

EcoEthanol™

Volgens velen zullen zogenoemde biobrandstoffen in de toekomst belangrijk worden. Een voorbeeld van een biobrandstof is alcohol (ethanol) die aan benzine wordt toegevoegd. Het tekstfragment dat op de bijlage bij dit examen is afgedrukt, is ontleend aan een artikel over een nieuw proces voor de fabricage van ethanol. Lees dit tekstfragment en beantwoord daarna onderstaande vragen.

In veel landen wordt ernaar gestreefd om in benzine het percentage ethanol van biologische oorsprong, zoals EcoEthanol™, te verhogen.

- 2p **1** Geef twee argumenten waarom men streeft naar een hoger percentage biobrandstof, zoals EcoEthanol™, in benzine.

In het logen-proces ontstaat bij de omzetting van de cellulose uit stro behalve glucose ook xylose, $C_5H_{10}O_5$. Bij de vergisting (fermentatie) van xylose ontstaan dezelfde stoffen als bij de vergisting van glucose.

- 3p **2** Geef de reactievergelijking voor de omzetting van de cellulose uit stro waarbij uitsluitend glucose ontstaat. Gebruik molecuulformules; neem $(C_6H_{10}O_5)_n$ als molecuulformule voor cellulose.

- 3p **3** Geef de reactievergelijking voor de vergisting (fermentatie) van xylose. Gebruik molecuulformules.

De toename van de hoeveelheid koolstofdioxide in de atmosfeer bij gebruik van een bepaalde brandstof wordt niet alleen veroorzaakt door de verbranding van die brandstof. Ook tijdens het productieproces en het transport van zo'n brandstof komt koolstofdioxide vrij.

Bij het artikel zijn drie staafdiagrammen gegeven, waarin wordt weergegeven hoe groot de toename is van de hoeveelheid koolstofdioxide in de atmosfeer bij gebruik van een aantal brandstoffen. Opvallend aan de staafdiagrammen is het grote verschil tussen ethanol uit maïs en EcoEthanol™. In het tekstfragment staan gegevens waarmee dit verschil is te verklaren.

- 2p **4** Noem twee gegevens uit het tekstfragment waarmee het grote verschil in CO_2 emissie tussen ethanol uit maïs en EcoEthanol™ is te verklaren.

- 5p **5** Bereken hoeveel kg koolstofdioxide blijkbaar ontstaat bij de productie en het transport van 1,0 L benzine. Neem C_8H_{18} als formule voor benzine. Ga ervan uit dat volledige verbranding van benzine optreedt.

In het artikel wordt globaal beschreven hoe het proces verloopt. Er staat bijvoorbeeld niet in dat de enzymen volledig aan het lignine adsorberen. Wat betreft de scheidingsmethoden die tijdens het proces worden toegepast, kan uit het artikel worden opgemaakt dat in ieder geval wordt gefiltreerd (zie regels 67 t/m 74). Behalve filtreren is nog zeker één andere scheidingsmethode nodig om uiteindelijk zuivere ethanol te verkrijgen.

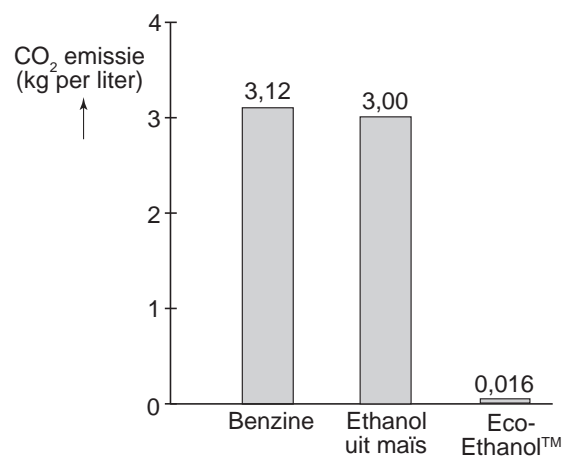
- 2p **6** Geef aan welke stof(fen) na de filtratie in het filtraat zit(ten) en welke stof(fen) in het residu. Noteer je antwoord als volgt:
in het filtraat: ...
in het residu: ...
- 2p **7** Leg uit welke andere scheidingsmethode kan worden toegepast om uiteindelijk zuivere ethanol te verkrijgen.

