

De Delftse Leerlijn
Module voor
5 vwo

Evenwichten en het methanolproces

 **TU**Delft

 **VNCI**



Colofon

Evenwichten

De module Evenwichten kan zowel voor als na de module Groene Chemie worden gedaan. De module is ontwikkeld door Jan van Rossum en Juleke van Rhijn, auteurs van de Delftse Leerlijn.

Voor deze module is gebruik gemaakt van het materiaal van de regiogroep Zeeland van het HCC-project, actielijn 2 en van materiaal uit de module Groene chemie en evenwichten van de Delftse leerlijn.

Samenwerking

De module Evenwichten voor de Delftse Leerlijn is tot stand gekomen in samenwerking met de Technische Universiteit Delft en de Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie.



Vormgeving

T2 Ontwerp, Katwijk ZH (www.t2ontwerp.nl)

Het auteursrecht op dit onderwijsmateriaal voor Nieuwe Scheikunde berust bij Juleke van Rhijn en Jan van Rossum.

Juleke van Rhijn en Jan van Rossum zijn derhalve de rechthebbende zoals bedoeld in de hieronder vermelde creative commons licentie.

Juleke van Rhijn en Jan van Rossum en door hen ingehuurd auteurs hebben bij de ontwikkeling van het onderwijsmateriaal gebruik gemaakt van materiaal van derden. Bij het verkrijgen van toestemming, het achterhalen en voldoen van de rechten op teksten, illustraties, enz. is de grootst mogelijke zorgvuldigheid betracht. Mochten er desondanks personen of instanties zijn die rechten menen te kunnen doen gelden op tekstgedeeltes, illustraties, enz. van dit onderwijsmateriaal, dan worden zij verzocht zich in verbinding te stellen met Juleke van Rhijn.

Hoewel het materiaal met zorg is samengesteld en getest is het mogelijk dat deze onjuistheden en/of onvolledigheden bevatten. Juleke van Rhijn en Jan van Rossum aanvaarden derhalve geen enkele aansprakelijkheid voor enige schade, voortkomend uit (het gebruik van) dit materiaal.

Aangepaste versies hiervan mogen alleen verspreid worden indien in het colofon wordt vermeld dat het een aangepaste versie betreft, onder vermelding van de naam van de auteur van de wijzingen.

Bij deze aangepaste versies mag geen gebruik gemaakt worden van de opmaak van de Delftse Leerlijn.

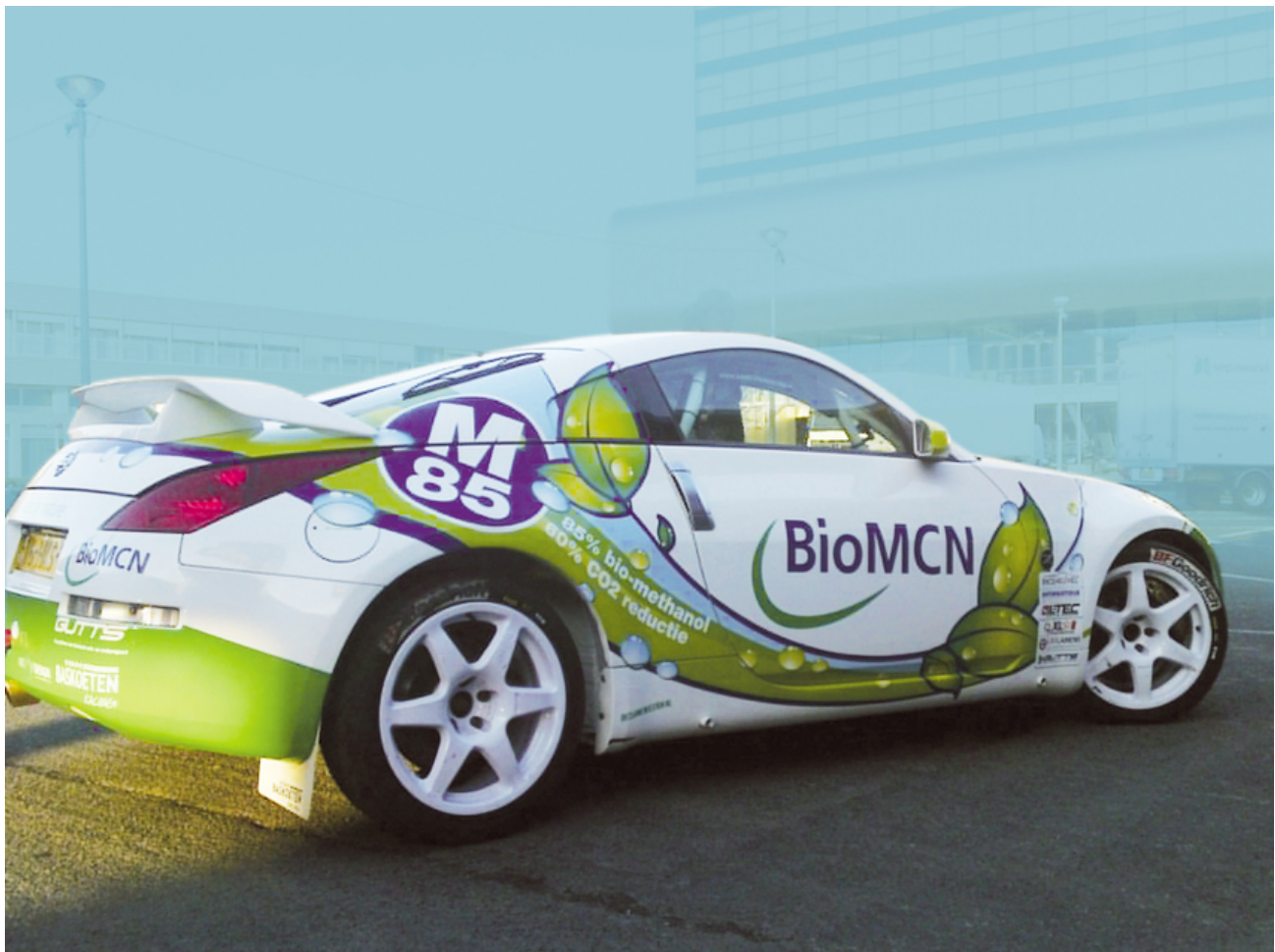
Den Haag, april 2013

Inhoud

1. Inleiding methanol	4
1.1 Methanol	5
1.2 Artikelen over methanol en duurzame methanolproductie	7
1.3 Eindopdracht	11
2. Reactiesnelheid en reactie energie	12
2.1 Experimenten	13
2.2 Reactiesnelheid en reactie energie	16
2.3 Het botsende-deeltjesmodel	19
2.4 Oefenopgaven	21
3. Evenwichten	24
3.1 Omkeerbare reacties	25
3.2 Verdelingsevenwicht	26
3.3 Chemisch evenwicht	28
3.4 De evenwichtsvoorwaarde en de evenwichtsconstante	33
3.5 Het beïnvloeden van de ligging van een evenwicht	38
3.6 Oefenopgaven	43
4. Productie van methanol op industriële schaal	47
4.1 Productie van synthesegas en methanol	48
4.2 Eindopdracht	54



1. Inleiding methanol



Methanol is een belangrijke grondstof in de industrie en is bezig aan een snelle opmars als brandstof. De stof methanol is een alcohol met de formule CH_3OH . Bij alcoholische gisting van suikers kan naast ethanol ook methanol als bijproduct ontstaan. Methanol is in tegenstelling tot ethanol giftig. Als je zelf een alcoholische drank maakt uit suikers kan er dus iets fout gaan. In Derde Wereld landen gebeuren nog wel eens ongelukken doordat er methanol aanwezig is in de zelf gestookte dranken.

Tegenwoordig staat methanol volop in de belangstelling als brandstof. In deze module gaan we het industriële proces om methanol te maken nader bestuderen. We gaan ook naar mogelijkheden kijken om methanol duurzaam te produceren.



New Delhi – 15 december 2011

In de regio Pargnas in West-Bengalen hebben een groot aantal mensen een illegale alcoholische drank gedronken die methanol bevatte. Methanol is een alcohol die blindheid en de dood kan veroorzaken en aan spiritus wordt toegevoegd. De meeste slachtoffers zijn arme mensen die geen geld hebben om legale alcoholische dranken te kopen. Het dodental is al opgelopen tot 126 en tientallen mensen liggen nog in kritieke toestand in de ziekenhuizen. Het komt vaker voor in India dat mensen overlijden na het drinken van giftige alcohol.

1.1 Methanol

Er worden jaarlijks miljoenen tonnen methanol geproduceerd. In de industrie wordt het vooral gemaakt uit synthesesgas, dit is een mengsel van koolstofmono-oxide en waterstof. Methanol is een van de meest gebruikte grondstoffen in de chemische industrie. Daarnaast kan het ook gebruikt worden als brandstof of bijgemengd worden in andere brandstoffen.

Eigenschappen

Tabel 1

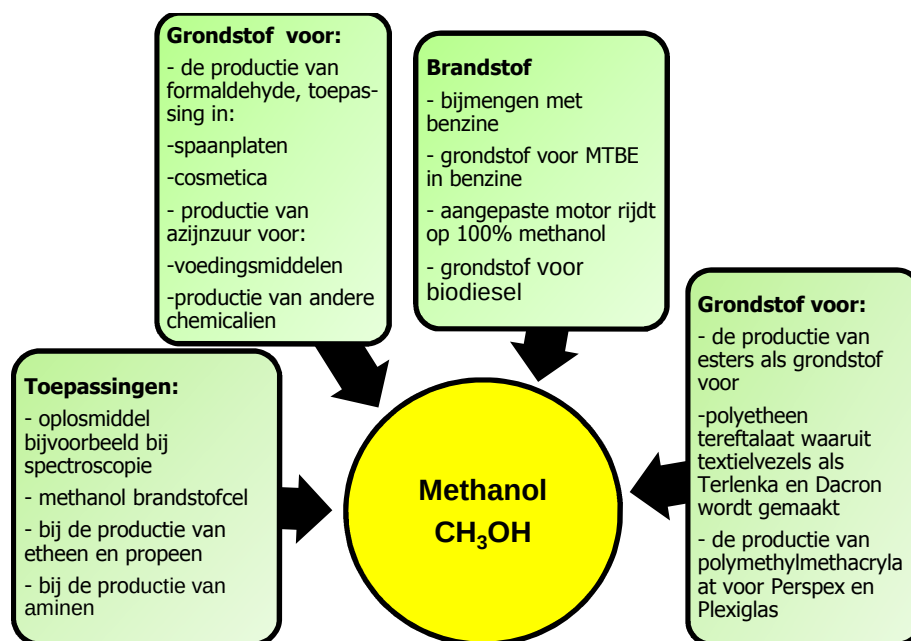
Methanol	Eigenschappen
molecuulformule	CH_3OH
structuurformule	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $
systematische naam	methanol
triviale naam	houtgeest, brandalcohol
molaire massa	$32,04 \text{ g mol}^{-1}$
kleur	kleurloze vloeistof
dichtheid	$0,791 \text{ g cm}^{-3}$
kookpunt	$65 \text{ }^\circ\text{C}$

Toepassingen

Methanol is de grondstof voor het maken van formaldehyde en azijnzuur. Met ammoniak vormt het mono-, di- en trimethylamine en dit zijn weer grondstoffen voor explosieven, bestrijdingsmiddelen en oplosmiddelen. Met zuren kunnen esters worden gevormd voor Perspex en Plexiglas. In het MTO (methanol-to-olefines) proces wordt methanol gebruikt om etheen en propaan te produceren. Dat zijn zelf belangrijke grondstoffen voor de chemische industrie. MTG (methanol-to-gasoline) is een proces om hogere koolwaterstoffen uit methanol te bereiden, die als brandstof voor

benzinemotoren kan gebruikt worden. Dit proces is gelijkaardig aan het MTO-proces, maar de lichte koolwaterstoffen worden verder omgezet in hogere koolwaterstoffen (alkanen, alkenen en naftenen)

In het kader van de toenemende schaarste aan fossiele brandstoffen is methanol een van de stoffen die zou kunnen worden gebruikt om energie chemisch op te slaan en te transporteren. Het voordeel van methanol is dat het veel gemakkelijker en veiliger op te slaan en te transporteren is dan waterstof. Het zou zowel in verbrandingsmotoren als direct in elektrische brandstofcellen kunnen worden gebruikt. Toshiba heeft in 2005 een brandstofcel ontwikkeld die klein genoeg is om bijvoorbeeld een mobiele telefoon op te laten werken, en die eenvoudig met methanol kan worden bijgevuld. Methanol kan ook gebruikt worden om waterstof voor waterstofbrandstofcellen te produceren (bijv. in auto's); de zo geproduceerde waterstof zou goedkoper zijn dan wanneer pure waterstof meegenomen wordt in speciale tanks, en het kan langer opgeslagen worden zonder verliezen. Methanol wordt gebruikt bij de productie van biodiesel. Methanol is ook een veelgebruikt organisch oplosmiddel



Figuur 1: Overzicht van methanol toepassingen

Toxicologie en veiligheid

Methanol is giftig bij inname: één van de gevolgen is blindheid en eventueel de dood. De dodelijke dosis is ongeveer 25 gram. Het wordt toegevoegd aan spiritus (alcohol). Om die reden is spiritus ondrinkbaar en hoeft er geen belasting over te worden betaald.

De vergiftigingsverschijnselen van methanol lijken enigszins op dronkenschap door ethanol, en zijn zelfs in het algemeen lichter dan die bij een soortgelijke hoeveelheid ethanol. Methanol reageert in het lichaam tot

mierenzuur en na ongeveer 30 uur zal de ophoping van mierenzuur leiden tot een giftige bloedspiegel. De persoon kan plotseling het gezichtsvermogen geheel of gedeeltelijk verliezen, en sterft bij een voldoende hoge dosis aan ademstilstand.

1.2 Artikelen over methanol en duurzame methanolproductie

Artikel 1



BioMCN bouwt aan nieuwe methanolfabriek

BioMCN produceert duurzaam methanol

BioMCN maakt biobrandstof uit restproducten die geen beslag leggen op de voedselvoorziening. Met succes: het bedrijf is een van de snelst groeiende duurzame producenten van methanol. Verdere uitbreiding staat op stapel.

BioMCN, gevestigd in het Chemiepark in Delfzijl, maakt biobrandstof uit restproducten. Zoals wel meer bedrijven doen, maar er is een belangrijk verschil met de meeste andere producenten van biobrandstoffen. Deze maken met name gebruik van grondstoffen die ook van groot belang zijn voor de wereldwijde voedselvoorziening, zoals suikerriet in Brazilië waar ethanol wordt geraffineerd. Goed voor goedkope benzine, maar een belasting voor de voedselvoorziening. Er moeten talrijke hectares landbouwgrond aan geloven alvorens de economie er duurzaam op draait.

BioMCN is daarentegen al enige jaren bezig met het raffineren van restproducten (waaronder afvalglycerol) die geen beslag leggen op de voedselvoorziening. Dit resulteert in methanol, dat gemengd kan worden met fossiele brandstoffen zoals diesel en benzine. Het bedrijf kan daarmee een actieve bijdrage leveren aan de verduurzaming van de brandstofketen via een forse CO₂-reductie. Een voorbeeld dus voor duurzaam minnend Nederland.

‘Houtsnipper’-fabriek

BioMCN is een van de snelst groeiende duurzame producenten van groene methanol. Weliswaar is de hoeveelheid geleverde duurzame brandstof nog relatief gering (1 procent van het landelijk totaal), maar het bedrijf groeit als kool en heeft daar als beloning een Europese subsidie van 199 miljoen euro voor gekregen. Het streven is om Nederland binnen een aantal jaren voor 5 procent aan biobrandstof te helpen.

Al enige tijd staat een tweede productie-unit in de steigers, die binnenkort geopend wordt. Deze gaat draaien op onder andere afvalhoutsnipper uit restmateriaal van de bosbouw en de houtverwerkende industrie. Het gaat om een voorbeeldproject voor de rest van Europa.

Onderdeel van de tweede productie-unit is een nieuwe ‘houtsnipper’-fabriek. Daar zou aan zo’n honderd mensen werk kunnen worden verschaft. BioMCN legt zelf in aanvulling op de toegekende subsidie vele miljoenen euro’s in. Met een totale investering van 500 miljoen euro is dit één van de grootste duurzame energieprojecten tot nu toe in Nederland.

Met de tweede-productie unit kan BioMCN wellicht een extra sprong maken: zowel financieel als biologisch. Zelf is BioMCN nog terughoudend betreffende de hooggespannen verwachtingen. Volgens management assistent Miriam Cremer liggen de plannen over de verdere uitbouw van Bio MCN weliswaar klaar, maar over concrete opbrengsten kan ze nog geen mededelingen doen.

Artikel 2

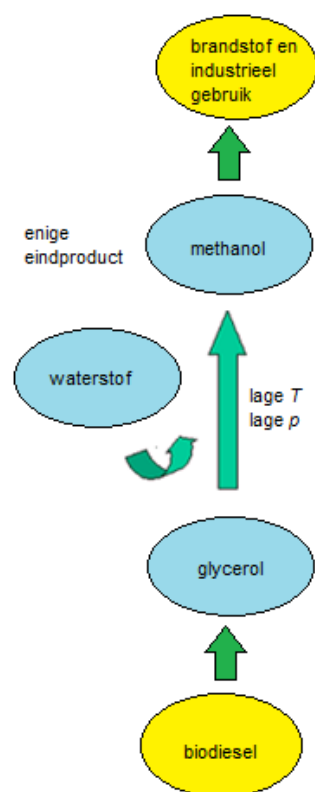
Een nieuw proces om glycerol direct om te zetten in methanol

Onderzoekers aan de Universiteit van Oxford (Engeland) hebben een nieuwe methode ontwikkeld om glycerol, een bijproduct van de biodieselproductie, rechtstreeks om te zetten in methanol.

Het proces, ontwikkeld door professor Edman Tsang en zijn onderzoeksteam, laat glycerol met waterstof reageren in aanwezigheid van een katalysator. Het voordeel van deze methode is dat er alleen methanol ontstaat en dat de reactie omstandigheden vrij mild zijn, namelijk een temperatuur van 100 °C en een druk van 20 bar (zie figuur 2).

