Space Shuttle 2000-II(I)

Bij het lanceren van de Space Shuttle is zeer veel energie nodig om het gevaarte de ruimte in te krijgen. Een deel van die energie wordt opgewekt door een reactie tussen twee vaste stoffen: ammoniumperchloraat (NH₄ClO₄) en aluminium.

De bereiding van ammoniumperchloraat verloopt in een aantal stappen. Eén van die stappen is de bereiding van natriumperchloraat. Bij deze bereiding wordt in een reactievat van staal een oplossing van natriumchloraat (NaClO₃) geëlektrolyseerd.

De positieve elektrode is van platina. Het staal van het reactievat fungeert als negatieve elektrode. Bij deze elektrolyse wordt ClO₃⁻ omgezet in ClO₄⁻. Tijdens de elektrolyse wordt de pH op 6,5 gehouden.

- 1□ 4p Geef de vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van ClO₃⁻ in ClO₄⁻.
- 2□ 3p Leg uit aan welke elektrode deze omzetting plaatsvindt.

3□

Men kan de pH van een oplossing op 6,5 houden door een buffer te gebruiken.

Een buffer bestaat meestal uit een mengsel van een zwak zuur en de geconjugeerde base van dat zuur. Bij een grootschalig proces als bovengenoemde elektrolyse zal men om een buffer te maken liever geen stoffen gebruiken die lastig te hanteren zijn, zoals gassen.

4p Leg mede met behulp van Binastabel 49 uit, welk zuur en welke geconjugeerde base geschikt zijn om een buffer te maken met pH = 6,5. Het zuur-basekoppel moet zo gekozen zijn dat de ontstane buffer geen opgelost gas bevat.

Bij de lancering van de Space Shuttle wordt een mengsel van aluminium en ammoniumperchloraat gebruikt. De vergelijking van de reactie tussen deze stoffen is:

$$10 \text{ Al(s)} + 6 \text{ NH}_4\text{ClO}_4(s) \rightarrow 2 \text{ AlCl}_3(s) + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3(s) + 3 \text{ N}_2(g) + 12 \text{ H}_2\text{O}(l)$$

Elke lancering van de shuttle vereist 700 ton ammoniumperchloraat (een ton is duizend kg). Na 10 minuten is het mengsel van aluminium en ammoniumperchloraat verbruikt.

De reactiewarmte per seconde is een maat voor het vermogen van de aandrijfraketten.

- 5p Bereken, met behulp van vormingswarmten, de reactiewarmte in Joule per mol ammoniumperchloraat. Neem hierbij aan dat de getalgegevens in Binas ook gelden bij de omstandigheden van de lancering. De vormingswarmte van ammoniumperchloraat bedraagt −2,96⋅10⁵ J mol⁻¹.
- 5□ 3p Bereken, met behulp van de reactiewarmte, de reactiewarmte per seconde als gedurende 10 minuten 700 ton ammoniumperchloraat op deze wijze volledig wordt omgezet.

Ammoniakproductie 2000-II(II)

De productie van ammoniak uit de elementen wordt meestal uitgevoerd bij een hoge druk en met een ijzerverbinding als katalysator. Als in een reactor bij 200 bar en 450 °C stikstof en waterstof in een molverhouding van 1 : 3 bij elkaar worden gebracht, worden deze stoffen voor ongeveer 20% omgezet in ammoniak.

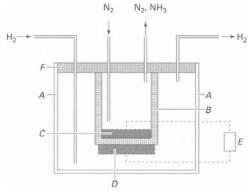
 $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$

Het werken bij hoge druk is duur, maar de opbrengst aan ammoniak is per uur groter dan bij lage druk.

4p Geef twee oorzaken waardoor de opbrengst per uur bij hoge druk groter is dan bij lage druk.

Reeds lange tijd is men op zoek naar een goedkopere productiemethode voor ammoniak. Men probeert vooral processen te ontwikkelen die bij normale druk plaatsvinden.

Zo'n proces is onlangs op laboratoriumschaal getest. De onderstaande proefopstelling is daarbij gebruikt.



A een glazen pot

B een pot van een keramisch materiaal dat uitsluitend H⁺ ionen doorlaat

C en D onaantastbare poreuze elektroden

E een gelijkstroombron die is aangesloten op de elektroden C en D

F een deksel met vier gasdoorlaten

Bij elektrode *D* vindt de volgende reactie plaats:

 $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$

8

De H^+ ionen verplaatsen zich door het keramische materiaal heen naar elektrode C. Bij elektrode C ontstaat uitsluitend ammoniak.

