

Broom

Het water van de Dode Zee bevat vele opgeloste zouten waaronder bromiden. Door dit water onder invloed van de zon gedeeltelijk te laten verdampen wordt de bromide-concentratie groter en uiteindelijk hoog genoeg om broom te gaan produceren. Dit gebeurt door chloor toe te voegen aan de oplossing die is overgebleven nadat een deel van het water is verdampt.

- 2p 1 Geef de vergelijking van de omzetting van bromide tot broom door reactie met chloor.

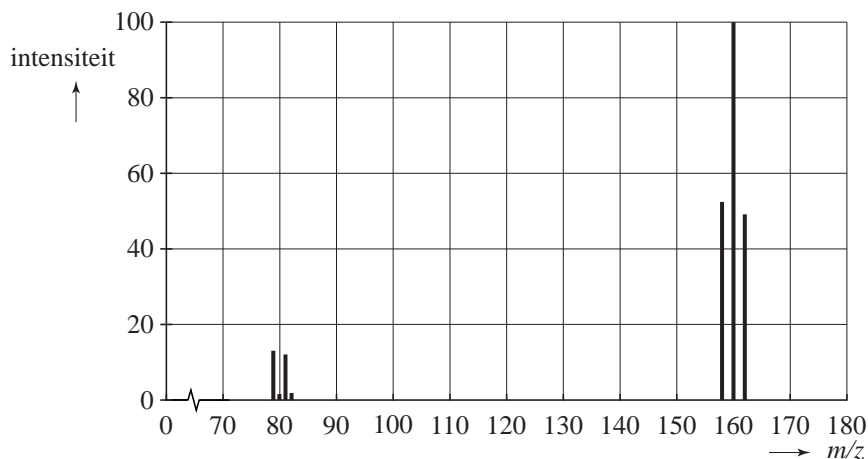
Het gevormde broom bestaat uit de isotopen Br-79 en Br-81. Het wordt wel 'natuurlijk' broom genoemd. Enkele gegevens van deze isotopen staan in tabel 1.

tabel 1

	Br-79	Br-81
atoommassa	78,9 u	80,9 u
percentage voorkomen in de natuur	50,5	49,5

Het massaspectrum van natuurlijk broom is hieronder afgebeeld.

Massaspectrum



Natuurlijk broom dat op bovenstaande wijze is bereid, is altijd verontreinigd met wat waterstofbromide.

- 2p 2 Leg uit hoe uit het massaspectrum blijkt dat natuurlijk broom is verontreinigd met waterstofbromide.

In laboratoria bereidt men vaak kleine hoeveelheden broom door een oplossing van kaliumbromide te laten reageren met een aangezuurde oplossing van kaliumdichromaat ($K_2Cr_2O_7$). Er treedt dan een redoxreactie op.

- 3p **3** Leid de vergelijking van deze redoxreactie af met behulp van de vergelijkingen van de beide halfreacties.

In een laboratorium wil men 50 mg $^{81}Br_2$ bereiden. $^{81}Br_2$ is broom waarvan de moleculen uitsluitend de isotoop Br-81 bevatten. Men gaat daarbij uit van $K^{81}Br$, kaliumbromide met uitsluitend de isotoop Br-81.

- 4p **4** Bereken hoeveel mg $K^{81}Br$ minimaal nodig is om 50 mg $^{81}Br_2$ te verkrijgen.

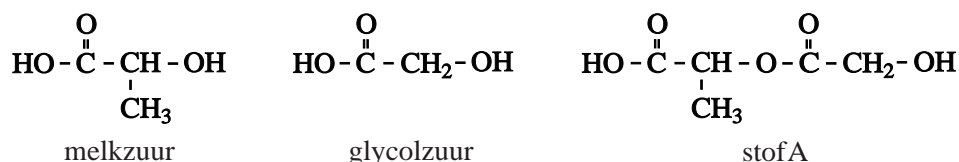
De leverancier van het $K^{81}Br$ beweert dat van al het bromide dat in het kaliumbromide aanwezig is, minstens 99,0% Br-81 is en dus dat Br-79 voor 1,0% of minder aanwezig is. Om dit te controleren wordt met een zeer kleine hoeveelheid van het gevormde broom een massaspectrum opgenomen. De hoogte van de piek bij $m/z = 162$ wordt vergeleken met de hoogte van de piek bij $m/z = 160$. De verhouding tussen deze piekhoogten blijkt 100,0 : 4,1 te zijn. De hoogte van de piek die bij $m/z = 158$ ligt, is zo gering dat hij door de massaspectrometer niet meer wordt gemeten.

