



Eindexamentraining 2
Redoxreacties

Deze training bestaat uit 27 vragen.

Voor deze training zijn maximaal 75 punten te behalen.

Voor elk vraagnummer staat 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 de 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, dan worden alleen de eerste twee in de beoordeling meegeteld.

Ammoniet (2013-I)

Ammoniet is een verzamelnaam voor schelpvormige fossielen die soms een goudachtige glans hebben. Ammonieten in musea kunnen in de loop der tijd vervallen tot een grijs poeder. De tekstfragmenten in deze opgave zijn ontleend aan een artikel dat gaat over deze ongewenste verandering en hoe dat verval kan worden tegengegaan. In tekstfragment 1 wordt de vorming verklaard van de stof die de goudachtige glans veroorzaakt.

tekstfragment 1

1	De ammonietjes zijn niet van goud maar van het bijzonder kwetsbare
2	pyriet of markasiet. Dit zijn verbindingen van zwavel en ijzer die zijn
3	ontstaan na de dood van een organisme. In eiwit zit zwavel, het zwavel
4	dat zo stinkt als een ei aanbrandt of verrot. Als een dier na zijn dood
5	verrot in een substraat waaruit deze gasen niet kunnen ontsnappen,
6	bijvoorbeeld in klei, dan kan dat zwavel een verbinding aangaan met het
7	ijzer dat meestal opgelost in water aanwezig is en wordt er ijzersulfide
8	gevormd. Dit kristalliseert dan bijvoorbeeld tegen de wand van de schelp
9	van een ammoniet.

Uit tekstfragment 1 wordt ongeveer duidelijk hoe pyriet kan ontstaan, maar chemisch gezien mankeert er nogal wat aan de beschrijving die wordt gegeven in de regels 3 tot en met 8. Met pyriet of markasiet wordt een stof bedoeld met de formule FeS_2 . In regel 7 van tekstfragment 1 wordt deze stof ijzersulfide genoemd. Dat is onjuist. De negatieve ionen zijn namelijk niet sulfide-ionen, maar zogenoemde disulfide-ionen, S_2^{2-} . Ook is het niet de stof zwavel die de stank van rotte eieren veroorzaakt (regels 3 en 4), maar het gas waterstofsulfide, H_2S . De omzetting van H_2S moleculen tot disulfide-ionen is een redoxreactie.

- 3p 1. Geef de vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van H_2S tot S_2^{2-} . In de vergelijking van deze halfreactie komt behalve H_2S en S_2^{2-} ook H^+ voor.

Eigenlijk is het chemisch gezien onjuist om over ‘opgelost ijzer’ te spreken (regel 7).

- 3p 2. Schrijf een stukje tekst dat de zin „Als een dier ... gevormd.” uit de regels 4 tot en met 8 van tekstfragment 1 kan vervangen en dat chemisch gezien juist is. Maak gebruik van hierboven verstrekte informatie.

In tekstfragment 2 wordt het verval van de ammonieten in musea verklaard.

tekstfragment 2

1	Ijzersulfide kan in twee vormen uitkristalliseren: in de vorm van een kubus
2	of radiair. De kubus is een gesloten vorm en wellicht ook daarom weinig
3	kwetsbaar. Het kubische pyriet is de meest stabiele van de twee vormen. De
4	radiaire vorm heet markasiet en is vanuit één punt straalsgewijs
5	opgebouwd. Omdat er ruimte tussen die stralen is, kan er gemakkelijk water
6	tussen komen dat zich met het markasiet verbindt. Er ontstaat dan het
7	blauwgrijze mineraal melanteriet waarin veel kristalwater is opgenomen. De

