij toevoeging van water aan superfosfaat het calciumsulfaat zo slecht oplost.

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

Iemand wil van een kleine hoeveelheid superfosfaat bepalen hoeveel mmol calciumdiwaterstoffosfaat daar in zit. Hij gaat daarbij als volgt te werk.

Aan de te onderzoeken hoeveelheid superfosfaat wordt water toegevoegd totdat het volume van de vloeistof 100,0 ml is. Al het calciumdiwaterstoffosfaat lost daarbij op. Nadat de niet opgeloste bestanddelen van het superfosfaat zijn bezonken, worden aan 10,00 ml van de ontstane heldere vloeistof twee oplossingen in overmaat toegevoegd: een oplossing van ammoniak en een oplossing van een bepaalde verbinding van molybdeen (Mo).

Hierdoor reageren alle in de oplossing aanwezige H_2PO_4^- ionen onder vorming van vast $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Deze vaste stof wordt vervolgens afgefiltreerd. De vaste stof wordt daarna toegevoegd aan een oplossing die 10,00 mmol opgelost NaOH bevat. De hoeveelheid opgelost NaOH is een kleine overmaat.

Bij de toevoeging van de vaste stof aan de NaOH oplossing reageert alle $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ met OH^- ; daarbij worden uitsluitend MoO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2O en NH_3 gevormd. Tenslotte wordt na toevoegen van een geschikte indicator de hoeveelheid niet gereageerd OH^- bepaald door titratie met zoutzuur. Voor de titratie blijkt 0,380 mmol H_3O^+ nodig te zijn. Aangenomen mag worden dat deze H_3O^+ alleen met OH^- reageert.

Om het aantal mmol calciumdiwaterstoffosfaat in de onderzochte hoeveelheid superfosfaat te kunnen berekenen, moet bekend zijn in welke molverhouding $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en OH^- met elkaar reageren.

Die (vrij extreme) verhouding kan gevonden worden door een deel van de reactievergelijking op te stellen en vervolgens te letten op de ladingen links en rechts van de pijl.

- 4p **24** Stel een deel van de reactievergelijking op en leg aan de hand van de ladingen links en rechts van de pijl uit, hoeveel mol OH^- reageert met 1 mol $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.
- 4p **25** Bereken het aantal mmol calciumdiwaterstoffosfaat in de onderzochte hoeveelheid superfosfaat.

Einde