Bij massaspectrometrie is de piekhoogte recht evenredig met de hoeveelheid van het betreffende deeltje.

- 4p **5** Ga na of de bewering van de leverancier klopt dat het gehalte Br-81 in het geleverde kaliumbromide minstens 99,0% is.

Bescherming

Wanneer men melkzuur en glycolzuur met elkaar laat reageren, wordt onder andere een ester (stof A) gevormd. Hieronder staan de structuurformules van melkzuur, glycolzuur en stof A.

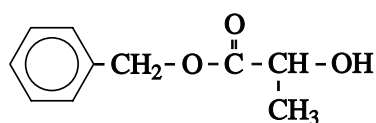


Stof A dient als beginstof bij de bereiding van een polyester waarvan de moleculen een bepaalde, gewenste opbouw hebben. Dit is van belang voor de eigenschappen en toepassingen van deze polyester.

Ook wanneer men in een mengsel van melkzuur en glycolzuur, waarin deze stoffen in de molverhouding 1 : 1 voorkomen, polymerisatiereacties laat optreden, treedt polyestervorming op. De polyestermoleculen die bij deze polymerisatie ontstaan, verschillen echter op een kenmerkende manier van de polyestermoleculen die ontstaan bij de polymerisatie van stof A.

- 2p **6** Geef een verschil tussen de polymeermoleculen die ontstaan bij de polymerisatie van stof A en de polymeermoleculen die ontstaan bij de polymerisatie van een mengsel van melkzuur en glycolzuur in de molverhouding 1 : 1.

Stof A wordt niet bereid door melkzuur met glycolzuur te laten reageren omdat bij zo'n reactie ook andere stoffen dan stof A ontstaan. Bij de bereiding van stof A vermijdt men de vorming van dit soort bijproducten. Dit realiseert men door in de reeks van reacties die tot de synthese van stof A leidt, onder andere gebruik te maken van de zogenoemde benzylester van melkzuur:



benzylester van melkzuur

Men gebruikt, in plaats van melkzuur, de benzylester van melkzuur om te voorkomen dat de OH groep van de carboxylgroep van het melkzuurmolecuul aan een ongewenste reactie deelneemt. In de organische chemie zegt men dat de desbetreffende OH groep is beschermd tegen een ongewenste reactie. De groep die daarvoor zorgt, duidt men aan met de term beschermende groep. In een latere reactie wordt de beschermende groep verwijderd.

De andere OH groep van het melkzuurmolecuul is niet beschermd.

De gehele synthesroute die, uitgaande van glycolzuur, leidt tot de vorming van stof A is schematisch weergegeven in de bijlage die bij dit examen hoort. De benzylester van melkzuur reageert in reactie 3. In deze reactie vindt de feitelijke koppeling plaats zodat uiteindelijk een molecuul van stof A kan worden gevormd.

Deze syntheseroute staat in het teken van de bescherming van functionele groepen en van het verwijderen van de beschermende groepen later in de syntheseroute.

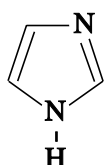
- 3p **7** In welke van de reacties 1, 2, 4 en 5 is sprake van het aanbrengen van een beschermende groep en in welke van de reacties 1, 2, 4 en 5 is sprake van het verwijderen van een beschermende groep? Noteer je antwoord als volgt:
aanbrengen van beschermende groep: ...
verwijderen van beschermende groep: ...

In deze syntheseroute komen verschillende reacties voor die selectief verlopen. Een reactie verloopt selectief wanneer een bepaald structuuronderdeel in de beginstof is betrokken bij een reactie en een ander, vergelijkbaar structuuronderdeel niet.

- 3p **8** Leg voor de reacties 1 en 5 uit of ze selectief zijn of niet. Noem in je uitleg het structuuronderdeel waar het in de desbetreffende reactie om gaat. Noteer je antwoord als volgt:
Reactie 1 is *wel/niet* selectief, want ...
Reactie 5 is *wel/niet* selectief, want ...