8 reactie kan in woorden als volgt worden weergegeven: markasiet met water
 9 en zuurstof vormt melanteriet en zwavelzuur.
 10 Door de opname van het kristalwater wordt het volume groter en gaat het
 11 fossiel barsten. Het melanteriet wordt door de barsten naar buiten geperst
 12 en het grijze poeder wordt zichtbaar. Heel wat fraaie pyrietammonieten zijn
 13 gebarsten en verbrokken en zo verloren gegaan. Een boosdoener is het
 14 zwavelzuur dat het bijproduct is in de reactie van markasiet naar
 15 melanteriet. Dit zwavelzuur tast in het museum niet alleen het meubilair en
 16 de bijgevoegde etiketten aan maar zou ook de reactie zelf versnellen. Nu is
 17 het inderdaad zo dat veel pyrietfossielen zijn ingebed in kalksteen dat
 18 aangetast kan worden door zwavelzuur. Er wordt steeds weer nieuw pyriet
 19 blootgesteld aan luchtvochtigheid en zuurstof.
 20 Het zwavelzuur zorgt dus dat het proces steeds doorgaat.

In tekstfragment 2 wordt een reactie beschreven als verklaring van het ontstaan van het grijze poeder (regel 9 tot en met 12). De formule van melanteriet is $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Het water dat voor de reactie nodig is, is als waterdamp in de lucht aanwezig.

- 3p 3. Geef de reactievergelijking voor het ontstaan van melanteriet uit markasiet.
 3p 4. Bereken hoeveel maal zo groot de massa van de vaste stof wordt, wanneer vast markasiet wordt omgezet tot vast melanteriet. Geef de uitkomst van de berekening in drie significante cijfers.
 1p 5. Welke gegevens heb je nog meer nodig om te berekenen hoeveel maal zo groot het volume van de vaste stof wordt, wanneer vast markasiet wordt omgezet tot vast melanteriet?

In tekstfragment 2 wordt ook de rol van zwavelzuur beschreven (zie regels 14 tot en met 20).

- 2p 6. Geef de vergelijking van de reactie die in de regels 17 en 18 van tekstfragment 2 wordt bedoeld. Gebruik eventueel gegevens uit Binas-tabel 66A.

Waterstof uit afvalwater (2012-I)

Er wordt al enige tijd onderzoek gedaan naar de duurzame productie van waterstofgas uit afvalwater. Zo zijn er experimenten uitgevoerd met de zogenoemde 'donkere fermentatie' van afvalwater. Bij deze experimenten zijn bacteriën gebruikt die in het donker koolhydraten kunnen omzetten. Donkere fermentatie van een glucose-oplossing kan in twee stappen verlopen. Stap 1 wordt hieronder in een onvolledige reactievergelijking weergegeven. De correcte formules van alle bij de reactie betrokken deeltjes staan in de vergelijking vermeld. Alleen de coëfficiënten in de reactievergelijking ontbreken.



- 4p 7. Stel de volledige reactievergelijking voor stap 1 op. Gebruik hierbij het gegeven dat CH_3COO^- en HCO_3^- in de molverhouding 1 : 1 ontstaan.

Als de juiste mix van bacteriën aanwezig is, wordt het ethanoaat (CH_3COO^-) als volgt omgezet:



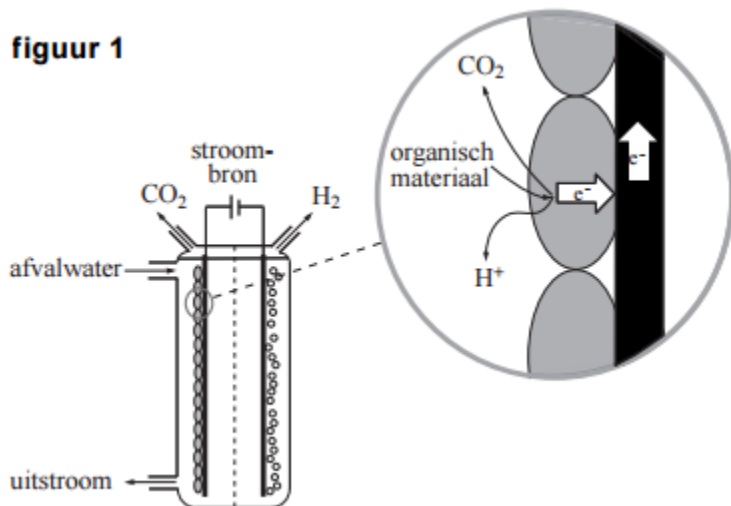
Theoretisch kan in deze twee-staps donkere fermentatie uit 1 mol glucose 12 mol waterstof ontstaan. In de praktijk is het rendement van deze omzetting laag. In een experiment is de donkere fermentatie uitgevoerd met speciaal geselecteerde bacteriën. Daarbij werd 5,0 L glucose-oplossing met een concentratie van 250 g per L gebruikt. Het rendement van de waterstof-productie bleek daarbij 15 procent te zijn.