Op dit moment wordt nog 90% van de methanol geproduceerd uitgaande van synthesesgas uit fossiele brandstoffen. Glycerol is het belangrijkste bijproduct van de biodieselproductie. Bij iedere 9 kg biodiesel ontstaat 1 kg glycerol. Tot nu toe wordt met waterstof en een katalysator glycerol omgezet in bijvoorbeeld propaandiol, maar de omstandigheden van deze reactie zijn extreem dus hoge temperatuur en druk.

Professor Tsang en zijn team hebben een nieuwe katalysator ontwikkeld die er voor zorgt dat de reactie met waterstof uitsluitend methanol geeft en dan ook nog onder milde omstandigheden. De katalysator zorgt ervoor dat de C-C bindingen in glycerol worden verbroken en de C-O bindingen niet. Daarnaast wordt geen CO₂ geproduceerd wat bij het standaard proces met synthesesgas wel het geval is. Het proces is gepatenteerd en men is nu bezig om financiers te zoeken om het proces te commercialiseren.



Figuur 2: Processchema om van glycerol methanol te maken

Artikel 3

In IJlandse fabriek wordt CO₂ weer brandstof

CO₂ komt als broeikasgas vrij bij de verbranding van brandstoffen. De weg terug is ook mogelijk: een IJlandse fabriek zet als eerste CO₂ om in methanol. De eerste liters worden komende maand geproduceerd.

Er zit geld verstopt in de grote wolken stoom die dampend uit de schoorstenen van de geothermische energiecentrale Svartsengi komt, zo'n 50 kilometer ten zuidwesten van Reykjavik. 'Die stoom vormt een rijke bron', zegt directeur K..C. Tran van Carbon Recycling International (CRI), want naast waterstofsulfide, dat een lucht van rotte eieren veroorzaakt, bevat de damp CO₂.

Het broeikasgas is een nuttige grondstof omdat het te gebruiken is als bouwsteen voor brandstof. Daarmee zijn twee vliegen in één klap te slaan: het vermindert de uitstoot van CO₂, dat medeverantwoordelijk wordt gehouden voor klimaatverandering, en tegelijkertijd kan het nijpende tekort aan fossiele brandstoffen worden opgevangen.

Met een vooruitstrevend project probeert het IJslandse bedrijf deze droom waar te maken. CRI transporteert CO₂, die wordt opgepompt uit een geothermisch opslagreservoir van een energiecentrale, door buizen naar een nabijgelegen fabriek. Daar wordt het broeikasgas omgezet in de brandstof methanol door het te vermengen met waterstof. Eind 2012 produceerde het bedrijf al ongeveer 5 miljoen liter methanol.

De fabriek van CRI is wereldwijd de eerste in zijn soort die CO₂ direct omzet naar brandstof. Een technologische doorbraak die ervoor zorgt dat dit gas in een soort kringloop belandt. Door koolstofdioxide (CO₂) af te vangen en in brandstof om te zetten die via de uitlaat van een auto weer in de lucht verdwijnt, blijft CO₂ 'circuleren'. De hoeveelheid broeikasgassen in de atmosfeer neemt hierdoor niet af, maar de toename van dit gas wordt wel afgeremd.

Al vele jaren bijten wetenschappers hun tanden stuk op het vinden van een efficiënte manier om CO₂ in methanol om te zetten, maar tot nu toe kostte dit te veel energie.

Goedkoop en groen

Toch verslindt dit proces nog steeds veel energie. Gelukkig is elektriciteit heel goedkoop in IJsland, onder andere door de aanwezigheid van geothermische energie. Deze hernieuwbare energie maakt handig gebruik van ondergrondse reservoirs, waaruit tientallen jaren water en stoom kan worden afgetapt voordat ze 'op' zijn. Daarbij komt wel CO₂ vrij, maar dat is bij IJslandse geothermische energiecentrales tot acht keer minder dan bij de modernste op kolen gestookte energiecentrale.

Zo maakt CRI dus zowel goedkope als groene brandstof. 'Zolang de prijs van een vat ruwe olie boven de 41 euro ligt, concurreert onze methanol met gewone benzine', glimlacht Tran. Het bedrijf verkoopt deze methanol voor dezelfde prijs als die van benzine, omdat methanol dit deels vervangt.

In IJslandse fabriek wordt CO₂ weer brandstof

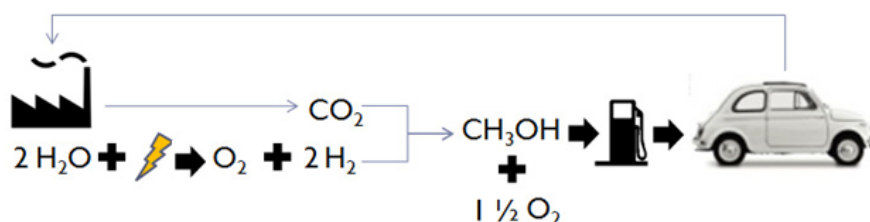
Het IJslandse CRI is het eerste bedrijf ter wereld dat genoeg nieuwe foefjes kon bedenken voor een rendabele omzetting van CO₂ naar brandstof.

Groot voordeel is dat het afgevangen CO₂, afkomstig uit een geothermisch reservoir, heel zuiver is. Het heeft een zuiverheid van ruim 90 procent. Enig minpuntje is dat er nog ruwweg 5 procent waterstofsulfide bij zit, maar dat is gemakkelijk te verwijderen.

CO₂ heeft wel de onhebbelijke eigenschap dat het op moleculair niveau nauwelijks wil reageren. Dat verslindt energie. CRI heeft flink moeten stoeien met het broeikasgas voordat het zich met waterstof liet comprimeren en uiteindelijk wilde reageren. Deze waterstof komt voort uit elektrolyse van geothermisch water, een proces dat ook veel energie opslokt.

Het verkregen synthese gas wordt daarna daarna door een koperkatalysator geleid en verandert zo in methanol. Normaal is dit synthese gas (syngas) gebaseerd op koolstofmono-oxide en waterstof (het 'Fischer-Tropsch-proces'); bestaande katalysatoren zijn hierop gericht. Het kostte CRI een hoop moeite een nieuwe katalysator te ontwikkelen die de reactie van CO₂ met H₂ katalyseert maar geen ongewenste bijproducten zoals methaan creëert.

Het rijden van een kilometer met M10 (benzine met 10 procent methanol) kost 1,9 megajoule aan energie. Ook de CO₂-uitstoot per gereden kilometer is lager: 148 tegen 164 gram.



Figuur 3: Schema van de IJsselmerse methanolproductie

Artikel 4

Nieuwe Nederlandse tweede generatie duurzame brandstof: GEM Fuel

GEM (Gasoline Ethanol Methanol) is een unieke en duurzame brandstof die bestaat uit benzine, bio-ethanol en biomethanol die in verschillende verhoudingen ten opzichte van elkaar gemengd kunnen worden.

Het heeft vrijwel gelijke eigenschappen als E85 met 85 procent ethanol en 15 procent fossiele benzine. Hierdoor heeft het een veel lagere CO₂ uitstoot dan traditionele fossiele brandstoffen.



Nissan rally auto die op GEM fuel rijdt.

Het GEM Fuel concept werd in 2011 ontwikkeld en uitvoerig getest door het Nederlandse BioMCN in samenwerking met Lotus Engineering. Begin 2012 startte BioMCN de productie in samenwerking met Stichting GUTTS die zich inzet voor de verduurzaming van auto- en motorsport. Vervolgens werd in overleg met de KNAF de beslissing genomen om de BioMCN 350Z Challenge over te laten stappen op GEM Fuel, waarna veertien Nissans op deze brandstof een testfase ingingen van enkele rally's. Tijdens de ELE rally zal de gehele klasse op GEM Fuel van start gaan, waarmee het wereldwijd de eerste rally cup wordt die gebruik maakt van deze duurzame brandstof.

GEM Fuel is een brandstof samengesteld uit meerdere duurzame grondstoffen die variabel kunnen worden gebruikt. Door een deel van de ethanol (in het oorspronkelijke ethanol/bezinemengsel) te vervangen door 2e generatie biomethanol, blijft de brandstof hetzelfde presteren als E85. Dit betekent dat flexifuel voertuigen probleemloos op GEM Fuel kunnen rijden zonder enige aanpassing aan zowel voertuigen als de infrastructuur. Bovendien vergroot het de mogelijkheden om een groter aandeel fossiele brandstof te vervangen door duurzame biobrandstoffen.

Tijdens de 48e editie van de ELE Rally - de oudste rally van Nederland - wordt de geavanceerde duurzame GEM Fuel voor de BioMCN 350Z Challenge klasse officieel geïntroduceerd. Hiermee is een belangrijke volgende stap gezet in duurzame autosport en mobiliteit in Nederland.

Mede dankzij de inspanningen van BioMCN, Stichting GUTTS, de gehele 350Z Challenge en de KNAF wordt er in Nederland weer een belangrijke en unieke stap gezet in de verduurzaming van de sport en automobilititeit.

Vragen

1. Lees de artikelen hierboven goed door. Maak een korte samenvatting.
2. Geef de reactievergelijking van het proces in artikel 2.

3. Leg uit welk van de productieprocessen voor methanol volgens jou het meest duurzaam is.

1.3 Eindopdracht

Als afsluiting van deze module gaan jullie een betoog schrijven met als titel: *De meest groene en duurzame methode om methanol te produceren*. Hierbij worden onderstaande contextvragen beantwoord met een beargumenteerd advies over de meest groene en duurzame productie van methanol. Zet daartoe minimaal 3 verschillende syntheseroutes op een rijtje en vergelijk deze routes met behulp van de criteria met betrekking tot de Groene Chemie.

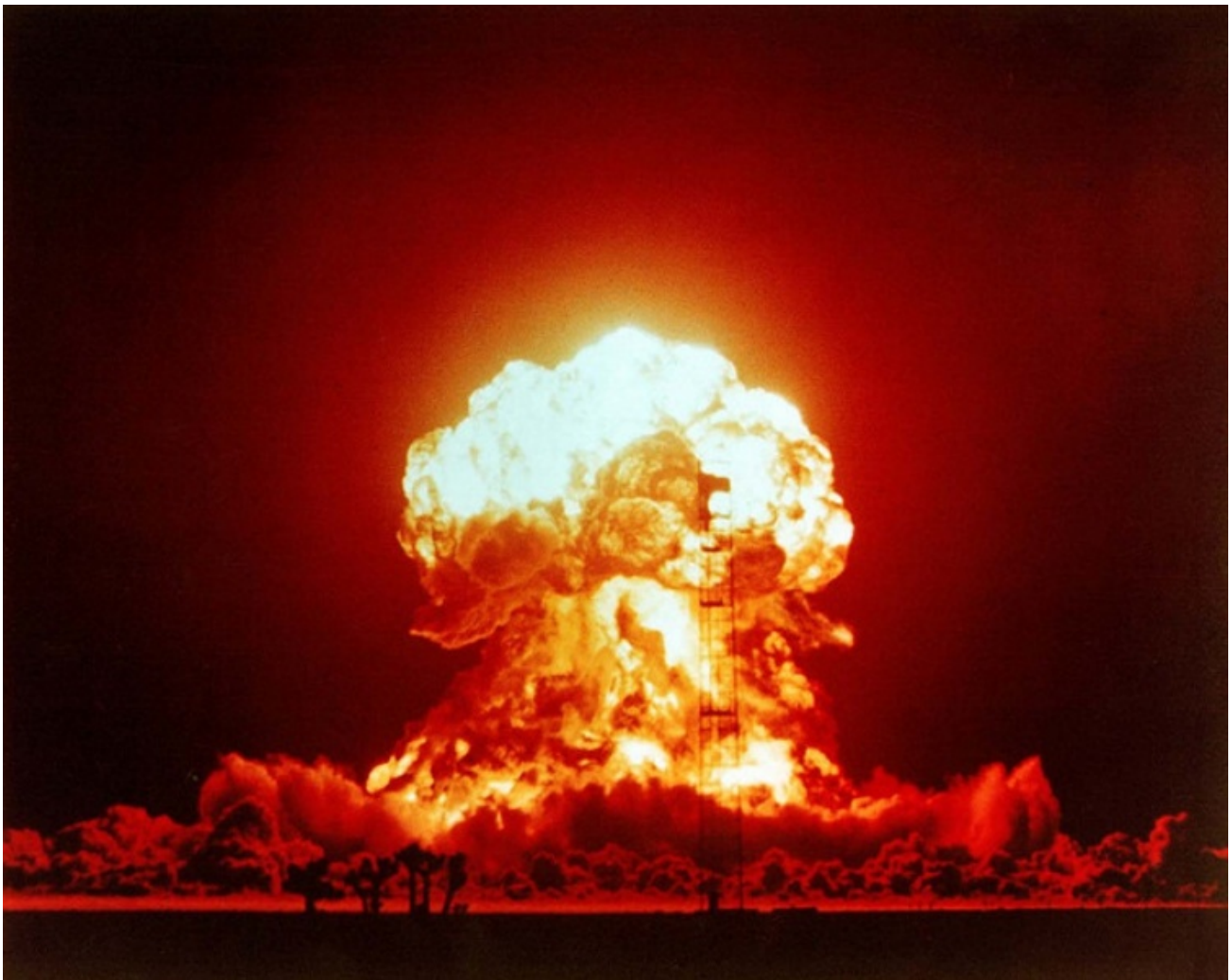
Contextvragen

- Wat voor soort reacties spelen een rol bij de productie van methanol?
- Welke methodes zijn er om synthesesgas op industriële schaal te produceren?
- Wat is de meest duurzame weg om synthesesgas en dus methanol te produceren?



Figuur 4: Logo van BioMCN in Delfzijl

2. Reactiesnelheid en reactie energie



Bij de productie van grondstoffen in de chemische industrie is reactiesnelheid van groot belang. De eerste stap bij de industriële methanolproductie is een reactie van methaan (aardgas) met stoom. Maar die reactie blijkt niet helemaal volledig te verlopen en er is ook een hoge temperatuur nodig om de reactie met voldoende snelheid te laten verlopen. Om een rendabel proces te hebben moet je zorgen voor een zo groot mogelijke reactiesnelheid en een hoge omzettingsgraad.



Chemiepack

Januari 2011: op het terrein van Chemiepack hebben zich meerdere explosies voor gedaan. Het blussen van de brand was door de vele heftige explosies heel moeilijk. Bij een explosie verloopt een chemische reactie met een enorme snelheid. Een dergelijke snelheid is voor een productieproces natuurlijk niet aan te raden.

Voor het roesten van ijzer is zuurstof en water nodig, maar ijzer dat in zeewater ligt roest veel sneller dan ijzer in zoet water. Als je ziek bent en koorts hebt is je lichaamstemperatuur hoger, je haren en nagels groeien dan sneller. Als je de brander in het practicumlokaal aansteekt krijg je een keurig vlammetje, maar als ergens een gaslek is kan er een explosie komen en verloopt de verbrandingsreactie met een reusachtige snelheid.

In dit hoofdstuk gaan we kijken naar de factoren die van invloed zijn op de reactiesnelheid aan de hand van een aantal experimenten.

2.1 Experimenten

Experiment 1: Magnesium en koper

Benodigdheden

- stukje magnesiumlint
- stukje koper
- 2 reageerbuizen
- 0,1 M zoutzuur (waterstofchloride-oplossing)

Uitvoering

Doe in de ene reageerbuis een stukje magnesiumlint en in de andere buis een stukje koper. Voeg aan beide buizen 5 mL zoutzuur toe.

Vragen bij het experiment

1. Welk metaal reageert het snelst met zoutzuur?
2. Welke factor heeft in dit onderzoek het verschil in reactiesnelheid veroorzaakt?

Experiment 2: Magnesiumpoeder en magnesiumlint

Benodigdheden

- magnesiumpoeder
- stukje magnesiumlint
- 2 reageerbuizen
- 0,1 M zoutzuur

Uitvoering

Doe in de ene reageerbuis een schepje magnesiumpoeder en in de andere buis een stukje magnesiumlint. Voeg aan beide buizen 5 mL zoutzuur toe.

Vragen bij het experiment

1. Wat reageert het snelst, het magnesiumpoeder of het magnesiumlint?
2. Welke factor heeft in dit onderzoek het verschil in reactiesnelheid veroorzaakt?

Experiment 3: Verschillende hoeveelheden zoutzuur**Benodigdheden**

- twee stukjes magnesiumlint
- 2 reageerbuizen
- 1,0 M zoutzuur
- demiwater

Uitvoering

Doe in allebei de reageerbuizen een even groot stukje magnesiumlint. Doe in de ene reageerbuis 5 mL 1,0 M zoutzuur en in de andere reageerbuis 4 mL demiwater en daarna 1 mL zoutzuur. Buis twee even schudden.

Vragen bij het experiment

1. In welke buis verloopt de reactie het snelst?
2. Welke factor heeft in dit onderzoek het verschil in reactiesnelheid veroorzaakt?

Experiment 4: Warm en koud**Benodigdheden**

- twee stukjes magnesiumlint
- 2 reageerbuizen
- 0,1 M zoutzuur
- brander met driepoot
- bekersglas half gevuld met water
- thermometer

Uitvoering

Verwarm het bekersglas met water op de brander tot ongeveer 90 °C. Doe in beide buizen 5 mL zoutzuur. Zet een van de buizen in het waterbad en wacht 5 minuten. Doe dan in allebei de reageerbuizen een even groot stukje magnesiumlint.

Vragen bij het experiment

1. In welke buis verloopt de reactie het snelst?
2. Welke factor heeft in dit onderzoek het verschil in reactiesnelheid veroorzaakt?



Brander met kroezentang

Experiment 5: Suikerklontje

Benodigheden

- twee suikerklontjes
- een kroezentang
- brander
- sigarettenas

Uitvoering

Steek de brander aan en houd een suikerklontje met de kroezentang in de vlam. Noteer je waarnemingen.

Bestrijk het andere suikerklontje met de sigarettenas en houd dit nu met de kroezentang in de vlam. Noteer je waarnemingen.

Vragen bij het experiment

1. Wat is het verschil in je waarnemingen bij het eerste proefje en het tweede proefje?
2. Welke factor heeft in dit onderzoek het verschil in je waarnemingen veroorzaakt?