De stof die in reactie 1 met glycolzuur reageert, wordt aangeduid met de afkorting TBSCl. Dit TBSCl wordt in overmaat toegevoegd.

Bij reactie 1 ontstaat behalve het weergegeven product uitsluitend waterstofchloride. Om dit waterstofchloride te binden, wordt de reactie uitgevoerd in aanwezigheid van imidazol. Imidazol is een base met de volgende structuurformule:



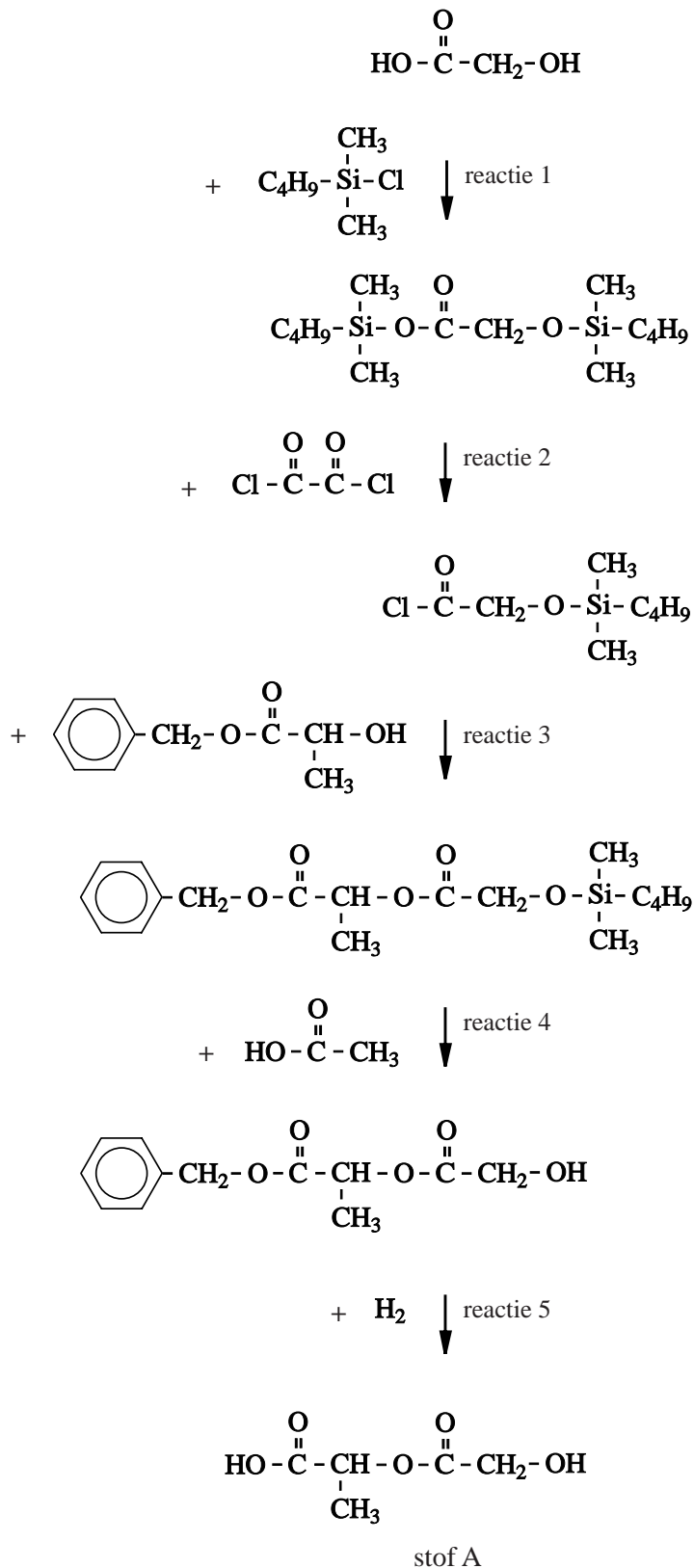
In een experiment werd reactie 1 als volgt uitgevoerd.