- 4p 8. Bereken hoeveel dm^3 waterstofgas in dit experiment is geproduceerd. Ga ervan uit dat glucose de enige stof is die door de bacteriën wordt omgezet tot H_2 en dat het experiment is uitgevoerd bij een temperatuur van 298 K en $p = p_0$.

Aan de Universiteit van Wageningen wordt onderzoek gedaan naar een andere methode waarmee met een hoger rendement waterstofgas uit afvalwater wordt verkregen. De gebruikte methode wordt biogekatalyseerde elektrolyse genoemd. Daarbij maakt men gebruik van een speciale soort bacteriën, *Geobacter sulfurreducens* genaamd. Drie eigenschappen van deze bacteriën zijn essentieel in dit experiment:

- ze hechten goed aan elektrodemateriaal in een elektrolysecel;
- ze leven in waterig milieu onder anaërobe (zuurstofloze) omstandigheden; – ze zijn in staat elektronen door te geven aan een elektrode

Met behulp van *Geobacter sulfurreducens* is een elektrolysecel geconstrueerd, die schematisch is getekend in figuur 1.



De elektrolysecel bestaat uit twee compartimenten, gescheiden door een membraan. Door het linker compartiment stroomt afvalwater met daarin organisch materiaal. In het rechtercompartiment bevindt zich een andere geleidende oplossing. De elektroden zijn van koolstof. De elektrode in het linker compartiment is bedekt met de bacteriën (de grijze ovaal in de detailtekening). Tijdens de experimenteerfase is gebruik gemaakt van een oplossing van natriumethanoaat (natriumacetaat) als organisch materiaal. In het linker compartiment met daarin de elektrode waaraan de bacteriën zijn gehecht, wordt

ethanoaat omgezet tot onder andere CO_2 . In het rechter compartiment wordt waterstofgas gevormd uit H^+ ionen.

- 4p 9. Geef de vergelijking van de halfreactie die optreedt aan de elektrode waaraan de bacteriën zijn gehecht. In deze vergelijking komen onder andere ook H_2O en H^+ voor.

In de elektrolysecel zijn beide oplossingen gebufferd op een pH van 7,00. In een oplossing van koolstofdioxide komen ook HCO_3^- ionen voor.

- 3p 10. Bereken de verhouding $[\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_2]$ in een oplossing met een pH van 7,00.

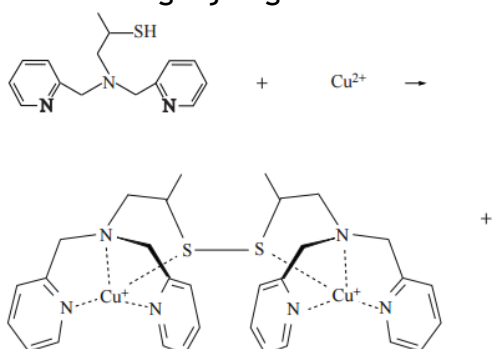
Energetisch is deze methode om waterstof te produceren veel gunstiger dan de elektrolyse van water. Om $1,0 \text{ m}^3$ waterstof te bereiden door elektrolyse van water is minimaal 4,4 kWh nodig bij $p = p_0$ en $T = 298 \text{ K}$. Dit is 17 keer zoveel als nodig is voor het bereiden van $1,0 \text{ m}^3$ waterstof met behulp van biogekatalyseerde elektrolyse.