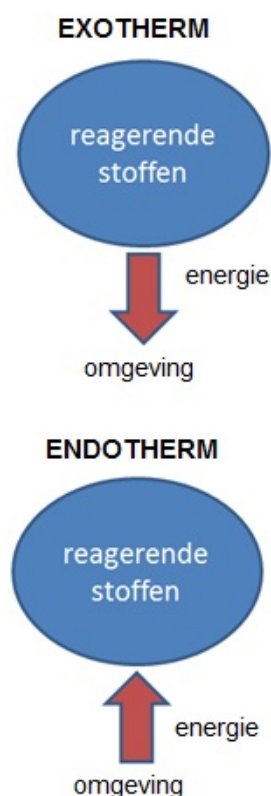
Figuur 1: Ook Fokke & Sukke doen aan scheikunde.

2.2 Reactiesnelheid en reactie energie

Je kon bij de experimenten die je hebt gedaan zien dat de reacties met verschillende snelheden verliepen. Bij experiment twee bijvoorbeeld is de reactie met magnesiumpoeder veel eerder afgelopen dan de reactie met magnesiumlint. De **reactietijd**, de tijd tussen het begin en het eind van de reactie, is bij de ene proef veel korter dan bij de andere. Een maat voor de **reactiesnelheid** is de hoeveelheid stof die per seconde wordt omgezet.

Uit de experimenten heb je de factoren kunnen afleiden die de reactiesnelheid beïnvloeden. In experiment 1 heb je te maken met verschillende stoffen, in experiment twee met een verschil in verdelingsgraad. In experiment 3 gebruik je 1,0 M zoutzuur, maar in een van de buizen verdun je het zoutzuur met water. De concentratie van het zoutzuur neemt daardoor af. In experiment 4 verlopen de reacties bij verschillende temperaturen en in experiment 5 zag je dat het suikerklontje pas begon te branden nadat er as op was gedaan. As is hier de katalysator. De factoren zijn dus:

- de soort stof
- de verdelingsgraad van de stof
- de concentratie van de reagerende stoffen
- de temperatuur
- de katalysator



*Figuur 2:
Exotherme en endotherme
reacties*

Reactie energie en activeringsenergie

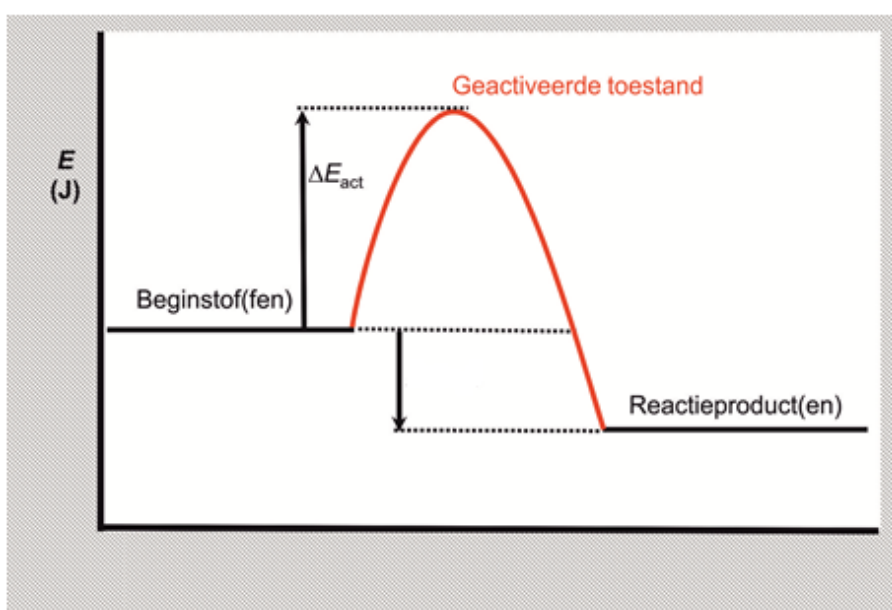
Alle chemische reacties hebben een energie-effect. Dat kan klein zijn maar ook groot zoals bij een explosie. Stoffen bezitten een bepaalde hoeveelheid chemische energie, die voor alle stoffen verschillend is. Als bij een chemische reactie de ene stof wordt omgezet in een andere stof zal daar energie bij vrijkomen of het zal energie kosten. Je hebt dan te maken met een **exotherme** reactie of met een **endotherme** reactie.

Endotherme reacties hebben voortdurend energie nodig maar ook een exotherme reactie blijkt niet altijd spontaan te verlopen. Soms moet een reactie eerst worden opgestart door energie toe te voeren. Deze energie is nodig om de bindingen van de beginstoffen te verbreken. Dat kost energie en deze energie die je er in moet stoppen om bindingen te breken noemt men de **activeringsenergie**. Deze activeringsenergie is voor elke reactie anders en hangt dus af van de soort stof(fen). Als je kijkt naar verbrandingsreacties brandt niet elke brandstof even snel of gemakkelijk. Aardgas brandt niet uit zich zelf en heeft een hoge **ontbrandingstemperatuur**. Dit is de minimale temperatuur die nodig is om een stof tot ontbranding te brengen. We moeten het aardgas eerst aansteken. Daarna komt er voldoende energie vrij om deze minimale temperatuur (de ontbrandingstemperatuur dus) te handhaven.

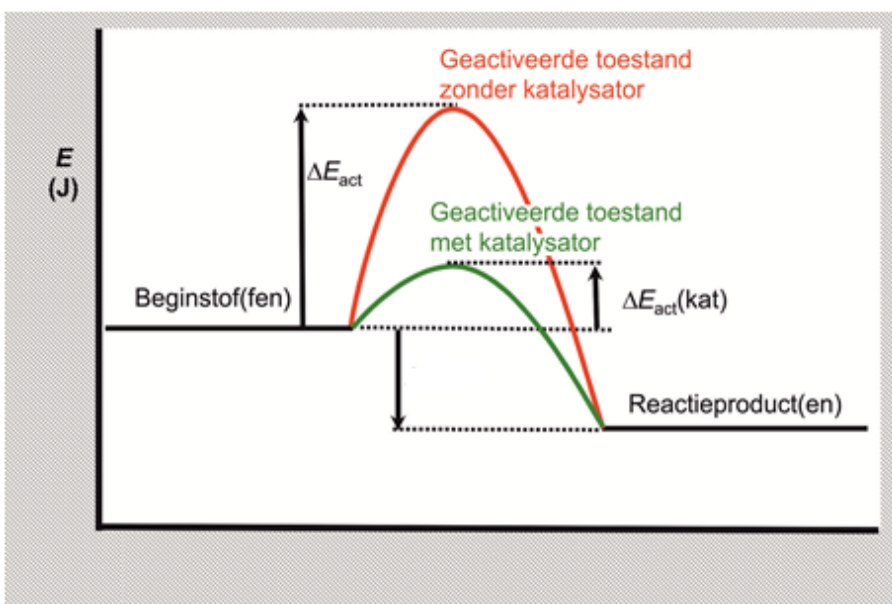
Energiediagrammen

We kunnen het energie effect van een proces in een zogenaamd **energie diagram** zetten. In een energie diagram kennen we de beginstoffen een

bepaald energie niveau toe. Dit noemen we het beginniveau. Het niveau van de reactieproducten is het eindniveau. Bij een exotherme reactie ligt het beginniveau hoger dan het eindniveau. Bij een endotherme reactie is dit precies anders om. Ook de activeringsenergie (ΔE_{act}) kan in een energie diagram worden weergegeven. We stellen ons voor dat de beginstoffen in een hogere, 'geactiveerde' energietoestand terecht komen. Vanuit deze toestand beginnen de stoffen te reageren en worden de reactieproducten gevormd. De geactiveerde energietoestand is altijd het hoogste energie niveau. De beginstoffen moeten als het ware over een 'energieberg' heen voordat de reactie kan beginnen. Als deze energieberg hoog is zal de reactie zeker in het begin moeizaam verlopen en is de reactiesnelheid laag.



Figuur 3: Energiediagram van een exotherme reactie

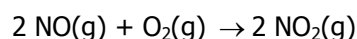


Figuur 4: Energiediagram van een exotherme reactie met en zonder katalysator

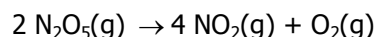
Vragen

1. Een grote kubus van $1,0 \text{ dm}^3$ wordt verdeeld in 1000 kleine kubussen van $1,0 \text{ cm}^3$
- Bereken de oppervlakte van 1 grote kubus.
 - Bereken de oppervlakte van 1000 kleine kubussen.
 - Leg aan de hand van de voorgaande twee vragen uit dat de reactiesnelheid toeneemt als de verdelingsgraad groter wordt.

2. In een reactievat wordt een mengsel gebracht van stikstofmonoxide en zuurstof. De volgende reactie treedt op:



- Schets in een diagram het verloop van de reactiesnelheid in de tijd.
 - Schets in hetzelfde diagram het verloop van de reactiesnelheid in de tijd als het volume van het reactievat wordt verkleind en leg uit waarom de reactiesnelheid hierdoor verandert.
3. Distikstofpenta-oxide ontleeft bij hogere temperaturen in stikstofdioxide en zuurstof:

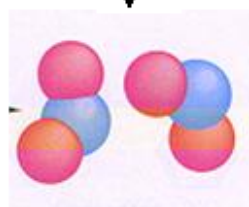


In een experiment werden bij constante temperatuur de volgende meetresultaten verkregen:

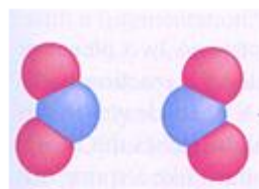
Tabel 2

Reactietijd (s)	[NO ₂] (mol L ⁻¹)
0	0,00
500	2,96
1500	6,50
2500	8,26

- Maak een diagram waarin de concentratie van NO₂ is uitgezet tegen de tijd.
 - Op $t = t_0$ was [N₂O₅] gelijk aan $5,00 \text{ mol L}^{-1}$. Bereken [N₂O₅] en [O₂] op elk van de tijdstippen die in de bovenstaande tabel zijn vermeld.
 - Zet in het diagram van vraag a ook het verloop van de concentraties van N₂O₅ en O₂ uit tegen de tijd.
 - Bereken de gemiddelde reactiesnelheid in $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ voor elk van de volgende tijdsintervallen: 0-500, 500-1500 en 1500-2500. Ga uit van de verandering in [NO₂] (zie de tabel).
 - Zet in een nieuw diagram de berekende reactiesnelheden uit tegen de gemiddelde reactietijd (dat wil zeggen de tijd halverwege het interval).
4. In Binas tabel 56 staan de verbrandingswarmten van een aantal stoffen. Het negatieve teken bij de getallen geeft aan dat het exotherme



niet-effectieve
botsing van 2
moleculen



effectieve botsing
van 2 moleculen

reacties zijn, de reagerende stoffen verliezen dus chemische energie bij deze reacties en geven die energie af aan de omgeving.

- a. Geef de vergelijking van de reactie van aardgas (methaan) met zuurstof.
 - b. Bereken hoeveel energie er vrijkomt bij de verbranding van 1,00 kg aardgas.
5. a. Geef de reactievergelijking voor de verbranding van ethanol
 - b. Bereken hoeveel energie vrijkomt bij de verbranding van 1,00 L ethanol.
6. Geef in een energiediagrammen op duidelijke wijze weer wat de invloed is van as van een sigaret op de activeringsenergie voor de verbranding van een suikerklontje.

2.3 Het botsende-deeltjesmodel

Uit de experimenten hebben we een aantal factoren afgeleid die invloed hebben op de reactiesnelheid. We kunnen een paar factoren verklaren als we gebruik maken van een modelvoorstelling. Daarvoor moet het begrip reactiesnelheid nauwkeuriger worden gedefinieerd. Het symbool voor reactiesnelheid is s en de eenheid is mol s^{-1} of als je naar gasen en oplossingen kijkt $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. Je kijkt dan dus naar een verandering van de concentratie in de tijd.

Bij de modelvoorstelling gaan we er vanuit dat bij het verlopen van een chemische reactie de deeltjes van de beginstoffen tegen elkaar botsen. Maar niet alle botsingen geven een reactie alleen bij de effectieve botsingen treedt een chemische reactie op. We noemen dit het **botsende-deeltjesmodel**. De reactiesnelheid is dan afhankelijk van het aantal effectieve botsingen dat per seconde tussen de deeltjes van de beginstoffen plaats vindt. Met dit model kunnen we drie factoren verklaren.

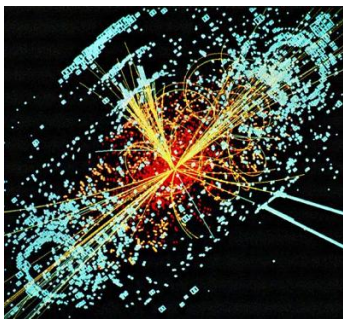
Invloed van de verdelingsgraad

Alleen aan de oppervlakte van de stof kunnen deeltjes botsen. Een fijnere verdeling, dus een groter oppervlak, betekent per tijdseenheid meer botsingen. Een groter contactoppervlak leidt dus tot een snellere reactie. Zo kun je je ook voorstellen, dat een oplossing of een gas, de fijnste verdelingsgraad heeft.

Invloed van de concentratie

Als de concentratie van de reagerende stoffen toeneemt zijn er per volume-eenheid meer deeltjes. De kans dat deeltjes botsen, wordt dus groter en daarmee het aantal effectieve botsingen per tijdseenheid. Dit verklaart de toename in reactiesnelheid. Als je de concentratie van één van de stoffen tweemaal zo hoog maakt zal de kans op een botsing ook ongeveer tweemaal zo groot zijn en zal de kans op een effectieve botsing dus ook

tweemaal zo hoog zijn. De reactiesnelheid zal uiteindelijk dus ook tweemaal zo hoog zijn.



Botsende deeltjes

In Genève in Zwitserland is de Europese organisatie CERN gevestigd, die onderzoek doet naar fundamentele deeltjes. Het onderzoek wordt gedaan door deeltjesversnellers van 27 km, waarmee men deeltjes met grote snelheid (bijna de lichtsnelheid) op elkaar laat botsen. Tijdens de botsing vallen de deeltjes uit elkaar in elementaire deeltjes zoals quarks.

Het belangrijkste deeltje dat men zoekt is het Higgs-deeltje. Het wordt ook wel het God-deeltje genoemd. Het geeft alle andere deeltjes massa. Massa beïnvloedt hoe deeltjes zich gedragen. Higgs-bosonen bepalen dus uiteindelijk wat wij om ons heen zien, van de kleinste levende wezens tot de grootste sterrenstelsels.

In 2012 waren er aanwijzingen dat het Higgs-boson was gevonden, maar heel zeker is men nog steeds niet. In maart 2013 liet CERN weten er van overtuigd te zijn het deeltje te hebben aangetoond.

Invloed van de temperatuur.

Bij een hogere temperatuur zullen deeltjes zich sneller gaan bewegen. Door de grotere snelheid zullen de deeltjes dan vaker botsen. Bovendien zijn deze botsingen veel krachtiger. Dit alles leidt tot een grotere reactiesnelheid. Er zijn dus twee effecten waardoor een hogere temperatuur leidt tot een grotere reactiesnelheid:

- meer botsingen
- hardere botsingen

In het algemeen verloopt een reactie twee tot drie keer zo snel als de temperatuur 10 °C stijgt.

De invloed van de soort stof en de katalysator kunnen we niet met het botsende-deeltjesmodel verklaren, maar wel met de activeringsenergie. De reactie tussen deeltjes verloopt pas als ze in de geactiveerde toestand zijn.

Invloed van de soort stof

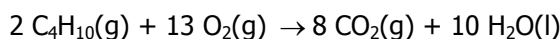
De ene stof heeft meer energie nodig om in de geactiveerde toestand te komen dan de andere stof en de reactiesnelheid zal dus ook verschillend zijn.

Invloed van de katalysator

Een katalysator verlaagt de activeringsenergie, waardoor de reactie sneller kan verlopen of bij een lagere temperatuur kan verlopen.

Reactiemechanisme

Als je de verbrandingsreactie van butaan in een reactievergelijking weergeeft krijg je:



Het is niet waarschijnlijk dat twee butaanmoleculen tegelijkertijd botsen met 13 zuurstofmoleculen. De reactie zal in een aantal snelle deelstappen verlopen met als som de totaalreactie waarvan de reactievergelijking hierboven staat. Een **reactiemechanisme** beschrijft die verschillende deelstappen volgens welke de reactie verloopt. De deelreacties zullen niet allemaal met dezelfde snelheid verlopen, de deelreactie die het langzaamst verloopt, bepaalt de reactiesnelheid van de totale reactie. Die deelreactie noemen we de **snelheidsbepalende stap**.

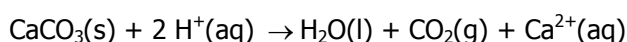
2.4 Oefenopgaven

Opgave 1

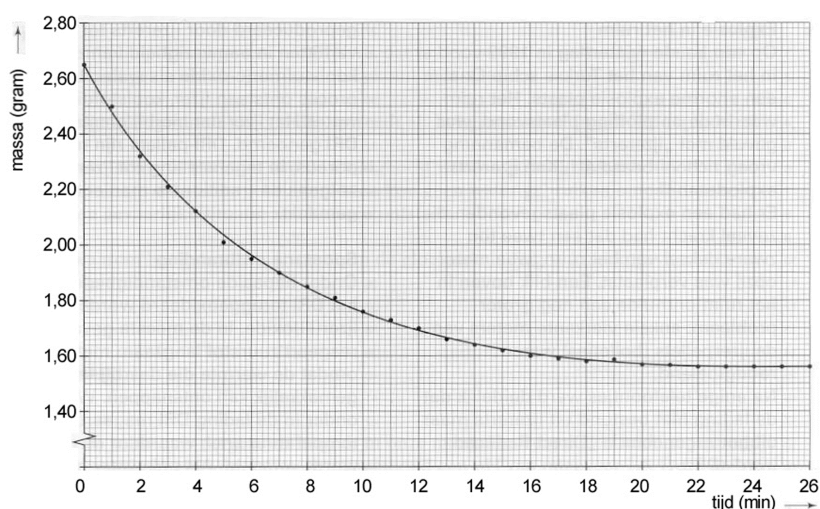
Een schelp bestaat voornamelijk uit calciumcarbonaat. Bianca moet uitzoeken hoe snel een schelp wordt aangetast door zure oplossingen. In zure oplossingen komen H^+ ionen voor. Bij de reactie van een schelp met een zuur ontstaat een gas. Bianca wil het gas opvangen en meten.