Glycolzuur (5,0 g) werd opgelost in het oplosmiddel DMF. Daaraan werden achtereenvolgens imidazol (13,5 g) en TBSCl (21,5 g) toegevoegd. Het mengsel liet men enige tijd reageren bij kamertemperatuur. Na een aantal bewerkingen verkreeg men uiteindelijk 20,0 gram van een witte stof, het product van reactie 1.

- 3p **9** Bereken het rendement, in procenten, van reactie 1 in dit experiment. De massa van een mol glycolzuur is 76,05 g, de massa van een mol TBSCl is 150,7 g en de massa van een mol van het reactieproduct is 304,6 g.
- 4p **10** Laat met een berekening zien dat de hoeveelheid imidazol voldoende is om de hoeveelheid waterstofchloride te binden die bij reactie 1 ontstaat.

Bescherming

syntheseroute van stof A

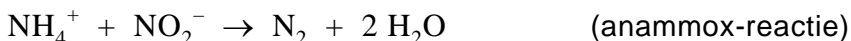


Anammox

In deze opgave staat een bacteriële omzetting van ammoniumionen met nitrietionen centraal, de zogenoemde anammox-reactie.

Bij deze opgave horen twee tekstfragmenten die zijn afgedrukt in de bijlage die bij dit examen hoort. Lees het eerste tekstfragment.

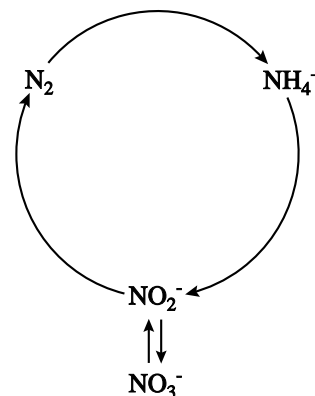
De vergelijking van de anammox-reactie is:



In de regels 9 t/m 14 worden de hoofdlijnen van de stikstofkringloop, zoals die rond 1900 bekend was, beschreven. De beschrijving is een vereenvoudiging van de werkelijke stikstofkringloop. In veel artikelen over de anammox-reactie wordt de stikstofkringloop weergegeven met behulp van het schema dat hiernaast staat.

Ook deze weergave is een vereenvoudiging. Bovendien is dit schema een onvolledige weergave van de beschrijving die in de regels 9 t/m 14 van tekstfragment 1 wordt gegeven.

Op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort, is dit schema nogmaals weergegeven, zonder de gebogen pijlen erin.



- 4p **11** Maak op de uitwerkbijlage de schematische stikstofkringloop zo af, dat die in overeenstemming is met de beschrijving in de regels 9 t/m 14 van tekstfragment 1. Zet in het schema de namen van de omzettingen die in het tekstfragment worden genoemd op de juiste plaats.
- 2p **12** Geef op de uitwerkbijlage ook aan waar de anammox-reactie, waarover dit artikel gaat, moet worden ingetekend. Gebruik daarvoor (een) onderbroken pijl(en): $-->$

In de regels 20 t/m 24 wordt een methode beschreven om het optreden van de anammox-reactie aan te tonen; het nitriet dat daarbij wordt gebruikt, bevat stikstofatomen zoals die in de natuur voorkomen. De daar beschreven conclusie is gebaseerd op het feit dat het ontstane stikstofgas voornamelijk bestaat uit moleculen met massa 29 u. In het ontstane stikstofgas komen geen moleculen voor met massa 28 u; moleculen met massa 30 u komen er wel in voor, maar slechts heel weinig.

- 2p **13** Leg uit waarom stikstofmoleculen met massa 28 u niet in het ontstane stikstofgas zullen voorkomen en stikstofmoleculen met massa 30 u wel. Noteer je antwoord als volgt:
 Er komen geen moleculen met massa 28 u voor, omdat ...
 Er komen wel moleculen met massa 30 u voor, omdat ...

Bij methodes om met behulp van bacteriën ammonium uit afvalwater te verwijderen, spelen reacties uit de stikstofkringloop een belangrijke rol. In de zogenoemde klassieke methode wordt ammonium eerst met behulp van zuurstof omgezet tot nitraat. Dit nitraat wordt vervolgens omgezet tot stikstof. In een ander proces, het SHARON-proces, wordt het ammonium eerst omgezet tot nitriet, dat vervolgens wordt omgezet tot stikstof.