7□ 3p Geef de vergelijking van de halfreactie van de vorming van ammoniak aan elektrode C.

In de opstelling wordt gedurende een lange periode in een continu proces ammoniak gevormd. De stroomsterkte is 1,5 mA (A is ampère; 1 ampère = 1 coulomb per seconde).

4p Bereken hoeveel mol waterstofgas per seconde bij *D* wordt omgezet. Gebruik hierbij onder andere Binastabel 7.

Papier ontzuren 2000-II(III)

Papier bevat cellulose, een biopolymeer van glucose. Cellulose kan worden weergegeven met de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. Cellulose wordt langzaam gehydrolyseerd wanneer het vochtig wordt. Door H^+ ionen wordt de hydrolyse versneld. Er ontstaan breuken in de cellulosemoleculen. Hierdoor neemt de gemiddelde waarde van n af. Het papier gaat in kwaliteit achteruit, het wordt bros en kan op den duur uit elkaar vallen.

Hieronder is een stukje uit een cellulosemolecuul in structuurformule weergegeven.

9□ 4p Teken de structuurformules van de fragmenten die ontstaan als in dit stukje door hydrolyse een breuk optreedt.

Het in papier aanwezige zuur ontstaat voor een deel door een reactie van zwaveldioxide uit de lucht met stoffen in het papier.

Sommige papiersoorten bevatten echter zelf ook zuur. Bij de fabricage van dat papier is een oplossing van aluminiumsulfaat gebruikt. Van deze oplossing, die een pH kleiner dan 7 heeft, blijft iets in het papier achter.

10□ 3p Geef de reactievergelijking waaruit blijkt dat een oplossing van aluminiumsulfaat een pH heeft die kleiner is dan 7.

Als de hoeveelheid zuur in het papier van een boek te hoog is, kan men dit boek ontzuren. Een verdere afbraak van het boek wordt dan voorkomen. Er is een ontzuringsproces ontwikkeld dat gebruik maakt van gasvormig diëthylzink (DEZ): $(C_2H_5)_2$ Zn. In een tank die hermetisch kan worden afgesloten,

worden de boeken zo geplaatst dat het gas op het papier kan inwerken. De tank wordt vacuüm gezogen. Daarna wordt bij 25°C gasvormig DEZ in de tank toegelaten tot de druk 0,025 bar is. De tank heeft een inhoud van 190 m³, de boeken in de tank nemen een volume van 125 m³ in.

4p Bereken hoeveel kg DEZ nodig is om de tank te vullen tot 0,025 bar (298 K). Neem hierbij aan dat tijdens het vullen van de tank het DEZ nog niet met het papier reageert.

De ontzuring door DEZ blijkt uit de volgende vergelijking:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2C_2H_6$$

DEZ reageert ook met water dat in het papier aanwezig is:

$$(C_2H_5)_2Zn + H_2O \rightarrow ZnO + 2 C_2H_6$$

12□ 3p Leg aan de hand van de twee gegeven reactievergelijkingen uit of de druk in de tank tijdens de DEZbehandeling afneemt, gelijk blijft of toeneemt.

Het zinkoxide in het papier beschermt het papier langere tijd tegen verzuring. Het is na een DEZbehandeling van belang om te weten hoeveel zinkoxide het papier bevat. Een voorschrift voor de bepaling daarvan is:

Droog één gram van het ontzuurde papier en weeg het daarna nauwkeurig af. Breng het over in een erlenmeyer van 150 mL en voeg 30,00 mL 0,100 M zoutzuur toe. Kook gedurende één minuut. Voeg 5 tot 7 druppels methylroodoplossing toe. Titreer het nog aanwezige zoutzuur met 0,100 M natronloog tot de oplossing geel kleurt.

Bij een bepaling volgens dit voorschrift bleek dat voor 0,945 g gedroogd papier 25,2 mL natronloog nodig was.

13□ 6p Bereken het massapercentage zinkoxide in dit gedroogde papier.