- Teken een opstelling die geschikt is om de hoeveelheid gas die bij deze reactie ontstaat, op te vangen en te meten.

Bianca bedenkt dat ze de proef ook kan uitvoeren door de massa-afname van het reactievat met inhoud te bepalen. Ze plaatst een bekerglas met 200 mL 2 M zoutzuur (een overmaat) op een balans en zet de balans op nul. Vervolgens brengt ze op tijdstip $t = 0$ minuten haar schelp in het bekerglas met zoutzuur. Er treedt een reactie op, die als volgt kan worden weergegeven:



Bianca noteert iedere minuut de massa die de balans aangeeft. Van haar resultaten maakt ze een diagram dat er als volgt uitziet:



- Hoe is aan het diagram te zien dat de reactiesnelheid tijdens de proef afneemt? Geef een korte uitleg.
- Leg uit waarom tijdens het experiment de reactiesnelheid afneemt.
- Bereken met behulp van het diagram de gemiddelde reactiesnelheid gedurende de eerste 10 minuten. De reactiesnelheid is hier het aantal mol CaCO_3 dat per seconde reageert.

Bij haar eerste experiment gebruikte Bianca 200 mL 2 M zoutzuur. Ze doet een tweede experiment met een zelfde soort schelp met dezelfde massa. Bij dit tweede experiment gebruikt ze 100 mL 4 M zoutzuur. Bianca vergelijkt de reactiesnelheid bij het eerste en tweede experiment door te kijken naar de massa-afname bij beide experimenten gedurende de eerste vier minuten. Bij



Wist je dat?

Schelpen een gevraagd product zijn voor de isolatie van kruipruimten. Schelpen hebben een isolerende werking waardoor je geen last meer hebt van optrekkend vocht. Door de schelp isolatie zal er verder geen verdamping meer ontstaan en zal de luchtvochtigheid in de kruipruimte een stuk lager worden. Schelpen hebben deze isolerende werking omdat zij bestaan uit kalk, dat er voor zorgt dat huisstofmijt, schimmels en muffe lucht aanzienlijk zullen verminderen. Schelpen zijn een natuurproduct, ze zijn duurzaam en hebben een onbeperkte werking en levensduur.

het eerste experiment gaf de balans op tijdstip $t = 4$ minuten een massa van 2,12 gram aan.

- e. Leg uit of de balans bij het tweede experiment op $t = 4$ minuten een massa aangeeft die kleiner dan, gelijk aan of groter dan 2,12 gram is.

Tenslotte doet Bianca een derde experiment met een zelfde soort schelp met dezelfde massa. Net als bij het eerste experiment gebruikt ze 200 mL 2 M zoutzuur. Dit zoutzuur heeft ze echter verwarmd en de temperatuur van het zoutzuur is duidelijk hoger dan die bij het eerste experiment.

- f. Schets in het diagram hoe de massa-afname van het calciumcarbonaat zal verlopen tijdens experiment drie. Geef hierbij een korte uitleg.

Opgave 2

Als we cesiumfluoride (molaire massa = $151,9 \text{ g mol}^{-1}$) oplossen in water, stijgt de temperatuur van het water. De energieverandering bedraagt $-36,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- a. Geef de reactievergelijking met toestandsaanduiding voor het oplossen van cesiumfluoride.
- b. Teken het energiediagram voor het oplossen van 1 mol cesiumfluoride in water. Je hoeft bij deze opgave geen rekening te houden met activeringsenergie.

Cesiumfluoride kan water in zijn kristalstructuur opnemen. Eén mol cesiumfluoride bindt dan 1 mol kristalwater. We noemen dit gehydrateerd cesiumfluoride. Als we gehydrateerd cesiumfluoride oplossen in water bedraagt de energieverandering $-10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

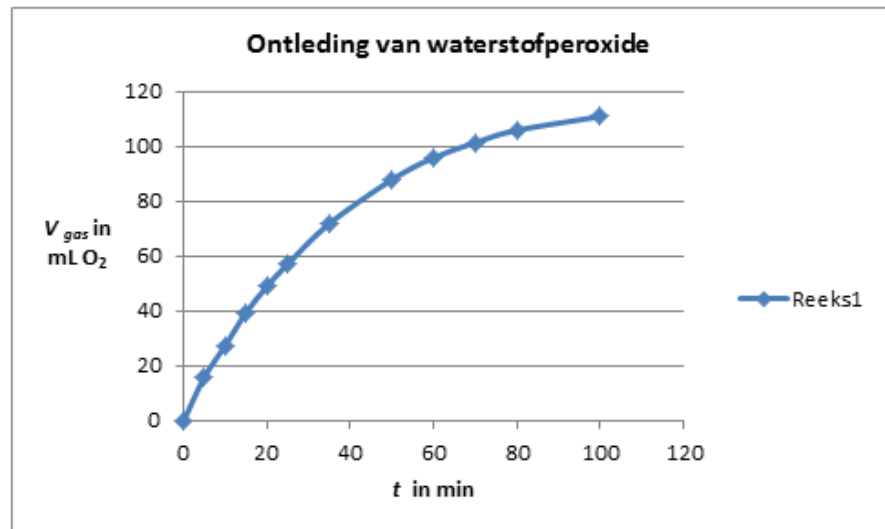
- c. Beredeneer nu of het binden van water in het kristalwater van cesiumfluoride een exotherm of een endotherm proces is.
- d. Bereken met behulp van een energiediagram de energieverandering van het onder c) genoemde proces.

Opgave 3

Waterstofperoxide ontleedt onder invloed van licht in water en zuurstof. Bij een experiment zet men 1 liter van een oplossing van waterstofperoxide in het zonlicht. De concentratie van waterstofperoxide in deze oplossing is $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

- a. Geef de reactievergelijking voor de ontleding van waterstofperoxide.
- b. Hoe kan men het ontstaan van zuurstof aantonen

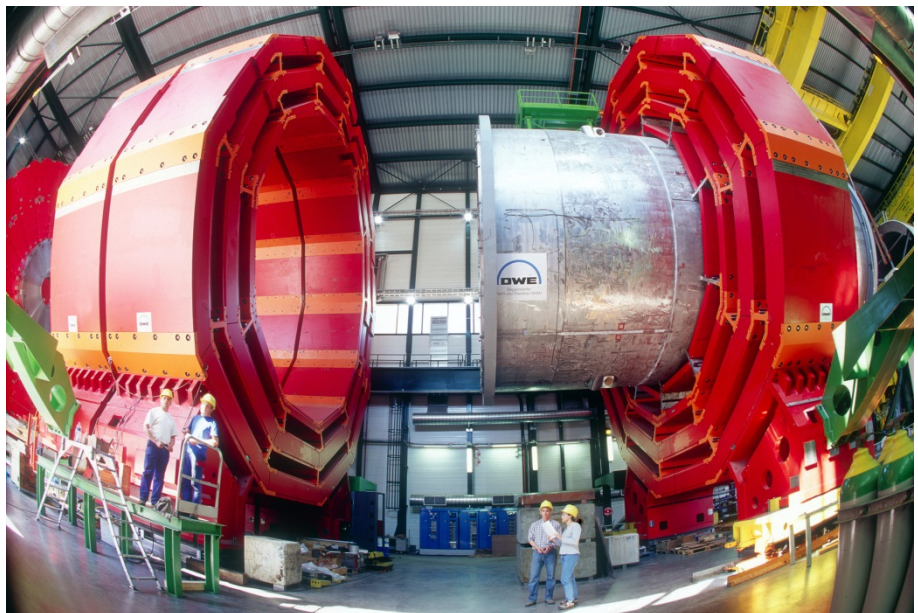
Gedurende een bepaalde tijd meet men de hoeveelheid zuurstof die ontstaat bij de ontleding van deze liter waterstofperoxide oplossing. De resultaten van deze meting staan in onderstaande grafiek.



- c. Leg uit waarom de grafiek na verloop van tijd horizontaal gaat lopen.

De temperatuur waarbij het experiment wordt gedaan is $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bij deze temperatuur is het molair volume $V_m = 24,0\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$.

- d. Bereken met behulp van de grafiek de reactiesnelheid in $\text{mol O}_2\text{ s}^{-1}$ van de ontleding van waterstofperoxide op het tijdstip $t = 35\text{ min}$.



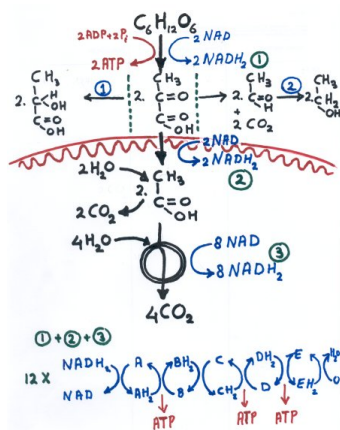
Figuur 5: Bouw van de grootste deeltjesversneller van CERN, lengte 27 km

3. Evenwichten

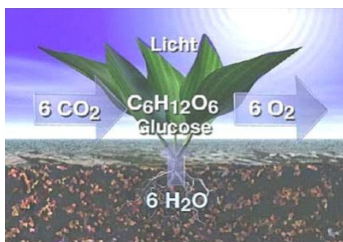


Het is een kunst om je evenwicht te bewaren in een kajak in een stroomversnelling. Als je na de stroomversnelling in rustig water komt drijft de kajak stabiel in het water. De zwaartekracht is in evenwicht met de opwaartse kracht van het water. Dit noemen we een statisch evenwicht. In de scheikunde kennen we ook evenwichten, maar dat zijn dynamische evenwichten. Wat evenwichtsprocessen in de scheikunde zijn bespreken we in dit hoofdstuk.

3.1 Omkeerbare reacties

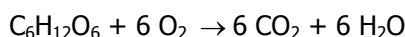


Glucose verbranden in je lichaam: een ingewikkeld proces.

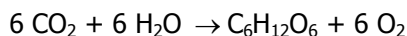


Fotosynthese.

Een omkeerbare reactie



Bij planten wordt glucose aangemaakt in de groene delen van een plant via de zogenaamde fotosynthese reactie. Hierbij reageert koolstofdioxide uit de lucht met water tot glucose en zuurstof. Voor deze reactie is zonlicht nodig.



De fotosynthese reactie en de verbranding van glucose noemt men ook wel **omkeerbare reacties**. De omstandigheden waarbij beide reacties verlopen zijn echter totaal verschillend. De fotosynthese reactie vindt alleen plaats onder invloed van zonlicht bij een niet al te lage temperatuur. De verbranding van glucose in ons lichaam vindt plaats bij $37^\circ C$ en wordt gekatalyseerd door een aantal enzymen, die zich in ons lichaam bevinden. Zonder deze enzymen zou het namelijk onmogelijk zijn om glucose bij $37^\circ C$ te verbranden.

Vragen

- Hierboven staat de omkeerbare reactie van de fotosynthese.
 - Leg uit welke van de hierboven genoemde reacties exotherm is en welke endotherm is.
 - Leg uit waarom men een park met bomen wel de longen van een stad noemt.
- Geef de reactievergelijking van de verbranding van waterstof. Wat is het energie effect van deze reactie?
 - Geef de reactievergelijking van de ontleding van water. Wat is het energie effect van deze reactie?
 - Zijn de reacties uit vraag a en b omkeerbaar?

- d. Geef de reactievergelijkingen van de vorming van koperchloride en de ontleding van koperchloride. Wat zijn de energie effecten van deze reacties? Zijn deze reacties omkeerbaar?



Figuur 1: scheitrechter



Een verdelingsevenwicht

3.2 Verdelingsevenwicht

Zoals in de inleiding van dit hoofdstuk al staat zijn de evenwichten in de scheikunde niet zoals in de natuurkunde statische evenwichten, maar het zijn dynamische evenwichten. Wat we daaronder verstaan bekijken we aan de hand van het onderstaande experiment.

Demo-experiment 6: verdelen van jood over twee oplosmiddelen

Benodigheden

- korreltje vast jood
- wasbenzine
- demiwater waarin een kleine hoeveelheid kaliumjodide is opgelost
- scheitrechter met stop
- beerglassje

Uitvoering

Doe in de scheitrechter demiwater (met KI) en wasbenzine. Voeg een korreltje jood toe en schud goed met de stop op de scheitrechter. Wacht tot er een tweelagensysteem is ontstaan en tap dan de onderste laag af. Voeg opnieuw demiwater toe en schud de scheitrechter weer.

Waarnemingen

Wat viel je op aan de kleur van de wasbenzine bij de tweede keer schudden?

Wat viel je op aan de kleur van het demiwater bij de tweede keer schudden?

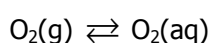
In het experiment heb je gezien hoe de stof jood zich verdeelt over de twee oplosmiddelen. Als je de wasbenzine laag opnieuw uitschudt met het demiwater met KI wordt de wasbenzine laag lichter van kleur en de waterlaag wordt weer lichtgeel. De stof jood verdeelt zich steeds in een vaste verhouding over de twee oplosmiddelen. Maar dit is geen statische toestand want de moleculen blijven bewegen, dus er gaan nog steeds moleculen jood van water naar de wasbenzine laag en moleculen jood van de wasbenzine laag naar de waterlaag. Er gaan na enige tijd evenveel moleculen jood van water naar wasbenzine als van wasbenzine naar water. De transportsnelheden zijn gelijk en de concentraties veranderen dus niet meer. We noemen dit een **dynamisch evenwicht**. We kunnen zeggen:

$$\frac{\text{concentratie } I_2 \text{ (water)}}{\text{concentratie } I_2 \text{ (wasbenzine)}} = \text{constant (=de verdelingscoëfficiënt)}$$

Het evenwicht dat hier is ontstaan heet een **verdelingsevenwicht**.

Een belangrijk voorbeeld van een stof die zich over de vloeibare en gasvormige fase kan verdelen is zuurstof. Zuurstof zit in de lucht maar kan ook in water oplossen. Hierdoor zal het zich volgens een bepaalde verhouding verdelen over lucht en water. Wanneer de zuurstofconcentraties niet meer wijzigen, is er sprake van een verdelingsevenwicht. Er gaan nog steeds zuurstofmoleculen van de lucht het water in: $O_2(g) \rightarrow O_2(aq)$ Er gaan tegelijkertijd opgeloste zuurstofmoleculen van het water de lucht in: $O_2(aq) \rightarrow O_2(g)$.

Omdat beide processen tegelijk verlopen kan dat in één vergelijking worden weergegeven:



We gebruiken dubbele pijlen om aan te geven dat de reacties onder dezelfde omstandigheden tegelijkertijd verlopen.

Vragen

3. De onderstaande vragen gaan over figuur 2.

- Geef de structuurformule en de molecuulformule van octaan-1-ol
- Leg uit waarom octaan-1-ol en water niet mengen. Gebruik in je uitleg de volgende begrippen waterstofbruggen en apolair deel van het molecuul.
- Is de dichtheid van octaan-1-ol groter of kleiner dan de dichtheid van water?
- Leg uit of de koolstofverbinding, X, meer hydrofoob of meer hydrofiel is.
- Hoe groot is de verdelingscoëfficiënt van verbinding X?

Noteer je antwoord als volgt:

$$\frac{[X]_{\text{octaan-1-ol}}}{[X]_{\text{water}}} = \dots$$

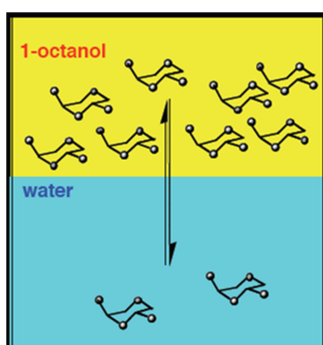
Hierin stelt $[X]$ de concentratie van de koolstofverbinding voor.

4. In Binas tabel 44 staan gegevens over de oplosbaarheid van gassen.

- Bij welke temperatuur, 20 °C of 40 °C is de oplosbaarheid van zuurstof in water het grootst?
- Leg uit bij welke temperatuur, 20 °C of 40 °C is de verdelingscoëfficiënt van zuurstof in water het grootst?

In warme zomers wordt koelwater op fabrieksterreinen extra warm. Soms mag dat niet meer geloosd worden in rivieren om thermische verontreiniging te voorkomen.

- Leg uit waarom de term verontreiniging gebruikt wordt voor te warm koelwater.
- Leg uit dat een verdelingscoëfficiënt nooit een waarde kleiner dan 0 kan hebben.
- Kan de verdelingscoëfficiënt de waarde 0 hebben? Leg uit.



Figuur 2: twee niet mengbare oplosmiddelen met daarin opgelost de stof X.



Koffie zetten, een verdelingsevenwicht?

5. Dagelijks worden vele liters koffie gezet.
- Leg uit dat er tijdens het zetten van koffie ook een verdelingsevenwicht plaats vindt.
 - Geef aan hoe tijdens koffiezetten het extractieproces geoptimaliseerd is.

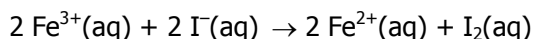
3.3 Chemisch evenwicht

De eerste stap in de methanolproductie is de reactie tussen methaan en stoom waarbij synthesesgas wordt gevormd, maar deze reactie blijkt niet volledig te verlopen. Hoe je de reactieomstandigheden ook verandert, er blijft steeds een hoeveelheid van de beginstoffen over. In deze paragraaf gaan we kijken wat daar de oorzaak van is.

Experiment 7: de reactie ijzer(III)ionen met jodide-ionen

Opdracht

Onderzoek welke van de reagerende stoffen er na afloop van de onderstaande reactie aanwezig zijn.



Benodigdheden

- 0,1 M oplossingen van $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KI, Mohr's zout (dit bevat Fe^{2+} ionen) en jood
- reagentia: oplossingen van KSCN, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en zetmeel
- 10 reageerbuisjes met stopjes
- 2 erlenmeyers van 100 mL

Uitvoering deel 1

Je kunt met een reagens een bepaald deeltje aantonen in je reactiemengsel. In dit deel van het experiment ga je kijken wat er gebeurt als je een druppel van een reagens toevoegt aan een van de vier 0,1 M oplossingen.

Doe 1 mL van een oplossing in een reageerbuis en voeg een druppel reagensoplossing toe.