Bij de omzettingen van nitraat tot stikstof en van nitriet tot stikstof treden het nitraat en het nitriet als oxidator op. Voor deze reacties is een reductor (koolstofbron) nodig; vaak wordt daar methanol voor gebruikt.

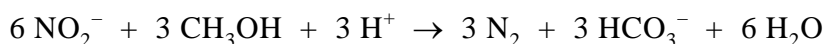
Op de website van het Energie en Milieu Informatiesysteem voor het Vlaamse Gewest wordt de klassieke methode voor de verwijdering van ammonium uit afvalwater vergeleken met het SHARON-proces. Een gedeelte van de tekst van deze website is als tekstfragment 2 in de bijlage bij dit examen opgenomen.

Lees dit tekstfragment.

De gegeven reactievergelijkingen voor de denitrificaties bevatten meerdere fouten. Zo staat er bijvoorbeeld ten onrechte dat er waterstof ontstaat. Dit moet water zijn. De andere formules in de reactievergelijkingen staan er wel terecht.

De genoemde besparing van 40% op de koolstofbron die met het SHARON-proces kan worden verkregen, is wel juist.

In tekstfragment 2 had voor de denitrificatie in het SHARON-proces het volgende moeten staan:



- 3p **14** Geef de reactievergelijking van de denitrificatie die in het klassieke proces plaatsvindt. In deze reactievergelijking komt ook H^+ voor.
- 3p **15** Ga na of in het SHARON-proces het verzurende effect van de nitrificatie volledig is gecorrigeerd na afloop van de denitrificatie. Gebruik daarbij onder andere de reactievergelijking voor de nitrificatie van het SHARON-proces en bovenstaande reactievergelijking voor de denitrificatie. Betrek in je uitleg ook de HCO_3^- die in de vergelijking van de denitrificatie staat.

Door combinatie van de nitrificatie-reactie uit het SHARON-proces met de anammox-reactie kan een proces worden ontwikkeld waarin helemaal geen methanol meer nodig is. In principe kan bij zo'n proces alle ammonium die in het afvalwater voorkomt, uiteindelijk worden omgezet tot stikstof. Op de uitwerkbijlage bij dit examen is van zo'n proces het blokschema al gedeeltelijk weergegeven.

- 3p **16** Maak op de uitwerkbijlage het blokschema van het bedoelde proces af door:
- het vermelden van de na(a)m(en) van de stof(fen) bij de pijl (stofstroom) tussen reactor 1 en reactor 2;
 - het plaatsen van extra pijlen (stofstromen);
 - het vermelden van de na(a)m(en) van de stof(fen) bij de zelfgetekende pijlen (stofstromen).
- 2p **17** Leg uit welk deel van alle ammonium die in het afvalwater voorkomt, in reactor 1 moet worden omgezet tot nitriet om te bewerkstelligen dat alle ammonium uit het afvalwater uiteindelijk wordt omgezet tot stikstof.

Anammox

tekstfragment 1

In Delft loopt sinds 1985 een onderzoek om een meer economische en milieuvriendelijke verwerkingsmethode te vinden voor het industrieel afvalwater van Gist-Brocades.

5 Brocades-onderzoeker Arnold Mulder onderzocht de stikstofhuishouding van de bacteriën die – in een bioreactor binnen het laboratorium – in het Brocades afvalwater tot groei kwamen en ontdekte een eigenaardige reactie: de vorming van vrije stikstof (N_2) uit een oxidatie van ammonium zonder dat er zuurstof voorhanden was. Een anaërobe ammoniumoxidatie dus: ‘anammox’.