- 3p 11. Bereken hoeveel joule minimaal nodig is voor de bereiding van $1,0 \text{ mol H}_2$ met behulp van biogekatalyseerde elektrolyse. Gebruik onder andere een gegeven uit Binas-tabel 5.
- 1p 12. Noem nog een voordeel van waterstofproductie met behulp van biogekatalyseerde elektrolyse.

Selectieve opname koolstofdioxide (2012-II)

Aan de Universiteit van Leiden wordt onderzoek gedaan naar een methode om koolstofdioxide te binden. Bij deze methode wordt gebruikgemaakt van een koper(I)complex dat wordt aangeduid met P^{2+} . Men maakt dit complex door Cu^{2+} ionen te laten reageren met moleculen van een organische stof R-SH. De reactie tussen Cu^{2+} en R-SH is een redoxreactie, waarbij P^{2+} gevormd wordt. De vergelijking van de reactie tussen Cu^{2+} en R-SH is met schematische structuurformules onvolledig weergegeven op de uitwerk-bijlage die bij dit examen hoort.

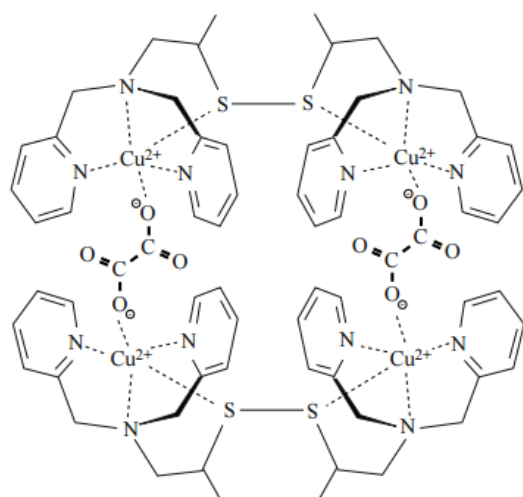
- 2p 13. Maak de vergelijking van de reactie tussen R-SH en Cu^{2+} hieronder volledig.



Dat het koper(I)complex P^{2+} is gevormd, wordt aangetoond met behulp van massaspectrometrie. In het massaspectrum wordt onder andere een piek aangetroffen bij $m/z = 335$. Deze piek wordt toegeschreven aan het deeltje P^{2+} .

waarin uitsluitend de isotoop Cu-63 aanwezig is. Dit deeltje P^{2+} heeft $m = 670$ u en $z = 2+$. Als een oplossing van P^{2+} aan de lucht wordt blootgesteld, ontstaan langzaam groenblauwe kristallen. Het blijkt dat de Cu^+ ionen worden omgezet in Cu^{2+} ionen. In deze reactie reageert niet zuurstof als oxidator, maar CO_2 . Hierbij ontstaat een nieuw complex Q^{4+} dat wordt gevormd uit twee deeltjes P^{2+} en 4 moleculen CO_2 . In figuur 1 is dit deeltje Q^{4+} met behulp van een schematische structuurformule weergegeven.

figuur 1



Dat dit deeltje Q^{4+} is gevormd, heeft men onder andere uit het massaspectrum van het reactieproduct afgeleid: daarin heeft men een piek gevonden bij $m/z = 379$. Deze waarde geldt voor Q^{4+} waarin van Cu en C alleen de isotopen Cu-63 en C-12 voorkomen. Dat CO_2 heeft gereageerd, heeft men kunnen bevestigen door een aanvullend experiment waarbij men gebruikmaakte van CO_2 met daarin uitsluitend de isotoop C-13.

- 2p 14. Laat met behulp van een berekening zien dat de piek bij $m/z = 379$ verwijst naar het deeltje Q^{4+} .
- 2p 15. Leg uit bij welke m/z -waarde een piek zal voorkomen bij het aanvullende experiment, waarbij alle CO_2 moleculen het C-13 atoom bevatten.