Neem onderstaande tabel over in je schrift en noteer je waarnemingen.

Tabel 3

oplossing	kleur	toegevoegd	reagens op	waarneming
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$		KSCN-oplossing	Fe^{3+}	
KI		$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing	I^{-}	
Mohr's zout		$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -oplossing	Fe^{2+}	
I_2		zetmeeloplossing	I_2	

Uitvoering deel 2

In dit deel ga je onderzoeken welke deeltjes na de reactie aanwezig zijn. Voeg in een erlenmeyer 10 mL ijzer(III)nitraatoplossing en 10 mL kaliumjodide-oplossing bij elkaar en zwenk even. Wacht tot er geen kleurverandering meer te zien is.

Verdeel het reactiemengsel over vijf schone reageerbuizen. Voeg de reagensoplossingen uit deel 1 toe (zie onderstaande tabel). Vergelijk de ontstane oplossing met de oplossing waaraan niets is toegevoegd en verwerk de resultaten in onderstaande tabel.

Tabel 4

buis	toegevoegd	waarneming	conclusie
1	KSCN-opl.		
2	Pb(NO ₃) ₂ -opl.		
3	K ₃ Fe(CN) ₆ -opl.		
4	zetmeelopl.		
5	niets		

Bewaar buis 5 voor deel 3 van deze proef.

Uitvoering deel 3

Voeg in een erlenmeyer 10 mL Mohrs'-zoutoplossing (deze bevat Fe²⁺-ionen) en 10 mL joodoplossing bij elkaar. Wacht even tot er geen kleurverandering meer te zien is. Vergelijk het resultaat met de vijfde buis uit deel 2.

Verdeel het reactiemengsel over vier schone reageerbuizen. Voeg de reagensoplossingen uit deel 1 toe. Verwerk de resultaten in onderstaande tabel.

Tabel 5

buis	toegevoegd	waarneming	conclusie
6	KSCN-opl.		
7	Pb(NO ₃) ₂ -opl.		
8	K ₃ Fe(CN) ₆ -opl.		
9	zetmeelopl.		

Vragen bij het experiment

1. Leg uit welk reagens gebruikt kan worden om ijzer(III)ionen aan te tonen.
2. Geef de reactievergelijking van de neerslagreactie om jodide-ionen aan te tonen.
3. Leg uit dat de reactie bij deel 3 niet stopt omdat een beginstof op is.
4. Leg uit of de enkele pijl → een goede weergave is van het proces.
5. Bij deel 2 van het experiment blijven beide beginstoffen in het reactiemengsel over. Wanneer één van de beginstoffen overblijft, zou

dat kunnen wijzen op een overmaat. Dat is hier niet het geval. Hieruit blijkt dat de reactie van Fe^{3+} met I^- niet volledig verloopt.

Wanneer we in deel 3 de producten van de reactie bij elkaar doen, reageren die óók weer met elkaar en er ontstaan dezelfde stoffen als in deel 2. Ook hier blijft van beide beginstoffen wat over.

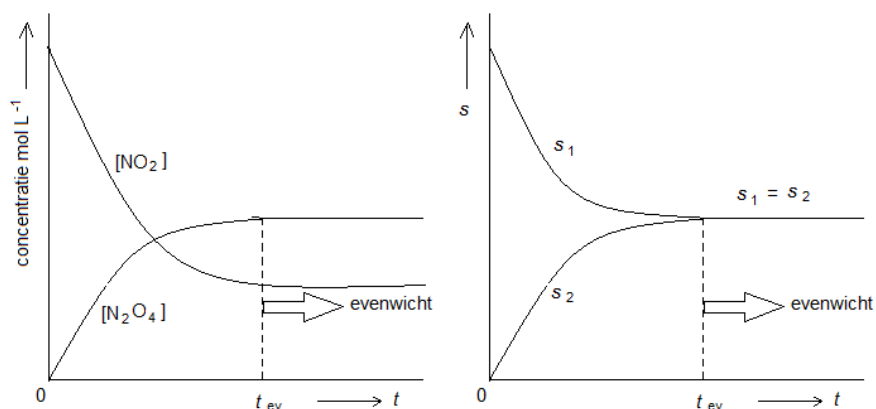
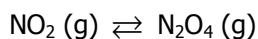
- Zijn deze reacties omkeerbaar?
- Is hier sprake van een verdelingsevenwicht?

Bij experiment 7 zie je, door het toevoegen van reagentia, dat in het reactiemengsel in beide proeven zowel beginstoffen als reactieproducten aanwezig zijn.

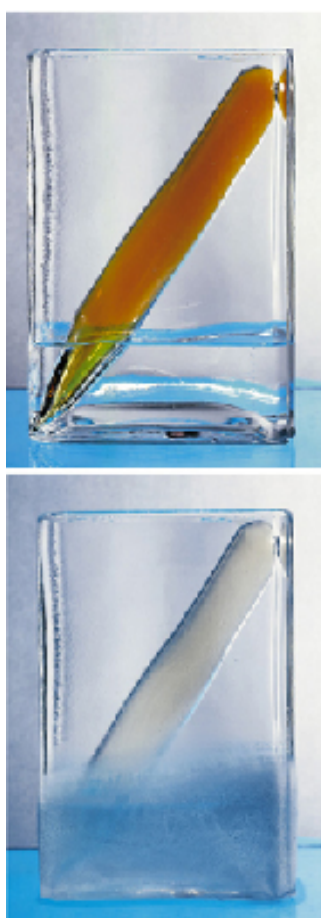
Bij het samenvoegen van de beginstoffen begint de reactie van experiment 7. Op het moment dat er product gevormd is, begint ook de tegengestelde reactie. In het begin zal de heengaande reactie snel gaan, omdat de concentraties van de stoffen groot zijn. De teruggaande reactie gaat langzaam, omdat de concentraties van die stoffen klein zijn. De concentraties van beginstoffen nemen af en de concentraties van de producten nemen toe naarmate de reactie vordert. Daardoor neemt de snelheid van de heengaande reactie (s_1) af en de snelheid van de teruggaande reactie (s_2) toe.

Uiteindelijk zijn de snelheden van beide reacties gelijk. Er wordt dan net zoveel Fe^{3+} omgezet als dat er weer gevormd wordt; de concentratie van Fe^{3+} -ionen neemt niet meer af en neemt ook niet toe. Ook wordt er net zoveel I_2 gevormd als er wordt omgezet; de concentratie van I_2 moleculen neemt niet meer toe en neemt ook niet af. De tijd die nodig is voor het bereiken van de evenwichtssituatie noemen we de **insteltijd** (t_{ev}) van het evenwicht.

Als voorbeeld kunnen we de stof stikstofdioxide nemen. Als we een afgesloten buis vullen met het bruine NO_2 dan zien we de buis na verloop van tijd lichter worden door het ontstaan van het kleurloze N_2O_4 . De reactie die verloopt is:



Figuur 4: concentraties en reactiesnelheid van het evenwicht $\text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ tegen de tijd



*Figuur 3
Het $\text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ evenwicht. Hoe lager de temperatuur, hoe lichter de kleur van de buis. Er ontstaat kennelijk bij lage temperatuur meer N_2O_4 .*



Een heterogeen evenwicht van vast loodjodide en de ionen Pb^{2+} en I^-

Na verloop van tijd verandert de kleur van het mengsel niet meer, er is een toestand ontstaan waarin alle deeltjes nog aanwezig zijn en de concentraties niet meer veranderen. Ook dit is een evenwicht en omdat het hierbij om een chemische reactie gaat, is het een **chemisch evenwicht**. De reactievergelijking wordt (weer) geschreven met een dubbele pijl ($\rightleftharpoons$) die het heen- en teruggaan van de reactie weergeeft.

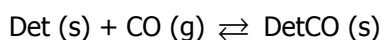
In een evenwichtssituatie zijn de concentraties van de stoffen constant, maar ze hoeven niet aan elkaar gelijk te zijn. De reacties zijn bij het bereiken van het evenwicht niet afgelopen, ze gaan ook daarna nog door, maar de snelheden blijven gelijk. Vanwege het voortgaan van de reacties, is een chemisch evenwicht een dynamisch evenwicht (zie figuur 4).

Als bij een chemische evenwichtsreactie de deelnemende stoffen zich in dezelfde fase bevinden, bijvoorbeeld allemaal in de gasfase, noemen we dit een **homogeen evenwicht**. Bij een **heterogeen evenwicht** zijn de stoffen in meerdere fasen aanwezig.

Vragen

- 6 Stel de reactievergelijking op van de volgende chemische evenwichten.
- Zwavedioxide en zuurstof zijn in evenwicht met zwaveltrioxide.
 - Waterstof en fluor zijn in evenwicht met waterstoffluoride.
 - Bij hoge temperatuur zijn stikstof en zuurstof in evenwicht met stikstofmono-oxide.

- 7 In een koolmonoxidedetector zijn CO en een gekleurde stof in een dynamisch evenwicht betrokken. In de reactievergelijking wordt de gekleurde stof weergegeven met 'Det' en de stof die ontstaat door het opnemen van CO als 'DetCO', die een andere kleur heeft. De reactievergelijking wordt dan:



- Leg uit dat bovenstaand proces alleen een chemisch evenwicht is als de concentratie van alle drie de stoffen groter dan 0 is.
- Leg uit of je verwacht je dat bovenstaand evenwicht in een detector meer links of meer rechts ligt.
- Leg uit of het bovenstaande evenwicht een heterogeen of een homogeen evenwicht is.

- 8 In een bekglas met water is zoveel natriumchloride opgelost, dat er vast zout op de bodem is blijven liggen. Leg aan de hand van een reactievergelijking uit dat hier sprake is van een dynamisch evenwicht en of dit een homogeen of heterogeen evenwicht is.



Tegenwoordig worden meestal koolstofmono-oxide detectors gebruikt die een alarmsignaal afgeven in de vorm van geluid.



In China wordt nog ongebluste kalk gemaakt in deze koepelvormige ovens.



Oude kalkoven in Aruba

- 9** In een reactievat van 2,0 liter wordt 0,20 mol $\text{H}_2(\text{g})$ en 0,20 mol $\text{Cl}_2(\text{g})$ gebracht. Na enige tijd heeft zich een evenwicht ingesteld, waarbij 60% van de waterstof is omgezet in $\text{HCl}(\text{g})$.
- Geef de reactievergelijking van dit evenwicht.
 - Leg uit of hier sprake is van een homogeen of heterogeen evenwicht.
 - Bereken de concentratie van elk van de drie stoffen in het evenwichtsmengsel in mol L^{-1} .

- 10** Het hoofdbestanddeel van schelpen is calciumcarbonaat. Als je in een afgesloten ruimte bij ongeveer 500 °C calciumcarbonaat verhit dan ontleedt dit in calciumoxide en koolstofdioxide. Dit is een evenwichtsreactie.

- Geef de reactievergelijking van dit evenwicht.
- Leg uit of hier spraken is van een homogeen evenwicht.

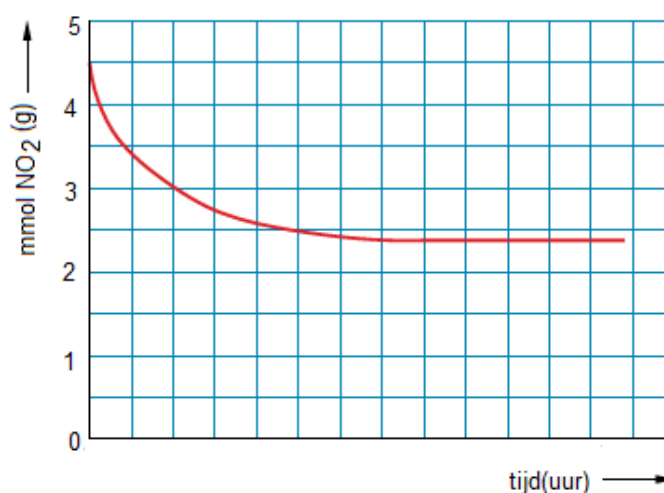
Calciumoxide heeft de triviale naam ongebluste kalk en wordt in de bouw en de cementindustrie gebruikt.

- Leg uit hoe men ervoor kan zorgen dat de evenwichtsreactie aflopend wordt, dat wil zeggen dat het calciumcarbonaat voor 100% wordt omgezet in calciumoxide.

- 11** Om een $\text{NO}_2(\text{g})/\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ evenwicht te onderzoeken heeft men op tijdstip t_0 4,5 mmol $\text{NO}_2(\text{g})$ in een vat van 1,0 L gedaan. In het diagram hieronder is de hoeveelheid $\text{NO}_2(\text{g})$ uitgezet tegen de tijd.

- Geef de vergelijking van de reactie die op t_0 begint.

Neem het diagram over in je schrift.



Op tijdstip t_1 is het evenwicht bereikt.

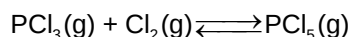
- Geef het tijdstip t_1 in het diagram aan.
- Bereken met behulp van het diagram hoeveel mmol $\text{NO}_2(\text{g})$ is omgezet in $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.
- Teken in het diagram hoe de hoeveelheid $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ in de tijd verandert.

3.4 De evenwichtsvoorwaarde en de evenwichtsconstante

In de evenwichtstoestand veranderen de concentraties van de stoffen die deelnemen aan het evenwicht niet meer. Net als bij het verdelingsevenwicht blijkt er een vaste verhouding te zijn tussen de concentraties van de stoffen, die onafhankelijk is van de beginsituatie van de reactie.

We bestuderen nu het effect van verschillende beginsituaties op het verloop van de concentraties van de reagerende stoffen met een berekening. We doen dit met behulp van een belangrijke evenwichtsreactie in de chemische industrie.

Bij de massaproductie van PCl_5 laat men rode fosfor (P_4) met chloor reageren tot PCl_3 . Het PCl_3 wordt met chloor omgezet in PCl_5 , dit is een evenwichtsreactie:

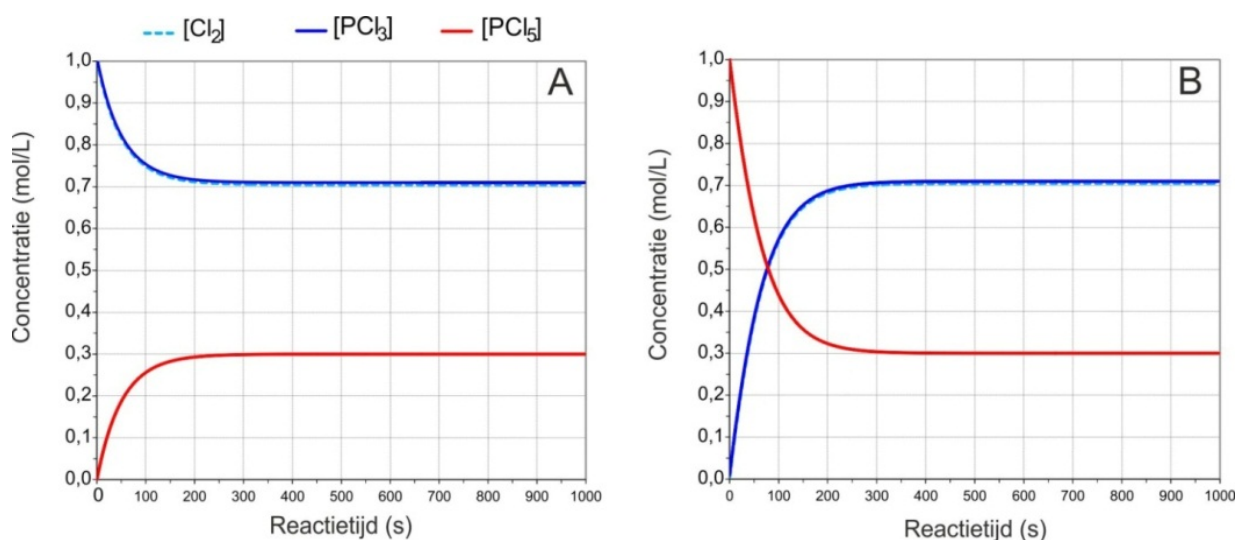


Figuur 5 laat het effect van verschillende beginsituaties zien.

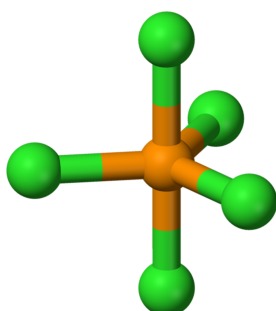
Situatie 1

Als bij een bepaalde temperatuur de beginconcentraties van $[\text{Cl}_2]$ en $[\text{PCl}_3]$ beide $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ zijn en er geen PCl_5 aanwezig is dan zou er maximaal $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ PCl_5 kunnen ontstaan.

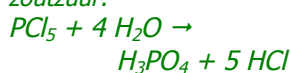
Figuur 5a laat zien dat als functie van de reactietijd de concentraties Cl_2 en PCl_3 afnemen en dat er PCl_5 gevormd wordt. Na 300 seconden veranderen de concentraties niet meer, er is dan een evenwicht ontstaan. Dat is de insteltijd van het evenwicht. In de evenwichtstoestand is dan $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ PCl_5 gevormd en de concentraties Cl_2 en PCl_3 zijn beide $0,70 \text{ mol L}^{-1}$.



Figuur 5a en 5b: De concentraties Cl_2 , PCl_3 en PCl_5 als functie van de reactietijd bij $T = 528,5 \text{ K}$.



Fosforpentachloride (PCl_5) is een zeer toxische en corrosieve stof. Het is een van de belangrijkste fosforchlorides, samen met fosfortrichloride en fosforylchloride. In water reageert het heftig onder vorming van fosforzuur en zoutzuur:



Omdat fosforpentachloride makkelijk chloor vrijgeeft, wordt het gebruikt in veel chloreringsreacties, zowel van organische als van anorganische verbindingen. Het is vooral geschikt om hydroxylgroepen (-OH) te vervangen door chloor. Fosforpentachloride is een dehydrogenatiemiddel, een middel om waterstof aan een molecuul te onttrekken. Het is ook een katalysator of co-katalysator van sommige chemische reacties.