Steenzout 2000-II(IV)

In Twente zit in de bodem een laag steenzout die hoofdzakelijk uit natriumchloride bestaat. De winning van het steenzout en de verwerking tot zuiver natriumchloride is een complex proces. De eerste stap in dit proces is extractie. Een buis wordt tot in het steenzout neergelaten. In deze buis wordt een smallere buis neergelaten, die dieper in de steenzoutlaag reikt. Door de ruimte tussen de beide buizen wordt water naar beneden gevoerd, waarin de oplosbare bestanddelen van het steenzout oplossen. De gevormde oplossing, die ruwe pekel wordt genoemd, gaat door de druk van het water via de binnenbuis omhoog. Bovengronds wordt deze ruwe pekel in een continu proces verder verwerkt tot zuiver natriumchloride. Het bovengrondse verwerkingsproces kan in een blokschema worden weergegeven. In dit blokschema komen drie blokken (aangeduid met ruimte 1, ruimte 2 en ruimte 3)

Hieronder is dit blokschema onvolledig afgebeeld. Vrijwel alle stofstromen ontbreken.



Ruwe pekel bestaat uit water, natriumchloride en geringe hoeveelheden van diverse ionsoorten, zoals magnesiumionen (240 g m⁻³) en sulfaationen.

In ruimte 1 wordt aan de ruwe pekel calciumoxide toegevoegd. Vrijwel alle magnesiumionen slaan als magnesiumhydroxide neer. De pH van het mengsel is dan 11,1 en de temperatuur van het mengsel is 30 °C.

14□ 5p Laat door berekening zien dat in ruimte 1 minder dan 1% van de magnesiumionen die in ruwe pekel voorkomen, opgelost blijft. De waarde van het oplosbaarheidsproduct van magnesiumhydroxide bij de omstandigheden in ruimte 1 is $9.0 \cdot 10^{-11}$ en p $K_w = 13.83$.

Een deel van de toegevoegde calciumionen slaat in ruimte 1 als calciumsulfaat neer.

Na bezinking van de vaste stoffen wordt de pekel met pH = 11,1 van ruimte 1 naar ruimte 2 gepompt. Daar wordt koolstofdioxidehoudend rookgas, dat op andere plaatsen in de zoutwinningsfabriek ontstaat, doorgeleid. Door het leiden van koolstofdioxide door de pekel met pH = 11,1 treedt een

reactie op waardoor de pH wordt verlaagd én de concentratie van de calciumionen wordt verlaagd, omdat calciumcarbonaat neerslaat.

15□ 3p Geef de vergelijking van deze reactie waarmee zowel de pH wordt verlaagd als de concentratie van de calciumionen wordt verlaagd.

Omdat het rookgas onvoldoende koolstofdioxide bevat om alle calciumionen neer te slaan, wordt in ruimte 2 bovendien natriumcarbonaat aan de pekel met pH = 11,1 toegevoegd. Na bezinking van de vaste stoffen wordt de nu vrijwel neutrale pekel naar ruimte 3 gepompt. Hier wordt de pekel gedeeltelijk ingedampt, zodat een groot deel van het natriumchloride kristalliseert. Dit wordt door centrifugeren afgescheiden. Er blijft een geconcentreerde oplossing over die moedervloeistof wordt genoemd. Een deel van de moedervloeistof wordt rechtstreeks teruggeleid naar ruimte 1. Het andere deel van de moedervloeistof wordt verenigd met de afvalstromen uit de ruimten 1 en 2 en teruggevoerd naar de bodem.

16□ 5p Maak op de bijlage¹ het blokschema af van de zoutwinning zoals in deze opgave staat beschreven, door het plaatsen van lijnen en pijlen. Zet bij de zelfgetekende lijnen de namen van de volgende stoffen op de juiste plaats: *calciumcarbonaat, calciumoxide, calciumsulfaat, magnesiumhydroxide, moedervloeistof, natriumcarbonaat, rookgas, waterdamp.*

Als men in ruimte 1 geen andere stof dan calciumoxide aan de ruwe pekel zou toevoegen, zou daar uitsluitend magnesiumhydroxide neerslaan. Doordat men een deel van de moedervloeistof ook naar ruimte 1 recirculeert, slaat daar ook calciumsulfaat neer.

17□ 4p Leg uit waarom als gevolg van de recirculatie van de moedervloeistof naar ruimte 1 calciumsulfaat in deze ruimte neerslaat.