Men kan een experiment uitvoeren, waarmee kan worden aangetoond dat CO_2 de oxidator is bij gelijktijdige aanwezigheid van koolstofdioxide en zuurstof.

- 2p 16. Geef een beschrijving van zo'n experiment. Geef aan hoe uit de resultaten kan worden geconcludeerd dat bij gelijktijdige aanwezigheid van koolstofdioxide en zuurstof de oxidator koolstofdioxide is.

Een oplossing met daarin Q^{4+} , waarin koolstofdioxide uit de lucht is gebonden, kan worden geëlektrolyseerd. Hierbij wordt het complex P^{2+} weer gevormd en ontstaan oxalaationen. Als in de oplossing lithiumionen aanwezig zijn, ontstaat een neerslag van lithiumboxalaat ($Li_2C_2O_4$). Studenten voeren een experiment uit met 5,0 L lucht afkomstig uit een niet goed geventileerde ruimte. Het volumepercentage CO_2 in de lucht is vóór behandeling 0,55 volumeprocent. Ze laten de lucht enige tijd met een oplossing van P^{2+} in aanraking komen.

Vervolgens wordt het ontstane mengsel geëlektrolyseerd in aanwezigheid van lithiumionen. De massa van het ontstane neerslag van lithiumoxalaat blijkt 24 mg te zijn.

5p 17. Bereken hoeveel volumeprocent koolstofdioxide de lucht na de behandeling bevat.

Neem aan dat:

- het volume van de lucht na de behandeling nog steeds 5,0 L is;
- alle lithiumoxalaat is neergeslagen;
- het molair volume voor gassen bij de proefomstandigheden $24,5 \text{ L mol}^{-1}$ is;
- de elektrolysereactie, waarbij het complex Q^{4+} wordt geregenereerd tot P^{2+} , voor 95% is verlopen.

De studenten vragen zich af of de methode geschikt is om op grote schaal het broeikaseffect te bestrijden. Om een afweging te kunnen maken, hebben ze op een aantal vragen nog antwoorden nodig. Ze sturen een e-mail naar de onderzoekers, waarin ze enkele vragen stellen over het proces.

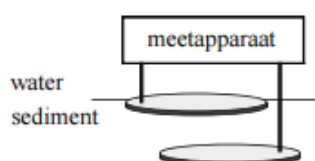
2p 18. Schrijf twee vragen op die de studenten in een dergelijke e-mail aan de onderzoekers kunnen stellen:

- één over een scheikundig en/of technologisch aspect;
- één over een toxicologisch en/of duurzaamheidsaspect.

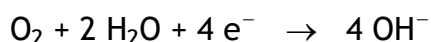
Modderstroom (2012-II)

Sedimentbrandstofcellen zijn elektrische cellen op de zeebodem. Ze maken gebruik van verschillen in concentraties van stoffen in de zeebodem. Ze voorzien apparaatjes van stroom, zoals meetapparatuur in internationale wateren. Een sedimentbrandstofcel bestaat uit twee met het meetapparaat verbonden elektroden. Eén elektrode bevindt zich in de bovenste laag van het sediment, de andere iets dieper. In figuur 1 is een sedimentbrandstofcel schematisch weergegeven.

figuur 1



Aan de bovenste elektrode reageert zuurstof met water volgens



Aan de onderste elektrode reageert waterstofsulfide (H_2S) in de bodem tot vast zwavel (S) en H^+ .

3p 19. Geef de vergelijking van de halfreactie van waterstofsulfide en geef de totaalvergelijking.

4p 20. Bereken hoeveel gram waterstofsulfide moet worden omgezet om een sedimentbrandstofcel een jaar lang een stroom van 1,0 mA te laten leveren. Je

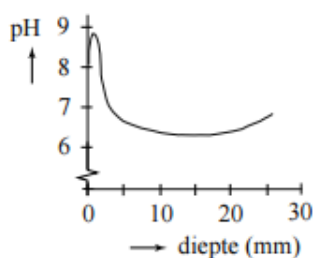
mag er in deze berekening van uitgaan dat er voldoende zuurstof aanwezig is. Gegeven: $1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$. Maak gebruik van Binas-tabel 7.