Situatie 2

Als de beginconcentratie PCl_5 gelijk is aan $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ en er geen Cl_2 en PCl_3 aanwezig is dan laat figuur 5b zien dat de concentratie PCl_5 daalt tot $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ en de concentraties Cl_2 en PCl_3 stijgen naar $0,70 \text{ mol L}^{-1}$. De evenwichtsconcentraties zijn precies gelijk aan de evenwichtsconcentraties van figuur 5a. Figuur 5a en 5b laten zien dat de evenwichtsconcentraties onafhankelijk zijn van de beginsituatie. Zie ook tabel 6.

	Figuur 5a			Figuur 5b		
$T = 528,5 \text{ K}$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{PCl}_3]$	$[\text{PCl}_5]$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{PCl}_3]$	$[\text{PCl}_5]$
Begin (mol L^{-1})	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00
Evenwicht (mol L^{-1})	0,70	0,70	0,30	0,70	0,70	0,30

Tabel 6

Opdracht 1

Open de Excel file -evenwichtpcl5 op het tabblad: invulblad.

Deze Excel file berekent het verloop van de concentraties van Cl_2 , PCl_3 en PCl_5 als functie van de reactietijd.

De witte cellen zijn invoercellen hierin kun je de waarden veranderen.

De gele cellen geven de concentraties na 1000 seconden weer.

De grafiek geeft het concentratieverloop tegen de reactietijd weer.

Gebruik komma's bij het invullen van de concentraties.

$T = 528,5 \text{ K}$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{PCl}_3]$	$[\text{PCl}_5]$	$\frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}$
Beginconcentratie (mol L^{-1})	1,00	1,00	0,00	
Evenwichtsconcentratie (mol L^{-1})				
Beginconcentratie (mol L^{-1})	0,00	0,00	1,00	
Evenwichtsconcentratie (mol L^{-1})				
Beginconcentratie (mol L^{-1})	0,100	0,50	0,50	
Evenwichtsconcentratie (mol L^{-1})				
Beginconcentratie (mol L^{-1})	0,00	2,00	2,00	
Evenwichtsconcentratie (mol L^{-1})				

Tabel 7

Neem tabel 7 over.

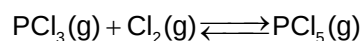
- Vul in de Excel file in dat $T = 528,5$ K en bereken de ontbrekende evenwichtsconcentraties Cl_2 , PCl_3 en PCl_5 en vul deze in tabel 7 in.
- Bereken voor alle evenwichtssituaties de breuk

$$\frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}$$

en vul deze in de laatste kolom in.

De concentratie breuk

Uit opdracht 1 blijkt dat bij alle vier de beginsituaties voor de evenwichtsreactie

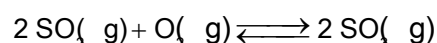


geldt, dat de breuk $\frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}$

dezelfde waarde heeft als er evenwicht is. De waarde van deze breuk is wel afhankelijk van de temperatuur. Bij een andere temperatuur hoort een andere constante waarde.

Bovenstaande breuk speelt een belangrijke rol in evenwichten en wordt de **concentratiebreuk** genoemd. De concentratiebreuk wordt afgeleid uit de reactievergelijking. De concentraties van de reactieproducten staan altijd in de teller en de concentraties van de beginstoffen in de noemer. In de concentratiebreuk krijgen de concentraties een exponent die gelijk is aan de coëfficiënt in de reactievergelijking.

Voorbeeld



De concentratiebreuk voor deze evenwichtsreactie is: $\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$

De evenwichtsvoorwaarde

Omdat de concentratiebreuk, na het instellen van het evenwicht, een constante waarde heeft noemen we de waarde van de concentratiebreuk de evenwichtsconstante K . De evenwichtsconstante hangt af van de temperatuur, maar is dus onafhankelijk van de activeringsenergie en de beginsituatie.

Voor de evenwichtsreactie: $pA + qB \rightleftharpoons rC + sD$

is de evenwichtsconstante gelijk aan: $K = \frac{[C]^r [D]^s}{[A]^p [B]^q}$

Bovenstaande vergelijking wordt de evenwichtsvoorwaarde genoemd.

- De waarde van de evenwichtsconstante K hangt alleen af van de temperatuur.
- De evenwichtsconstante K wordt zonder eenheid weergegeven.

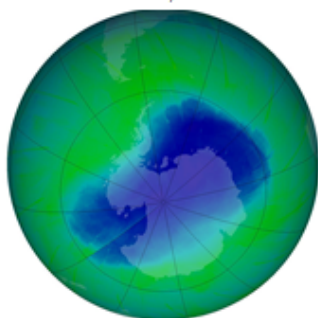
Als bij een bepaalde temperatuur een evenwicht is ontstaan, is de concentratiebreuk constant en gelijk aan K . Is de waarde van de concentratiebreuk nog niet gelijk aan de waarde van K dan moet het evenwicht zich nog instellen.

Let op: bij een evenwichtsreactie staan alleen die stoffen in de concentratiebreuk, waarvan de concentratie kan veranderen. Dat zijn dus de stoffen die in de reactievergelijking de toestandsaanduiding (g) of (aq) hebben.

Vragen

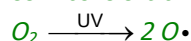
- 12** Schrijf de evenwichtsreacties en concentratiebreuk op van de volgende evenwichten:
- Vast loodjodide in evenwicht met opgelost loodjodide.
 - De omzetting van stikstof en zuurstof in stikstofmonoxide. De stoffen zijn gassen.
 - Koolstofpoeder en het gas koolstofdioxide in evenwicht met het gas koolstofmonoxide.
- 13** Geef de evenwichtsvoorwaarde voor de volgende evenwichtsreacties:
- $F_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HF(g)$
 - $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$
 - $2 C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$
 - $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3 H_2(g)$
- 14** Deze opgave gaat over de reactie tussen zuurstof en ozon in de lucht.
- Geef de reactievergelijking voor het evenwicht tussen zuurstof en ozon.
 - Geef de evenwichtsvoorwaarde voor het evenwicht tussen zuurstof en ozon
 - Verwacht je voor dit evenwicht een grote of een kleine K ? Leg uit.
 - Gebruik Binas om een inschatting te maken van de K bij 1250 K.
 - Wat gebeurt er bij temperatuurverhoging met de concentratie ozon in de lucht?

december 02, 2010

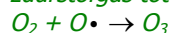


Ozon is een stof met de molecuulformule O_3 . De naam komt van het Griekse ozein, dat ruiken betekent. Dit verwijst naar de kenmerkende onaangename geur van het gas.

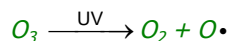
Ozon ontstaat van nature in de bovenste lagen van de atmosfeer (de stratosfeer) onder invloed van elektrische ontladingen (zoals tijdens onweer) en door ultraviolette straling. In eerste instantie splitst een zuurstofmolecuul in twee zuurstofradicalen met elk een 'los' elektron.



Dit radicaal kan reageren met zuurstofgas tot ozon:



In de stratosfeer is ozon zeer gewenst, omdat het daar een laag vormt (de ozonlaag) en de schadelijke ultraviolette straling van de zon tegenhoudt. Het ondergaat immers fotolyse onder invloed van uv-licht:



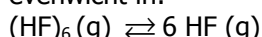
Zonder deze ozonlaag zou meer uv-licht het aardoppervlak bereiken, waardoor het leven op aarde moeilijker wordt: er zou meer huidkanker zijn. Het verbod op Cfk's heeft ervoor gezorgd dat de aantasting van de ozonlaag zich langzaam herstelt.

15 Als je waterstofgas en jooddamp mengt, stelt zich een evenwicht in. Hierbij ontstaat het gas waterstofjodide.

- Geef de reactievergelijking.
- Geef de concentratiebreuk.
- Bereken de waarde van K als zich een evenwicht heeft ingesteld waarbij:

$$[H_2] = 0,31 \text{ mol dm}^{-3}; [I_2] = 0,85 \text{ mol dm}^{-3}; [HI] = 2,20 \text{ mol dm}^{-3}.$$

16 In waterstoffluoride damp van 293 K en $p=p_0$ stelt zich het volgende evenwicht in:



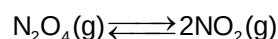
Stel dat de dichtheid van het $(HF)_6(g)$ / $6 HF(g)$ gasmengsel bij deze omstandigheden $4,8 \text{ g dm}^{-3}$ bedraagt. Onder dezelfde omstandigheden is het volume van $1,00 \text{ mol}$ gas $24,0 \text{ dm}^3$.

- Laat met een berekening zien welke van de soorten moleculen, $(HF)_6(g)$ of $HF(g)$, dan het meeste voorkomt in het gasmengsel.

Uit metingen blijkt dat onder de heersende omstandigheden van de moleculen in het gasmengsel 21% als $(HF)_6$ aanwezig is.

- Bereken de waarde van de evenwichtsconstante in dit evenwicht.

17 In een afgesloten vat is een mengsel van stikstofdioxide en distikstoftetraoxide aanwezig. Deze stoffen reageren volgens de reactievergelijking



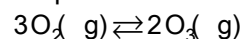
Bij de in het vat heersende temperatuur is de waarde van de evenwichtsconstante $K = 3,0$. Uit concentratiemetingen volgt dat:

$$[NO_2] = 0,24 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[N_2O_4] = 0,080 \text{ mol L}^{-1}$$

Ga door berekening na of er sprake is van evenwicht.

18 In een afgesloten vat van 1,0 Liter bij een heel hoge druk en temperatuur is de evenwichtsconstante $K = 5 \cdot 10^{-3}$ voor het evenwicht.



Bij deze temperatuur is in de beginsituatie $2,3 \text{ mol } O_2(g)$ aanwezig in het vat. Na enige tijd is er nog $2,0 \text{ mol } O_2(g)$ aanwezig.

Ga door berekening na of het er al sprake is van een evenwicht.

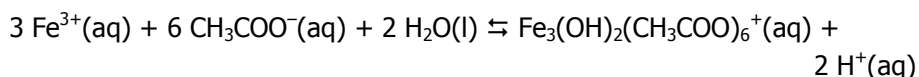
3.5 Het beïnvloeden van de ligging van een evenwicht

In experiment 7 heb je aan de kleuren al kunnen zien dat de samenstelling van het evenwichtsmengsel hetzelfde is, of je nu de reactie start met de beginstoffen of de reactie start met de eindproducten. In het volgende experiment bekijken we de mogelijkheden om invloed uit te oefenen op de concentraties van de stoffen in een chemisch evenwicht.

Experiment 8: De samenstelling van een evenwichtsmengsel beïnvloeden.

Opdracht

Onderzoek hoe de concentraties van de stoffen in een evenwichtsmengsel veranderen door het toevoegen van verschillende stoffen. Gegeven het evenwicht:



Benodigdheden

- 0,1 M ijzer(III)chloride oplossing
- 0,1 M natriumacetaatoplossing
- 0,1 M zoutzuur
- 1,0 M zoutzuur
- 13 reageerbuizen
- maatcilinders van 10 mL

Uitvoering deel 1

Vul vijf reageerbuizen volgens het onderstaande schema:

Tabel 8

oplossing	buis 1	buis 2	buis 3	buis 4	buis 5
0,1 M FeCl ₃ (mL)	1	1	1	1	1
0,1 M CH ₃ COONa (mL)		1	2	3	4
water (mL)	8	7	6	5	4

Vergelijk de kleuren van de oplossingen.

Uitvoering deel 2

Vul twee reageerbuizen volgens onderstaand schema:

Tabel 9

oplossing	buis 6	buis 7
0,1 M FeCl ₃ (mL)	2	3
0,1 M CH ₃ COONa (mL)	4	6
water (mL)	3	0

Vergelijk de kleuren van de oplossingen met elkaar en met buis 3 uit deel 1.



Jacobus van 't Hoff

Op 1 maart 2011 was het precies een eeuw geleden dat Nobelprijswinnaar Jacobus Henricus (Henry) van 't Hoff is overleden. Hij was, in 1901, de eerste geleerde, die de Nobelprijs voor chemie kreeg.

Henry van 't Hoff werd geboren op 30 augustus 1852 in Rotterdam. Na zijn eindexamen en een studie in Delft en Leiden, vertrok hij naar Bonn, waar hij in het beroemde chemische laboratorium van Friedrich Kekulé ging werken. Kekulé is vooral bekend als de ontdekker van de benzeen-structuur.

In zijn boek 'Etudes de dynamique chimique' (1884) worden de snelheid waarmee chemische reacties verlopen en de theorie van het chemisch evenwicht behandeld. Na experimenten over de invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid en de ligging van een chemisch evenwicht, formuleerde hij zijn 'principe van de kleinste dwang'.

'Als een dynamisch evenwicht wordt onderworpen aan een verandering, zal het evenwicht zodanig verschuiven, dat de verandering gedeeltelijk teniet wordt gedaan.'

Uitvoering deel 3

Vul vijf reageerbuizen volgens het volgende schema:

Tabel 10

oplossing	buis 8	buis 9	buis 10	buis 11
0,1 M FeCl_3 (mL)	1	1	1	1
0,1 M CH_3COONa (mL)	4	4	4	4
0,1 M zoutzuur	1	2	3	4
water (mL)	3	2	1	

Vul buis 12 met 1 ml ijzer(III)chlorideoplossing, 4 ml natriumacetaat-oplossing en 4 ml 1,0 M zoutzuur. Vul buis 13 volgens het schema van buis 5 en verwarm 10 minuten in een waterbad.

Vergelijk de kleuren van deze reageerbuizen met buis 5 van deel 1.

Vragen bij het experiment

1. Bereken de uitgangsconcentratie $[\text{Fe}^{3+}]$ voor alle reageerbuizen.
2. Bereken de uitgangsconcentratie $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ voor alle reageerbuizen.
3. Bereken de uitgangsconcentratie $[\text{H}^+]$ voor alle reageerbuizen in deel 3.
4. Wat verwacht je bij een nieuwe reageerbuis (12) met 1 ml ijzer(III)chlorideoplossing, 4 ml natriumacetaatoplossing en 4 ml 1,0 M zoutzuur?
5. Voer het laatste experiment uit om je verwachting te controleren
6. Bereken voor buis 2 t/m 7 de molverhouding acetaat/ Fe^{3+} .

In deel 1 van experiment 8 heb je de concentratie van acetaat vergroot, terwijl de concentratie Fe^{3+} gelijk bleef. Het resultaat was dat de concentratie van het product toenam.

In deel 2 van experiment 8 was de verhouding acetaat : Fe^{3+} steeds gelijk, maar de concentratie van de deeltjes nam toe in de volgorde van buis 3, 6 en 7. Het resultaat is dat de concentratie van het product ook toenam. Dus het gelijktijdig vergroten van de concentraties van de reagerende deeltjes geeft een toename van de producten.

In deel 3 van experiment 8 heb je de concentratie van H^+ laten toenemen. Dit is een deeltje wat juist aan de productkant staat. Het resultaat was dat de concentratie van het product (de oranje stof) verder afnam. In de laatste buis heb je een heel hoge concentratie H^+ gecreëerd en dat leidde tot een heel lage concentratie van het product.

Uit de experiment 8 blijkt dat je de samenstelling van het evenwichtsmengsel kunt beïnvloeden. Hiervoor is een aantal vuistregels opgesteld, die bekend zijn als de **regels van Le Chatelier en Van 't Hoff**:

1. Als de concentratie van een uitgangsstof wordt verhoogd, verschuift het evenwicht naar rechts. Bij verlaging verschuift het evenwicht naar links.
2. Als de concentratie van een reactieproduct wordt verhoogd, verschuift het evenwicht naar links. Bij verlaging verschuift het evenwicht naar rechts.
3. Bij volumevergroting van het hele evenwichtsmengsel verschuift het evenwicht naar de kant met het grootste aantal deeltjes.
4. Bij het verhogen van de temperatuur verschuift het evenwicht in de richting van de endotherme reactie; bij het verlagen van de temperatuur verschuift het evenwicht in de richting van de exotherme reactie.

In de chemische industrie zijn veel reacties evenwichtsreacties. Maar een bedrijf moet winst maken en wil natuurlijk zoveel mogelijk opbrengst. Het is dus van belang dat in de evenwichtssituatie er zoveel mogelijk reactieproducten zijn en zo weinig mogelijk beginstoffen. In experiment 8 heb je al gezien dat de concentraties van de stoffen in het evenwichtsmengsel worden beïnvloed door het vergroten van de concentraties van de beginstoffen en door de temperatuur. Maar ook het veranderen van de druk bij een evenwicht, waarbij de reagerende stoffen in de gasfase zijn, heeft invloed op een evenwicht. In opdracht 2 en 3 kun je nog eens oefenen met de factoren die invloed hebben op een evenwicht.

Opdracht 2

Open nogmaals de Excel file *-evenwichtpcl5* op het tabblad: invulblad.

Voor de reactie $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$

geldt dat $K = 0,61$ bij $T = 528,5 \text{ K}$.

- a. Bepaal met behulp van de Excel file *-evenwichtpcl5* de waarde van K bij 500 K en bij 600 K. Vul als beginconcentraties $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ in.
- b. Is er evenwicht bij deze temperatuur? Geef een toelichting bij je antwoord.
- c. Beredeneer of voor een hoge opbrengst van $\text{PCl}_5(\text{g})$ de temperatuur in het reactievat hoog of laag moet zijn.
- d. Beredeneer of bij dit evenwicht de reactie naar rechts exotherm of endotherm is.

Opdracht 3

Open de Excel file *-evenwichtpcl5* op het tabblad: invulblad.

Vul in de Excel file in dat $T = 528,5 \text{ K}$. Stel rechts van het diagram het volume in op 1 liter. Neem tabel 11 over en vul deze verder aan.

Let op! Verander de beginconcentraties niet.

	$T = 528,5 \text{ K}$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{PCl}_3]$	$[\text{PCl}_5]$
	Beginconcentratie (mol L^{-1})	1,00	1,00	0,00
1	Evenwichtsconcentratie (mol L^{-1})			
2	Evenwichtsconcentratie (mol L^{-1}) na toevoeging van 0,5 mol Cl_2 op $t = 500 \text{ s}$			
3	Evenwichtsconcentratie (mol L^{-1}) na toevoeging van 0,8 mol PCl_3 op $t = 500 \text{ s}$			
4	Evenwichtsconcentratie (mol L^{-1}) na toevoeging van 0,3 mol PCl_5 op $t = 500 \text{ s}$			
5	Evenwichtsconcentraties na onttrekking van -0,7 mol PCl_3 op $t = 500 \text{ s}$			
6	Evenwichtsconcentraties na onttrekking van -0,3 mol PCl_5 op $t = 500 \text{ s}$			

Tabel 11

Voorbeeld: Verhogen of verlagen van de druk

Bij evenwichtsreacties van gassen zal het veranderen van de druk alle concentraties van de stoffen in het evenwichtsmengsel met dezelfde factor veranderen. Het hangt van de concentratiebreuk af of dit effect heeft op de samenstelling van het evenwichtsmengsel. Neem weer als voorbeeld de evenwichtsreactie $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

De evenwichtsvoorwaarde is: $K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$

Als we de druk verdubbelen door het volume 2x zo klein te maken, zullen de concentraties van de gassen een factor twee groter worden.