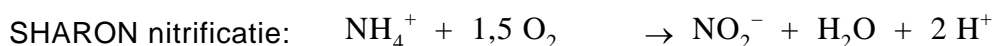
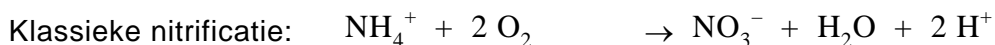
10 Rond 1900 waren de hoofdlijnen van de stikstofkringloop in kaart gebracht: er is de N_2 fixatie door planten waarbij stikstofverbindingen ontstaan. Er is de omzetting van stikstofverbindingen uit plantenresten tot ammonium (ammonificatie), er is de vorming van nitriet en nitraat uit dat ammonium (nitrificatie) en een soort omgekeerd proces: de vorming van vrij stikstof (N_2) uit nitraat en nitriet: denitrificatie. Maar op theoretische grond is met enige
15 regelmaat aangevoerd dat er nog schakels ontbraken.

Het Kluyver Laboratorium kwam op zo'n schakel terecht. In de anammox-reactie van Brocades bleek het ammonium te worden geoxideerd in een reactie met nitriet (dat de rol van zuurstof in de gewone ademhaling overneemt). Met andere
20 woorden: twee verschillende stikstofverbindingen reageren onder zuurstofloze omstandigheden met elkaar tot vrij stikstof (N_2). In de onderzoekspraktijk wordt het optreden van de anammox-reactie aangetoond door ammonium aan te bieden waarin de stikstofisotoop ^{14}N is vervangen door de zwaardere isotoop ^{15}N . Als in de proef vrij stikstof wordt opgevangen waarvan de moleculen ^{14}N en ^{15}N ruwweg in 50/50 verhouding bevatten dan is het bewijs rond.

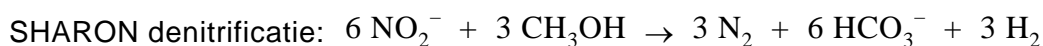
naar: NRC Handelsblad

tekstfragment 2

Het SHARON-proces is bedoeld voor de behandeling van stikstofrijke afvalwaters. Het is bedoeld om stikstof te verminderen van bijvoorbeeld 1000 naar 100 mg L⁻¹, niet om volledige stikstofverwijdering te bekomen. Het SHARON-proces stimuleert nitrificatie tot nitriet in plaats van tot nitraat. Dit betekent een besparing op de zuurstofbehoefte van 25%. Daarnaast vereist de denitrificatie van nitriet 40% minder koolstofbron dan de denitrificatie van nitraat. De reacties die optreden zijn:



(25% O₂ bespaard)



(40% koolstofbron bespaard)

Het SHARON-systeem bestaat uit één reactor, waarin een beluchte en een anoxische¹⁾ fase (met toevoeging van BZV²⁾) voorzien worden. In de aërobe³⁾ fase is een hoge zuurstofconcentratie vereist voor nitrificatieactiviteit. Nitrificatie is een verzurend proces en zodra een kritische pH-waarde wordt bereikt, dient de denitrificatie gestart te worden om de pH te corrigeren. Dit gebeurt door in de anoxische fase methanol toe te voegen. De pH kan eventueel ook nog gecorrigeerd worden door toevoeging van loog.

naar: http://www.emis.vito.be/wass/techniekladen/techniekblad_W6.asp

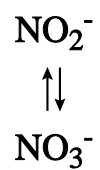
noot 1 Met anoxisch wordt bedoeld: zonder zuurstof (O₂).

noot 2 BZV is de afkorting van Biologisch Zuurstof Verbruik; in dit geval wordt de toevoeging van methanol bedoeld.

noot 3 De aërobe fase is de beluchte fase.

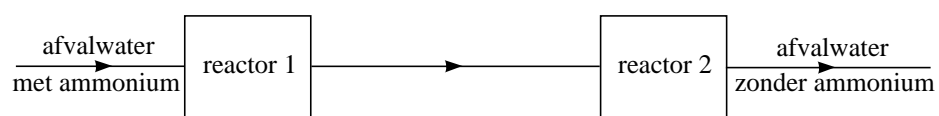
uitwerkbijlage

11 en 12

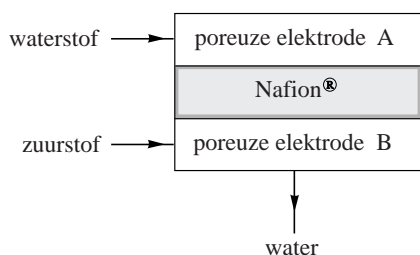


uitwerkbijlage

16



Onderstaande tekening is een schematische weergave van een brandstofcel met een membraan van Nafion®.