Lars Peter Nielsen, een onderzoeker uit Denemarken, heeft bodemonsters uit de haven van Aarhus onderzocht om de werking van de sediment-brandstofcel beter te begrijpen. Hij ontdekte dat het bovenste deel van de bodem uit drie sedimentlagen bestaat. In de bovenste laag (ruim 1 cm dik) is veel zuurstof aanwezig. Hier bevinden zich geen zwavel of zwavelverbindingen zoals waterstofsulfide. In de onderste laag is geen zuurstof aanwezig, maar bevinden zich wel zwavelverbindingen. In de middelste laag (1,2 à 1,9 cm dik) zijn veel organische verbindingen aanwezig die in een halfreactie met water reageren tot koolstofdioxide, waarbij H^+ ontstaat.

- 2p 21. Geef de vergelijking van de halfreactie die in de middelste laag plaatsvindt. Geef de organische verbindingen weer met de algemene formule $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

Nielsen mat de pH op verschillende dieptes in het sediment. De resultaten van de metingen zijn weergegeven in figuur 2.

figuur 2



Onder andere uit deze resultaten concludeerde hij dat de halfreacties van zuurstof en waterstofsulfide gescheiden van elkaar plaatsvinden, ook als er geen sedimentbrandstofcel in de sedimentlagen aanwezig is.

- 3p 22. Leg uit waarom deze conclusie door de resultaten in figuur 2 ondersteund wordt.

Tussen de verschillende sedimentlagen bewegen ionen, afhankelijk van hun lading, naar boven of naar beneden.

- 2p 23. Leg uit of de positieve ionen in het sediment naar boven of naar beneden bewegen.

Nielsen ontdekte dat de afbraaksnelheid van H_2S in de onderste sediment-laag direct veranderde als de concentratie zuurstof in de bovenste laag veranderde. Deze lagen moeten daarom wel via een snelle verbinding met elkaar in contact staan. Dit is niet te verklaren uit ionentransport omdat dat een te langzaam proces is. Blijkbaar vindt er een elektronenstroom plaats van de ene naar de andere laag. Hij bedacht hier twee mogelijke mechanismen voor:

- I. Het sediment bevat metaaldeeltjes die verantwoordelijk zijn voor het elektronentransport.
- II. Het sediment bevat bacteriën die onderling contact maken en voor elektronentransport zorgen.

- 2p 24. Beschrijf een experiment waarmee je kunt onderzoeken of bacteriën betrokken zijn bij de stroomgeleiding.

Accoya® (2012-I)

Hout is een veel gebruikt constructiemateriaal. Het bestaat voor een groot deel uit cellulose. Cellulose is een polymeer van glucose en geeft sterkte aan het hout. Cellulose is een eindproduct van een reeks reacties die begint met de fotosynthese. Uit de glucose, die hierbij ontstaat, wordt cellulose gevormd.

- 3p 25. Geef in één reactievergelijking het proces weer waarbij in een aantal stappen cellulose ontstaat. Ga uit van de beginstoffen van de fotosynthese. Geef cellulose weer met $(C_6H_{10}O_5)_n$.

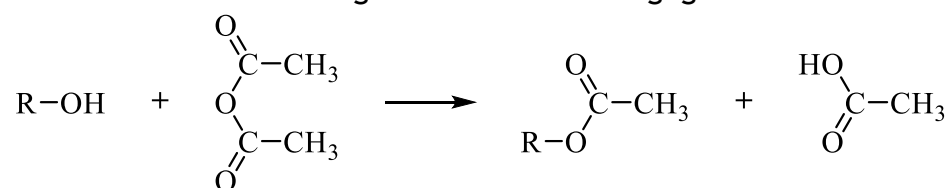
Een ander polymeer dat in hout voorkomt, is hemicellulose. Hemicellulose is opgebouwd uit verschillende monosachariden. Een monosacharide dat veel in ketens van hemicellulose is verwerkt, is xylose. Xylose is een stereo-isomeer van D-ribose en verschilt van D-ribose in de oriëntatie van de OH groep aan het C atoom met nummer 3 (zie Binas-tabel 67A).