De concentratiebreuk zal een factor $\frac{2^2}{2} = 2$ groter worden. De waarde van

de concentratiebreuk is nu ongelijk aan de evenwichtsconstante. Om aan de evenwichtsvoorwaarde te voldoen zal de concentratiebreuk kleiner moeten worden en dus de concentratie NO_2 lager. De reactie naar links zal dus tijdelijk in het voordeel zijn. Na het opnieuw instellen van het evenwicht zal het mengsel relatief meer N_2O_4 bevatten.

Vragen

19 Bestudeer de regels van Le Chatelier en Van 't Hoff en beantwoord de volgende vragen:

- In welk deel van experiment 8 kom je de eerste regel tegen?
- In welk deel van experiment 8 kom je de tweede regel tegen?

c. In welk deel van experiment 8 kom je de vierde regel tegen?

- 20** Bij de productie van ammoniak laat men waterstof en stikstof in aanwezigheid van een ijzerkatalysator reageren tot ammoniak. De reactie laat men verlopen bij hoge druk (200 bar) en bij een hoge temperatuur (450 °C). De reactie van stikstof en waterstof is exotherm. Bij de hoge temperatuur (450 °C) ontstaat een evenwicht.
- Geef de reactievergelijking van deze evenwichtsreactie
 - Leg uit waarom de ligging van het evenwicht bij hogere temperaturen verschuift naar de kant van stikstof en waterstof.
 - Leg met behulp van het botsende deeltjes model uit waarom de reactie van stikstof en waterstof bij kamertemperatuur niet verloopt.
 - Leg met behulp van het botsende deeltjes model uit waarom het verhogen van de temperatuur de reactiesnelheid verhoogt.
 - Leg met behulp van het botsende deeltjes model uit waarom het verhogen van de druk de reactiesnelheid mede verhoogt.
 - Leg de werking van de ijzerkatalysator uit.

- 21** We bekijken het evenwicht $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$
- Naar welke kant verschuift het evenwicht als extra FeSCN^{2+} wordt toegevoegd?
 - Naar welke kant verschuift het evenwicht als FeCl_3 -oplossing wordt toegevoegd?
 - Naar welke kant verschuift het evenwicht als water wordt toegevoegd?
 - Leg uit dat dit een homogeen evenwicht is.
 - Zoek in Binas op wat de kleur van het FeSCN^{2+} -ion is.



Bij de vroegere productie van gas uit steenkool kwamen thiocyanaten, SCN^{-} , vrij. Deze thiocyanaten zijn op terreinen van oude gasfabrieken in de grond gekomen.

- 22** Jood is een grijszwarte vaste stof die slecht in water oplost. Jood lost echter bijna volledig op in water als er een overmaat jodide-ionen in aanwezig is. Het volgende evenwicht stelt zich daarbij in:
- $$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^{-}(\text{aq})$$
- Het I_3^{-} -ion wordt een complex ion genoemd en geeft de oplossing een bruine kleur.
- Leg uit of dit evenwicht sterk links of sterk rechts ligt.
 - Beredeneer welke oplossing je aan het evenwichtsmengsel kan toevoegen om het evenwicht volledig naar links te laten aflopen.
- 23** In een gesloten ruimte met een volume van 500 ml wordt bij een temperatuur van 500 K het gas koolstofdioxide met vast koolstof gemengd. De twee stoffen reageren met elkaar waarbij koolstofmono-oxide ontstaat. Het ontstane koolstofmono-oxide zal weer ontleden in koolstof en koolstofdioxide.
- Geef de reactievergelijking van het hierboven beschreven evenwicht.

- b. Geef de evenwichtsvoorwaarde voor het hierboven beschreven evenwicht.
- c. Leg met behulp van de evenwichtsvoorwaarde uit welke reactie tijdelijk in het voordeel is, als aan de reactieruimte extra koolstofdioxide wordt toegevoegd.
- d. Leg met behulp van de evenwichtsvoorwaarde uit welke reactie tijdelijk in het voordeel is, als het reactievolume wordt gehalveerd.
- e. Leg met behulp van de evenwichtsvoorwaarde uit of de vorming van koolstofmono-oxide exotherm of endotherm is. Gebruik hierbij de gegevens uit Binas tabel 51.

In de reactieruimte met een volume van 500 ml wordt 20 gram koolstof en 0,200 mol koolstofdioxide samengebracht. Het hierboven beschreven evenwicht stelt zich in bij een temperatuur van 500 K. De waarde van de evenwichtsconstante is te vinden in Binas tabel 51.

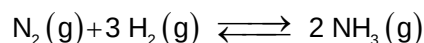
- f. Bereken de koolstofmono-oxide concentratie na het instellen van het evenwicht.

3.6 Oefenopgaven

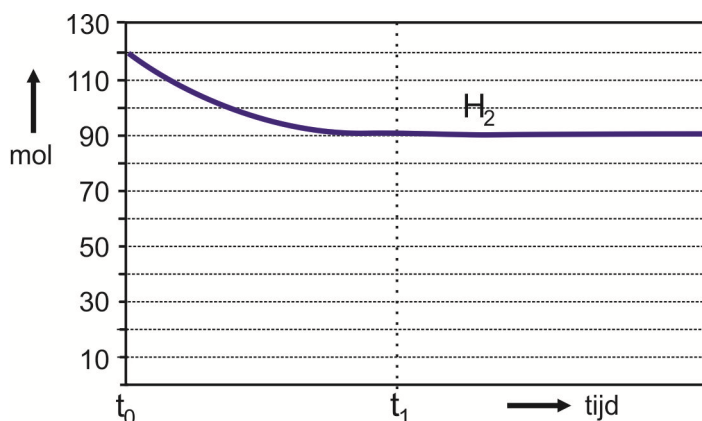
Opgave 1

Op het tijdstip t_0 brengt men in een vat van 10 dm³: 50 mol stikstof en een hoeveelheid waterstof.

Op het tijdstip t_1 heeft zich het volgende evenwicht ingesteld:



In onderstaand diagram is de hoeveelheid waterstof uitgezet tegen de tijd:



Figuur 6: Verandering van de hoeveelheid waterstof in de tijd.

Vanaf t_1 loopt de lijn in het diagram horizontaal.

- a. Volgt hieruit dat er vanaf t_1 geen reactie meer plaatsvindt? Licht je antwoord toe.
- b. Bereken hoeveel mol stikstof op het tijdstip t_1 aanwezig is.
- c. Neem het diagram over en schets hoe de hoeveelheden ammoniak en stikstof veranderen in de loop van de tijd.

- d. Geef de evenwichtsvoorwaarde.
- e. Bereken de waarde van de evenwichtsconstante K .

Bij de ammoniakfabricage werkt men met een katalysator en met temperaturen tussen de 400 °C en 500 °C.

- f. Beredeneer wat de invloed is van een katalysator op de ammoniakproductie.

Opgave 2

Een belangrijke brandstof is steenkool (= koolstof). Soms zitten de steenkoollagen zo diep in de grond dat het economisch niet verantwoord is om deze door mijnbouw naar boven te halen.

Een andere methode om steenkool te winnen is steenkool vergassing. Bij dit chemische proces wordt hete waterdamp in de steenkoollaag geblazen. De waterdamp reageert met de steenkool tot koolstofmono-oxide en waterstof. Het gasmengsel van koolstofmono-oxide en waterstof wordt 'watergas' genoemd. De vorming van watergas is een endotherme reactie.

- a. Geef de reactievergelijking voor de vorming van watergas.
- b. Leg uit op welke manier(en) men de reactiesnelheid van deze reactie kan vergroten.
- c. Geef het energiediagram van deze reactie.
- d. Leg uit waarom de waterdamp, die in het boorgat wordt geblazen, erg heet moet zijn.

Het watergas wordt als brandstof gebruikt.

- e. Geef de reactievergelijking voor de volledige verbranding van watergas.
- f. Leg uit of deze reactie exotherm of endotherm is.
- g. Leg uit dat het maken van watergas en de verbranding van watergas neerkomt op het verbranden van steenkool.

Opgave 3

We doen een vier proeven waarbij we ijzer en een zwavelzuuroplossing bij elkaar voegen.

Een oplossing van zwavelzuur in water noteren we als $2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.

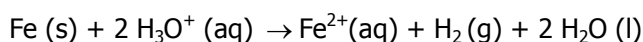
proef 1: 1 gram ijzerpoeder en 50 mL 0,5 M zwavelzuur

proef 2: 1 gram ijzerpoeder en 100 mL 0,5 M zwavelzuur _

proef 3: 1 gram ijzerpoeder en 50 mL 1,0 M zwavelzuur

proef 4: 1 gram ijzerkorrels en 50 mL 0,5 M zwavelzuur

De vergelijking van de reactie die optreedt, is:



Bij alle proeven is sprake van een overmaat ijzer. We meten bij elk van deze proeven de snelheid waarmee waterstofgas ontstaat.

- a. Leg uit bij welke proef de grootste reactiesnelheid vlak na het bijeenvoegen van ijzer en zwavelzuur gemeten zal worden.



Van Amerika tot China, maar ook in Indonesië en Polen staan grote hoeveelheden steenkool onbedoeld in brand. Op sommige plekken vreet het vuur al decennia aan de kolenvelden, en vaak is gedacht dat natuurlijke processen de aanstichters zijn. Maar dat idee moet overboord: het vuur is bijna altijd te wijten aan menselijke activiteiten. De branden betekenen een enorme energieverstopping, ze steken andere branden aan, en ze vervuilen de lucht, bodem en het grondwater. Steenkoolbranden zijn vrijwel niet te doven. Het is dan ook van groot belang om technieken te ontwikkelen om de brandhaarden te bestrijden.

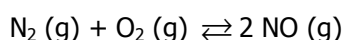
- b. Leg met het botsende deeltjesmodel uit waarom bij proef 1 een andere reactiesnelheid wordt gemeten dan bij proef 4.

Opgave 4

In een dieselmotor ontstaat altijd een kleine hoeveelheid giftige stikstofoxiden, vaak weergegeven met NO_x .

- a. Geef de namen van de twee gasen die met NO_x worden aangeduid, als x de waarde 1 of 2 heeft.

NO_x ontstaat door de reactie van stikstof en zuurstof. De evenwichtsreactie van de vorming van één van de twee gasen is hieronder weergegeven:

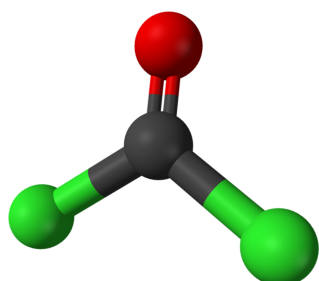


Bij lage temperaturen is in het evenwichtsmengsel meer N_2 en O_2 aanwezig dan NO . Dat betekent dat bij afkoelen het NO weer zou moeten ontleden. De uitlaatgasen bevatten echter veel meer NO dan je zou verwachten. Dit komt omdat het evenwicht zich nog niet heeft ingesteld.

- b. Wat is hiervan de oorzaak?
c. Beredeneer welke van de reacties van bovengenoemd evenwicht de exotherme reactie is.
d. Met welk soort hulpmiddel kan men bereiken dat het evenwicht in de uitlaat zich wel instelt.

Bij een dieselmotor wordt een overmaat lucht gemengd met motorbrandstof. Dit gebeurt bij een benzinemotor niet. Daardoor is de NO_x uitstoot hoger dan die van een benzinemotor, ook wanneer in het uitlaatgas de verschillende stoffen met elkaar in evenwicht zijn.

- e. Geef de evenwichtsvoorwaarde voor de ontleding van $NO(g)$.
f. Leg aan de hand van deze evenwichtsvoorwaarde uit waarom bij een dieselmotor de concentratie $NO(g)$ hoger is dan bij een benzinemotor. Neem aan dat de temperatuur in beide gevallen hetzelfde is.



Molecuulmodel van fosgeen

Opgave 5

Het giftige gas fosgeen ontleedt onder vorming van chloor en koolstofmonoxide volgens:



In een vat van 1,00 L breng je 0,180 mol fosgeen. Bij een bepaalde temperatuur ontstaat een evenwichtsmengsel met daarin onder meer 0,0800 mol chloor.

- a. Bereken de evenwichtsconstante bij deze temperatuur.

Je verkleint het volume van het reactievat met de helft. Hierdoor veranderen de concentraties.

$[Cl_2]$ blijkt nu $0,123 \text{ mol L}^{-1}$ te bedragen.

- b. Bereken de nieuwe concentraties van de andere stoffen in het evenwichtsmengsel. Maak onder meer gebruik van je antwoord bij vraag a.
- c. Geef een verklaring voor het feit dat door verkleining van het volume een verschuiving in het evenwicht is veroorzaakt.

Opgave 6

Stikstofdioxide(g) en koolstofmono-oxide(g) reageren met elkaar waarbij volgens een endotherme reactie stikstofmono-oxide(g) en koolstofdioxide(g) ontstaan.

- a. Geef de vergelijking van bovenstaande reactie.

Pas bij zeer hoge temperaturen stelt zich een evenwicht in.

Men brengt in een vat van 20 dm^3 bij 773 K: 0,40 mol stikstofdioxide en 0,80 mol koolstofmono-oxide.

Als het evenwicht zich heeft ingesteld is de helft van het stikstofdioxide omgezet.

- b. Geef de evenwichtsvoorwaarde.
- c. Leg uit dat het volume van het vat geen invloed heeft op de hoeveelheid omgezet stikstofdioxide.
- d. Bereken de waarde van de evenwichtsconstante K bij 773 K.
- e. Beredeneer hoe de waarde van K zal veranderen bij dalende temperatuur.

Wat je nu moet kunnen

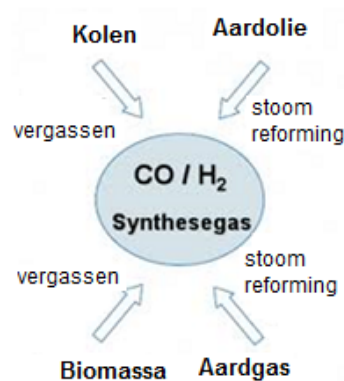
- Uitleggen wat we verstaan onder een omkeerbare reactie en een voorbeeld geven van een omkeerbare reactie.
- Uitleggen wat we verstaan onder een chemisch evenwicht.
- De concentratiebreuk van een evenwichtsreactie opstellen.
- Uitleggen wat de evenwichtsvoorwaarde is en de evenwichtsvoorwaarde van een evenwichtsreactie kunnen geven.
- Uit gegeven concentraties de waarde van de evenwichtsvoorwaarde uitrekenen.
- Uitleggen wat het verschil is tussen een homogeen en een heterogeen evenwicht.
- Met behulp van de evenwichtsvoorwaarde uitleggen welke reactie in het voordeel is bij een evenwicht (bij gelijkblijvende temperatuur) als:
 - de concentraties van de aanwezige stoffen veranderen.
 - als het volume van het reactiemengsel verandert.
- Uitleggen wat de invloed van de temperatuur is op de waarde van de evenwichtsconstante.

4. Productie van methanol op industriële schaal



Syngas of synthesesegas is een geproduceerd gasmengsel van koolstofmonoxide en waterstofgas. Hieruit kan methanol worden gemaakt. Er zijn vele manieren om synthesesegas te maken, maar de meeste daarvan zijn weinig duurzaam. De productie is beslist niet groen te noemen. Duurzaam synthesesegas heeft de toekomst. De kostprijs is op dit moment echter niet concurrerend. Toepassingen op grote schaal zijn dan ook afhankelijk van de prijsontwikkeling van fossiele energiebronnen en stimuleringsmaatregelen van de zijde van de overheid.

4.1 Productie van synthesesegas en methanol



Grondstoffen voor de productie van synthesesegas

De interesse voor duurzaam synthesesegas wordt gevoed door de noodzaak de samenleving duurzamer te maken. Maar, nationaal en internationaal bestaat nogal wat verwarring over het potentieel, de productie, de toepasbaarheid en de kosten van duurzaam synthesesegas. Met het rapport *'Duurzaam synthesesegas, een brug naar een duurzame energie- en grondstoffenvoorziening'* heeft Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) een aantal jaren geleden een inventarisatie gemaakt.

Synthesesegas wordt in de industrie op relatief beperkte schaal gebruikt. Toepassingen hebben plaats bij de productie van een grote verscheidenheid aan chemicaliën en bij de productie van vloeibare transportbrandstoffen. Ook wordt synthesesegas gebruikt voor de productie van elektriciteit en synthetisch aardgas.

Duurzaam synthesesegas wordt meestal geproduceerd uit biomassa. Knelpunten hierbij vormen de beschikbaarheid en de kosten van biomassa. Van de hoeveelheden biomassa die in Nederland op de markt komen, is slechts een deel beschikbaar voor toepassing in de energievoorziening. Een aanzienlijk deel van de Nederlandse biomassa wordt gebruikt voor compostering en de productie van veevoeder. Import van biomassa is op den duur onontkoombaar maar biedt dan ook vele mogelijkheden om de productie van duurzaam synthesesegas fors te verhogen.

Er worden ook steeds meer processen ontwikkeld die andere reststoffen of afvalstoffen gebruiken voor de productie van synthesesegas.

Opdracht 1

Lees artikel 1 t/m 4 uit hoofdstuk 1 nog eens door en bekijk je gemaakte samenvatting. Lees daarna artikel 5 en maak een samenvatting. Deze artikelen heb je nodig voor de eindopdracht.

Maak vast een inventarisatie van alle duurzame mogelijkheden om methanol te produceren, die in de artikelen beschreven staan.

Artikel 5



Er worden enorme hoeveelheden plastic afval gevormd.