De brandstofcel bestaat uit twee poreuze elektroden A en B, beide gemaakt van grafiet. De elektroden zijn van elkaar gescheiden door een membraan van Nafion®. Door elektrode A stroomt waterstof en door elektrode B stroomt zuurstof. Wanneer beide elektroden door middel van een geleidende verbindingsdraad met elkaar worden verbonden, gaat er een elektrische stroom lopen. Bij de reacties die daarbij optreden, ontstaat alleen in elektrode B water. De stroomgeleiding via de verbindingsdraad geschiedt door middel van transport van elektronen. In het membraan geschiedt de stroomgeleiding door verplaatsing van een ander soort deeltjes.

- 2p **21** Leg uit in welke richting (van elektrode A naar elektrode B of omgekeerd) de elektronen zich bij stroomlevering door de verbindingsdraad bewegen.
- 3p **22** Leg uit welk soort deeltjes zich bij stroomlevering door het membraan verplaatst en in welke richting (van elektrode A naar elektrode B of omgekeerd) die deeltjes zich door het membraan bewegen.

In een brandstofcel wordt chemische energie omgezet in elektrische energie.

- 3p **23** Bereken hoeveel dm^3 waterstof (298 K, $p = p_0$) minstens nodig is om de brandstofcel $2,16 \cdot 10^5$ J elektrische energie te laten leveren.

Een belangrijke eigenschap van Nafion® is de zuurcapaciteit. Dit is het aantal millimol sulfonzuurgroepen in 1,00 g Nafion®. De zuurcapaciteit van Nafion® wordt in de fabriek door middel van een titratie bepaald en als een van de eigenschappen in de productspecificaties vermeld. Deze bepaling is nodig omdat niet precies bekend is in welke verhouding beide monomeereenheden in het polymeer voorkomen. Bij de bepaling van de zuurcapaciteit gaat men niet uit van Nafion® zelf, maar van het natriumzout van Nafion®. De reden hiervoor is dat dit natriumzout minder water bevat en beter te drogen is dan Nafion® zelf. In het natriumzout van Nafion® zijn alle $-\text{SO}_3\text{H}$ groepen vervangen door groepen die kunnen worden weergegeven met $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$. Het natriumzout van Nafion® is evenals Nafion® zelf onoplosbaar in water.

De bepaling kan als volgt worden uitgevoerd.

- 1 Droog een hoeveelheid van het natriumzout van Nafion[®].
- 2 Weeg een hoeveelheid van dit gedroogde natriumzout nauwkeurig af.
- 3 Breng het zout over in een erlenmeyer en voeg overmaat zoutzuur toe.
- 4 Filtreer en spoel het residu na met gedestilleerd water om de overmaat zoutzuur te verwijderen.
- 5 Breng het residu over in een erlenmeyer en voeg overmaat NaCl oplossing toe.
- 6 Filtreer opnieuw en spoel het residu na.
- 7 Titreer het filtraat met natronloog.

In stap 3 van dit voorschrift worden alle $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ groepen omgezet tot $-\text{SO}_3\text{H}$ groepen.

In stap 5 worden alle $-\text{SO}_3\text{H}$ groepen weer omgezet tot $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ groepen. De H^+ ionen van de sulfonzuurgroepen komen in de oplossing terecht.

Bij een dergelijke bepaling werd 1,73 gram van het gedroogde natriumzout van Nafion[®] afgewogen. Voor de titratie was 14,4 mL 0,104 M natronloog nodig.

Met behulp van dit titratieresultaat kan het aantal mmol $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ groepen in de onderzochte hoeveelheid van het natriumzout van Nafion[®] worden berekend en daarmee de zuurcapaciteit van het Nafion[®]. Bij deze berekening speelt ook het verschil in massa tussen de groep $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ en de groep $-\text{SO}_3\text{H}$ een rol.

- 1p **24** Bereken met behulp van het titratieresultaat het aantal mmol $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ groepen in 1,73 gram van het gedroogde natriumzout van Nafion[®].
- 4p **25** Bereken de zuurcapaciteit van het Nafion[®] in mmol $-\text{SO}_3\text{H}$ groepen per 1,00 g Nafion[®].