Williamsonreactie 2000-II(V)

Men gebruikt oplossingen van natriumalkanolaten in een alkanol onder andere bij de zogenoemde Williamsonreactie. Een reactie waarbij een alkoxyalkaan ontstaat door een oplossing van een alkanolaat te laten reageren met een halogeenalkaan wordt een Williamsonreactie genoemd. Een oplossing van natriummethanolaat in methanol bevat behalve CH₃OH moleculen ook Na⁺ ionen en CH₃O⁻ ionen. Bij de Williamsonreactie, die optreedt als men deze oplossing laat reageren met chloorethaan, reageren CH₃O⁻ ionen met CH₃CH₂Cl moleculen. Hierbij ontstaat methoxyethaan:

$$CH_3O^- + Cl-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-O-CH_2-CH_3 + Cl^-$$

Men kan methoxyethaan nog op een andere manier via een Williamsonreactie bereiden. Men moet dan andere deeltjes dan CH_3O^- en CH_3CH_2Cl met elkaar laten reageren.

18□ 4p Geef de formules van die andere deeltjes.

Als men een oplossing van natriummethanolaat in methanol laat reageren met chloorethaan, treedt behalve de Williamsonreactie nog een andere reactie op. Bij die andere reactie ontstaat etheen:

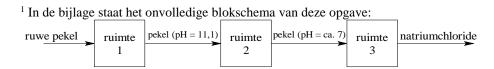
$$CH_3O^- + Cl-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3OH + CH_2=CH_2 + Cl^-$$

Alkeenvorming kan optreden als men een oplossing van natriummethanolaat in methanol laat reageren met een chlooralkaan met minstens twee C atomen per molecuul.

Men kan zich voorstellen dat de vorming van een alkeen uit CH₃O⁻ en zo'n chlooralkaan verloopt volgens de volgende twee deelreacties.

Deelreactie 1: een CH₃O⁻ ion onttrekt aan een molecuul van het chlooralkaan een H⁺ ion. Voor de levering van het H⁺ ion komen alleen H atomen in aanmerking die gebonden zijn aan een C atoom *naast* het C atoom waaraan het Cl atoom gebonden is.

Deelreactie 2: van het ion dat in deelreactie 1 gevormd is, wordt een Cl⁻ ion afgesplitst. Hierbij ontstaat een molecuul van een alkeen.



19□	4p Geef de elektronenformule van het ion dat in deelreactie 1 ontstaat als aan een molecuul chloorethaan een H ⁺ ion wordt onttrokken. Zet de lading in de elektronenformule bij het juiste atoom.
20 🗆	Er zijn monochlooralkanen, met minstens twee C atomen per molecuul, waarmee geen alkeenvorming optreedt als men die laat reageren met een oplossing van natriummethanolaat in methanol. 3p Geef de structuurformule van zo'n monochlooralkaan.
21 🗆	Ook als men een oplossing van natriummethanolaat in methanol laat reageren met 2-chloorpentaan, CH ₃ –CHCl–CH ₂ –CH ₂ –CH ₃ , treedt zowel de Williamsonreactie als alkeenvorming op. Het is gebleken dat hierbij drie alkenen gevormd worden. 4p Geef de namen van die drie alkenen.
	De Williamsonreactie die optreedt als men een oplossing van natriummethanolaat in methanol laat reageren met 2-chloorpentaan, kan als volgt in een vergelijking worden weergegeven:
	$CH_3O^- + CH_3 - CHCl - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH(OCH_3) - CH_2 - CH_2 - CH_3 + Cl^-$
	Van 2-chloorpentaan bestaan twee optische isomeren, een D- en een L-isomeer. Ook van 2-methoxypentaan bestaan twee optische isomeren. Als men uitsluitend (optisch actief) D-2-chloorpentaan met een oplossing van natriummethanolaat in methanol laat reageren, ontstaan beide optische isomeren van 2-methoxypentaan. Er blijkt dan een reactiemengsel te ontstaan waarin D-2-methoxypentaan en L-2-methoxypentaan in de molverhouding 2:3 aanwezig zijn.
22□	3p Leg uit of dit mengsel optische activiteit zal vertonen.
	Men kan D-2-methoxypentaan bereiden zonder dat L-2-methoxypentaan ontstaat. Dit kan met de Williamsonreactie, maar men moet dan uitgaan van een ander chlooralkaan dan (D-)2-chloorpentaan en een oplossing van een ander alkanolaat dan methanolaat.
23□	3p Geef de namen van het alkanolaat en het chlooralkaan die men met elkaar moet laten reageren via de Williamsonreactie om D-2-methoxypentaan te bereiden zonder dat L-2-methoxypentaan ontstaat.
24□	2p Leg uit hoe het komt dat bij de Williamsonreactie tussen deze twee soorten deeltjes geen L-2-methoxypentaan ontstaat.