Van Sommeren maakt van afval synthesesegas

Een grote vergassingsinstallatie, ontwikkeld door Van Sommeren International en Geurts Technische Adviseurs, verwerkt afvalplastic tot synthesesegas. Deze energiebron heeft een lagere warmteopbrengst dan aardgas, maar is wel een stuk goedkoper.

Terwijl wereldwijd de hoeveelheid beschikbare fossiele brandstoffen alsmaar afneemt, groeien de afvalbergen. Beide problemen zorgen bij de industrie voor pijn in de portemonnee: zowel de prijs van brandstoffen als de kosten voor het afvoeren of verwerken van afval stijgen.

Met de door Van Sommeren International en Geurts Technische Adviseurs ontwikkelde vergassingsinstallatie is te besparen op stookkosten, terwijl gelijktijdig geld is te verdienen aan het verwerken van afval. De installatie is namelijk in staat afvalplastic om te zetten in synthesesegas, een alternatief voor aardgas. Volgens de twee bedrijven is deze technologie wereldwijd nog niet eerder op grote schaal toegepast.

Van Sommeren International bouwde de synthesesegasinstallatie voor zoutwinningbedrijf Siem Industry in Duitsland. 'De ondernemingskosten van onze opdrachtgever bestonden voor maar liefst 60 % uit energiekosten, terwijl de prijzen op de energiemarkt stijgen', licht Ton van Sommeren van het gelijknamige bedrijf toe. 'Van al het afvalplastic is 40 % niet te recycleren. Uit dit materiaal produceert onze installatie synthesesegas dat als energiebron kan dienen.

Dat plastic arriveert bij de fabriek in balen van ongeveer 1 m³. 'We moeten dit materiaal voorbereiden. Het gaat door een shredder om het in kleine stukjes te hakken, en daarna haalt een magneet de laatste ijzerdeeltjes uit het afval. Vervolgens drukt een zogenoemde 'pelletizer' het materiaal bij een temperatuur van 120 °C samen tot kleine worstjes van ongeveer 10 cm lang', vertelt Van Sommeren. 'Na het drogen om te voorkomen dat de worstjes aan elkaar vastplakken, slaan we het voorbereide materiaal op in een silo.' De silo zorgt ervoor dat er altijd voorbereid afvalplastic op voorraad is voor de verbrandingsoven, waarin de productie van het synthesesegas plaatsvindt. 'Simpel gezegd doen we niets anders dan het plastic in verschillende stappen verhitten onder toevoeging van lucht die met 40 % zuurstof is verrijkt', geeft Van Sommeren aan. 'Hierdoor ontstaat een onvolledig verbrandingsproces waarbij synthesesegas vrijkomt.'

Bij de eerste stap in de oven loopt de temperatuur op tot 150 °C. Daarbij verdampt al het nog aanwezige vocht. 'De volgende verwarmingsstap tot 550 °C leidt tot pyrolysatie: door de warmte komen onder meer polyethyleen, polyvinylchloride en polycarbonaat vrij zonder dat verbranding optreedt.'

Tijdens de volgende temperatuurstappen vindt onvolledige verbranding plaats van de verschillende afvalplastics waarbij het uiteindelijke synthesesegas ontstaat. Welke stoffen bij welke temperaturen vrijkomen, wil Van Sommeren geheimhouden. 'Het is de kunst om een zo rijk mogelijk synthesesegas te verkrijgen.

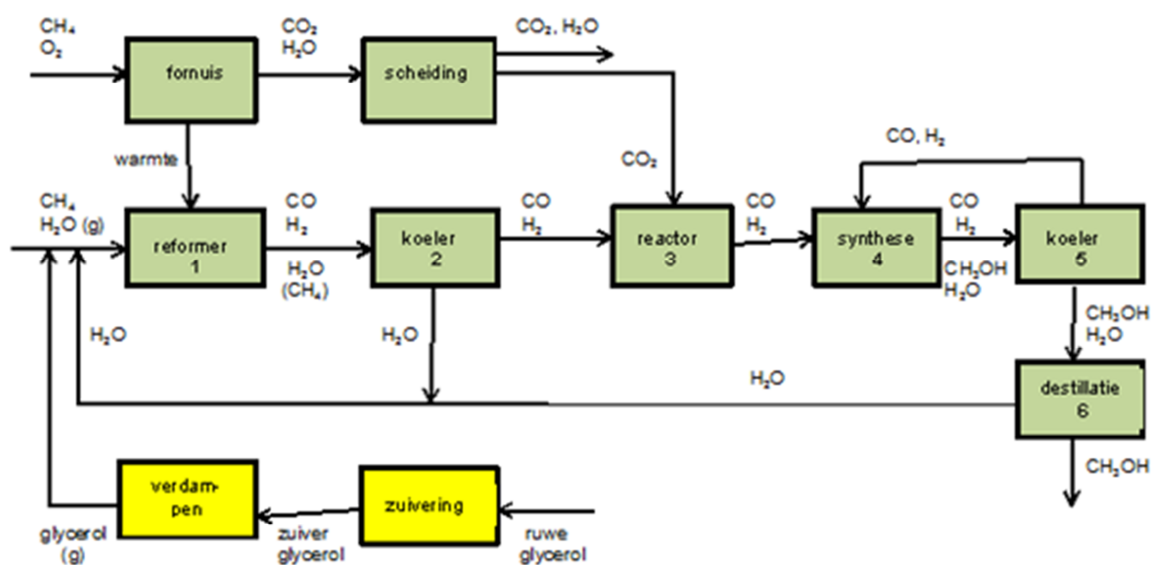
De overgebleven afvalstoffen CO_2 en NO_x dienen als voedingsstoffen voor een algenkwekerij. Een groot deel van de algenmassa is in te zetten als biobrandstof voor de productie van groene stroom. Het rijke mengsel dat door de processen in de verbrandingsoven is verkregen, heeft verschillende toepassingen. 'De eerste mogelijkheid is om het koolmonoxide in het mengsel met waterstof te laten reageren tot biomethanol', zegt Van Sommeren. 'Dit is vervolgens te gebruiken in verbrandingsmotoren.' Voor een andere toepassing gaan de gassen naar het ketelhuis. Daar zijn ze te verbranden in een gasmotor, die een generator aandrijft. Het elektrisch rendement bedraagt dan ongeveer 35 %.

Bron: Van Sommeren International

Productie van methanol uit aardgas

Methanol, CH_3OH , is de grondstof voor bijvoorbeeld azijnzuur, esters en kunststoffen, maar is ook bruikbaar als motorbrandstof. In 2011 produceerde de chemische industrie 37 miljoen ton methanol.

De meeste methanolproducenten maken nu nog gebruik van aardgas als grondstof. Je gaat eerst kijken naar het productieproces van methanol uit aardgas (zie figuur 1) en daarna ga je kijken of er andere grondstoffen mogelijk zijn die meer overeen komen met de principes van de Groene Chemie.

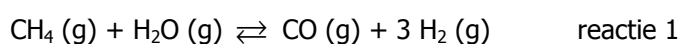


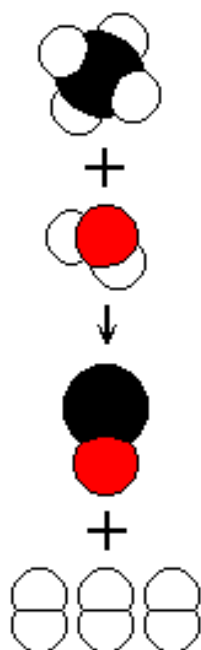
Figuur 1: blokschema van de productie van methanol uit aardgas en de mogelijkheid om bij te mengen met glycerol.

De productie van methanol verloopt in een aantal stappen.

Stap 1

De eerste stap voor de productie van methanol is het maken van **synthesegas**, een mengsel van CO en H_2 . Daarvoor wordt aardgas met stoom bij een hoge temperatuur in een 'reformer' reactor gebracht. In deze 'reformer' verloopt de volgende evenwichtsreactie:





Bij stap 1 ontstaat CO en H₂ in de verhouding 1 : 3

Omdat aardgas duur is, worden de reactie omstandigheden zo gekozen dat het evenwicht zo veel mogelijk naar rechts ligt en het aardgas vrijwel volledig reageert. Daarom wordt water als stoom in overmaat toegevoegd en is er dus ook waterdamp aanwezig in de stofstroom, die uit de 'reformer' komt.

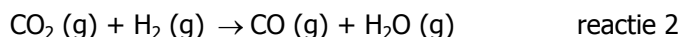
Stap 2

Na de 'reformer' gaat het mengsel naar een koeler want de methanol-synthese verloopt bij een lagere temperatuur.

Stap 3

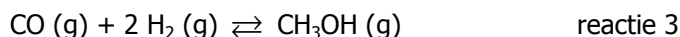
Om methanol te maken moet de molverhouding van CO : H₂ = 1 : 2 zijn. Dat is niet het geval wanneer de stofstroom de 'reformer' verlaat. De verhouding is dan 1 : 3.

Voor het bereiken van de hoge temperatuur in de 'reformer' wordt aardgas verstoofd in het fornuis en daar komt CO₂ bij vrij. Een deel van de CO₂ wordt aan de stofstroom toegevoegd om de juiste molverhouding te krijgen. Het toegevoegde CO₂ reageert met de overmaat H₂ en het proces wordt zo geregeld dat de verhouding nu CO : H₂ = 1 : 2 is. De reactie die verloopt is:



Stap 4

In de synthese reactor verloopt daarna de volgende evenwichtsreactie:



Ook bij deze evenwichtsreactie probeert de ontwerper van de synthese de reactie omstandigheden zo te kiezen dat er zo veel mogelijk methanol ontstaat.

Stap 5

Als de stofstroom de synthesesreactor verlaat is er vanwege de evenwichtsreactie in de stofstroom niet alleen methanol aanwezig maar ook nog CO en H₂ en H₂O. De stofstroom wordt in een koeler gebracht. Water en methanol condenseren en de uit de evenwichtsreactie overgebleven CO en H₂ worden teruggevoerd naar de methanolsynthese reactor.

Stap 6

Door destillatie wordt de methanol van het water gescheiden.

Opdracht 2

In deze opdracht ga je rekenen aan het methanolproductie proces.

In het productieproces staat beschreven hoe de methanolproductie verloopt met aardgas als grondstof.

- a** Geef de evenwichtsvoorwaarde van reactie 1.

Aardgas (methaan) is een fossiele brandstof en de synthese ontwerper wil zo min mogelijk methaan over houden in het evenwichtsproces van reactie 1.

- b** Leg uit met behulp van de evenwichtsvoorwaarde dat hij dan H_2O (stoom) in overmaat zal toevoegen.

In figuur 2 staat de waarde van de evenwichtsconstante K van reactie 1 uitgezet tegen de temperatuur.

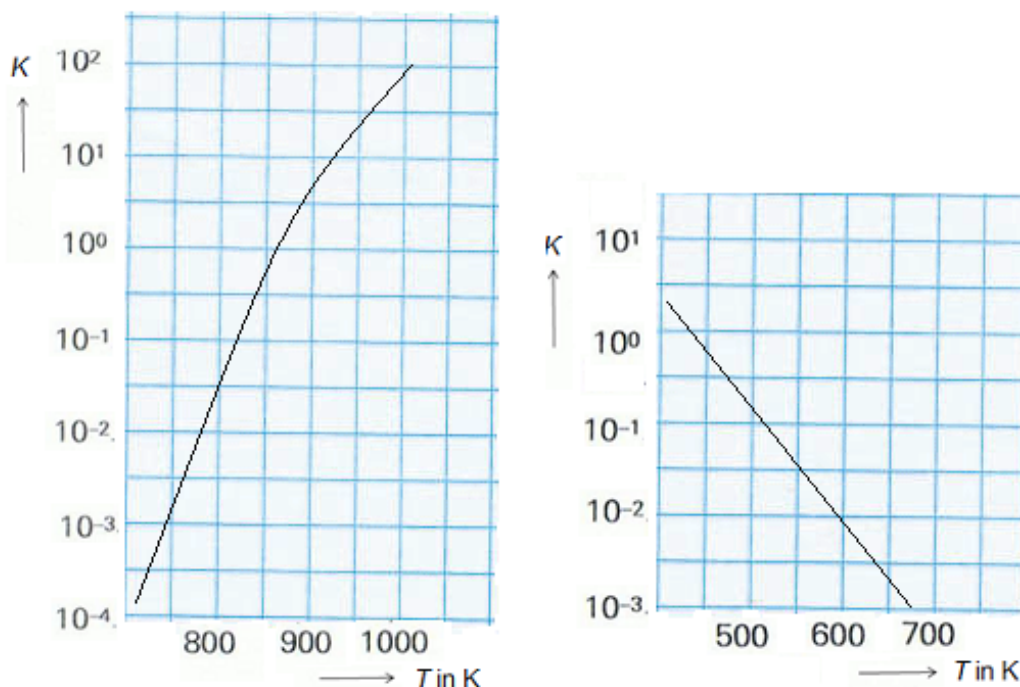
- c** Leg uit waarom in de reformer in stap 1 de temperatuur hoog gehouden wordt.
- d** Geef de evenwichtsvoorwaarde van reactie 3.

In figuur 3 staat de waarde van de evenwichtsconstante K van reactie 3 uitgezet tegen de temperatuur.

- e** Leg uit welke reactie in de evenwichtsreactie 3 de endotherme reactie is, de reactie naar links of de reactie naar rechts.
- f** Leg uit waarom tussen de reformer en de reactor in stap 3 een koeler is geplaatst.

In het blok 6 van het blokschema staat een destillatieproces.

- g** Zoek het kookpunt van methanol op en leg uit of methanol bij deze destillatie het destillaat is of het residu.



Figuur 2 (links): de waarde van de evenwichtsconstante van reactie 1 tegen de temperatuur

Figuur 3 (rechts): de waarde van de evenwichtsconstante van reactie 3 tegen de temperatuur

In het fornuis wordt veel energie geproduceerd om de temperatuur in de reformer (stap 1) hoog te houden. Maar in het blokschema zie je ook twee koelers staan.

h Wat zou je kunnen doen om het proces energiezuiniger te maken?

In het nieuwe proces wordt glycerol als grondstof gebruikt.

i Leg uit aan welk(e) principe(s) van de Groene Chemie het gebruik van glycerol in het proces voldoet. Gebruik Binas tabel 97F.

Volgens het bedrijf in Delfzijl is de CO₂ uitstoot 73% minder bij gebruik van biomethanol uit glycerol als autobrandstof dan bij gebruik van traditioneel geproduceerde methanol als brandstof.

j Leg uit waarom de CO₂ uitstoot bij gebruik van biomethanol als brandstof zoveel minder is.

Stel dat 100 ton koolstofmono-oxide, CO, ontstaat bij reactie 1.

k Bereken hoeveel mol CO overeenkomt met 100 ton CO.

l Bereken hoeveel mol H₂ er bij reactie 1 is ontstaan als er 100 ton CO ontstaat.

Achter het blok 'fornuis' in het blokschema staat een blok 'scheiding'. Van uit dit blok wordt een hoeveelheid CO₂, die bij de verbranding van het aardgas in het fornuis is ontstaan, toegevoegd aan de gasstroom die naar reactor 3 gaat. Deze hoeveelheid CO₂ moet er voor zorgen dat er geen overmaat H₂ de synthese reactor ingaat, zie reactie 2.

m Bereken hoeveel ton CO₂ moet worden toegevoegd om de juiste molverhouding CO : H₂ = 1 : 2 te krijgen. Gebruik je berekeningen bij onderdeel k en l hierbij.

Stel dat uit glycerol in de reformer alleen CO en H₂ ontstaat. De molecuulformule van glycerol is C₃H₈O₃.

n Geef de reactievergelijking die in de reformer verloopt als glycerol gekraakt wordt.

o Welk stof is na dit kraakproces in overmaat in de stofstroom aanwezig die naar de synthese reactor gaat? De molverhouding CO : H₂ moet 1 : 2 blijven.

p Wat zou je kunnen doen met de overmaat CO?



Figuur 4: Wordt aardolie overbodig met duurzame productiemethoden?

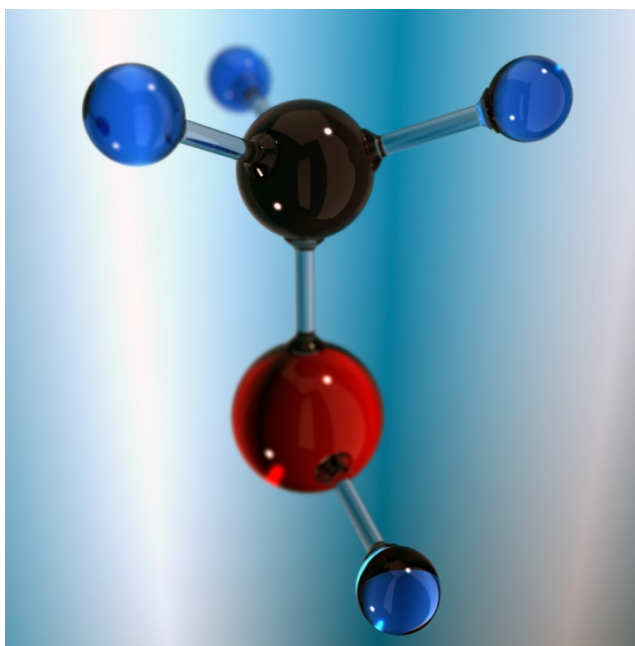
4.2 Eindopdracht

Wat is de meest duurzame weg om synthesegas en dus methanol te produceren?

Als afsluiting van deze module gaan jullie een betoog schrijven met als titel: *De meest groene en duurzame methode om methanol te produceren.* Hierbij worden onderstaande contextvragen beantwoord met een beargumenteerd advies over de meest groene en duurzame productie van methanol. Zet daartoe minimaal 3 verschillende syntheseroutes op een rijtje en vergelijk deze routes met behulp van de criteria met betrekking tot de Groene Chemie, zie Binas tabel 97F.

Contextvragen

- Wat voor soort reacties spelen een rol bij de productie van methanol?
- Welke methodes zijn er om synthesegas op industriële schaal te produceren?
- Wat is de meest duurzame weg om synthesegas en dus methanol te produceren?



Figuur 5: molecuulmodel van methanol

Evenwichten

De modules van De Delftse Leerlijn
zijn te vinden op <http://ocw.tudelft.nl>

Auteurs: Juleke van Rhijn en Jan van Rossum.