- 3p 26. Teken een fragment uit het midden van een hemicellulose keten, bestaande uit een eenheid van D-galactose en een eenheid van xylose.

D-Galactose koppelt door middel van de OH groepen aan de C atomen met nummers 1 en 4 en xylose door middel van de OH groepen aan de C atomen met nummers 1 en 5. Gebruik de notatie die ook in Binas wordt gehanteerd. In ketens van hemicellulose zijn ook zogenoemde uronzuren ingebouwd. Voorbeeld van zo'n uronzuur is glucuronzuur. Glucuronzuur kan ontstaan uit glucose, wanneer de $-CH_2-OH$ groep wordt omgezet tot een carbonzuur-groep. Deze omzetting is een redoxreactie.

- 3p 27. Geef de vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van glucose tot glucuronzuur. In deze vergelijking komen onder andere ook H^+ en H_2O voor. Noteer glucose als $R-CH_2-OH$ en glucuronzuur op een vergelijkbare manier.

Hout is erg gevoelig voor vocht. De grote vochtgevoeligheid van hout wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van veel hydroxylgroepen in moleculen cellulose en hemicellulose. Een methode om hout minder gevoelig te maken voor vocht berust op een reactie die acetyleren wordt genoemd. Bij deze reactie worden hydroxylgroepen met behulp van moleculen azijnzuuranhydride veresterd. De reactie wordt als volgt schematisch weergegeven:



R staat voor de rest van een molecuul cellulose of hemicellulose.

Titan Wood heeft een procedé ontwikkeld om hout te acetyleren. Het azijnzuuranhydride dat hiervoor nodig is, wordt in het procedé zelf bereid uit de grondstof azijnzuur. Het aldus behandelde hout wordt Accoya[®] genoemd. Het door Titan Wood ontwikkelde proces verloopt (vereenvoudigd) als volgt:

- Het hout wordt in droogkamers gedroogd en in een reactor R1 gebracht. Hierin wordt azijnzuuranhydride gepompt. Men laat de acetyleringsreactie bij hoge druk en temperatuur gedurende enkele uren plaatsvinden. Er is een overmaat azijnzuuranhydride. De verblijftijd in de reactor is zo gekozen, dat nagenoeg alle hydroxylgroepen in het hout worden geacetyleerd.
- Azijnzuur dat bij de reactie ontstaat, wordt samen met het niet-gereageerde azijnzuuranhydride afgevoerd naar een opslagtank O. In deze tank wordt extra azijnzuur ingevoerd.
- Het azijnzuur wordt samen met het niet-gereageerde azijnzuuranhydride uit de opslagtank O naar een reactor R2 geleid, waarin het wordt verhit. Het azijnzuur wordt dan omgezet tot azijnzuuranhydride, met als tweede reactieproduct water. Deze twee reactieproducten worden in reactor R2 van elkaar gescheiden.

4p **28.** Geef het proces, zoals dat bij Titan Wood wordt uitgevoerd, in een blokschema weer. Teken in dat schema drie blokken:

- R1 is de reactor waarin het hout zich bevindt;
- R2 is de reactor waarin azijnzuuranhydride en water ontstaan;
- O is de opslagtank van azijnzuur en het ongereageerde azijnzuuranhydride;

Geef de stofstromen in het schema aan met cijfers:

- 1 voor gedroogd hout;
- 2 voor behandeld hout (Accoya[®]);
- 3 voor azijnzuuranhydride;
- 4 voor azijnzuur;
- 5 voor water