EcoEthanol™

tekstfragment

5	Alcohol mag dan niet de aangewezen brandstof zijn voor de automobilist zelf, maar in zijn tank kan het de motorgeest op een plezierige manier vaardig maken. Zonder enige aanpassing van de motor en de brandstofsyste-	50	desnoods. Met bovendien een veel betere energie-balans in het proces, zodat de CO ₂ -balans over het gehele traject (van akker tot tank) bijna neutraal is (zie de staafdiagrammen op de volgende pagina). Het
10	ethanol probleemloos tot zo'n vijf procent of meer worden toegevoegd. De Europese Unie is inmiddels uit de startblokken gekomen met de doelstelling dat in 2005 de totale motorbrandstoffenplas voor minimaal twee procent uit biomateriaal moet bestaan, terwijl dat in 2010 al 5,75 procent moet zijn.	55	productieproces levert namelijk lignine op, ofwel cellulose-vezelresten, en dat kan worden gebruikt om de ketels te stoken voor de proceswarmte.
15	logen, een Canadese producent van enzymen (een soort biokatalysator) heeft een superieure methode ontwikkeld om van groenresten en oogstafval, bijvoorbeeld stro, zogeheten cellulose-ethanol te maken. Het staat tegenover de huidige methode om van het voedingsdeel van een gewas (bijvoorbeeld tarwe of maïs) ethanol te maken. Evenmin concurreert het proces met de voedselproductie. Tevens gebeurt het maken van EcoEthanol™, de merknaam van het logen-product, vrijwel CO ₂ -neutraal.	60	Al dit 'slimmer' komt samen in het Canadese logen-proces. Sinds begin 2004 draait in de buurt van Ottawa de eerste demonstratiefabriek van logen Energy. De voeding is stro. Het stro wordt in grote ketels gekookt in een waterige oplossing met een
20	Productie van ethanol op grote schaal vindt nu eigenlijk alleen plaats in het Midden-Westen van de Verenigde Staten, op basis van maïs, of in Brazilië, op basis van suikerriet. Ook in Europa wordt ethanol gemaakt, maar tegen dusdanig hoge kosten dat het alleen kan bestaan met omvangrijke directe steun aan boeren (landbouwsubsidies) en aan ethanolproducenten (een speciaal accijnsregime).	65	toevoeging van speciale enzymen. Hierbij worden suikers uit de cellulose gevormd. Na een verblijfstijd van enkele dagen wordt het tussenproduct afgetapt voor verdere fermentatie -
25	'Het kan slimmer', is de gedachte bij Shell. Niet alcohol maken van gewassen die ook kunnen dienen voor menselijke en/of dierlijke voeding, zoals maïs en suikerriet, maar 'afvalgroen' gebruiken, dus stengels, bladeren, doppen, houtsnippers	70	onder toevoeging van gist - tot een oplossing van ethanol. Daarna kunnen de ketels worden geleegd, de filters schoongemaakt en het water biologisch gereinigd.
30		75	Een logen-fabriek moet bij voorkeur midden in het grondstoffengebied staan. Oogstafval heeft immers een geringe energie-inhoud en dus loont het niet om het over grotere afstand te
35		80	transporteren. Wel is het haalbaar om de energierijke ethanol naar verdergelegen markten te brengen. In de Verenigde Staten betreft Shell haar ethanol (gemaakt uit het zetmeel van maïs) uit staten in het Midden-Westen. De ethanol wordt met speciale treinen naar bijvoorbeeld Californië
40		85	getransporteerd naar een groot benzinedepot van Shell. Daar wordt benzine met ethanol gemengd. Deze brandstof bevat 5,7 volume-procent ethanol.
45		90	

staafdiagrammen



naar: Shell Venster maart/april 2005

Water ontharden

Oppervlaktewater bevat onder andere Ca^{2+} , Mg^{2+} en HCO_3^- ionen. In drinkwater dat uit oppervlaktewater wordt bereid, zijn deze ionen ook aanwezig. Dit water wordt hard water genoemd. Hard water heeft nadelen. Daarom wordt dikwijls de hardheid van het drinkwater tijdens het productieproces verlaagd. Men noemt dat ontharden. In een voorlichtingsfolder van de Gemeentewaterleidingen Amsterdam staat over het ontharden onder meer de volgende tekst:

tekstfragment

De hardheid wordt verlaagd door een kristallisatieproces. Door toevoeging van natronloog zet de kalk zich af op zandkorrels waardoor marmerachtige korrels worden gevormd.

De marmerachtige korrels zijn zandkorrels met daaromheen een laagje vast calciumcarbonaat dat bij de ontharding is gevormd. Bij dit proces ontstaat geen vast magnesiumcarbonaat.

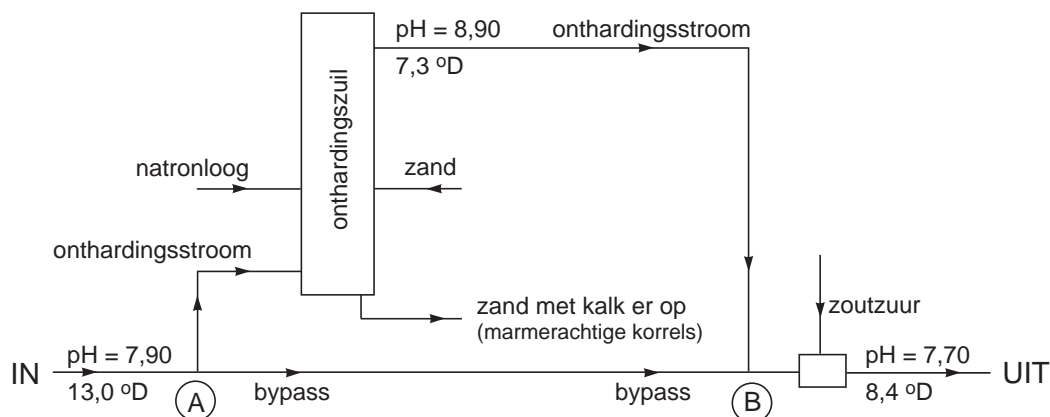
2p **8** Geef deze ontharding in een reactievergelijking weer.

Een onthardingsinstallatie, zoals die door Gemeentewaterleidingen Amsterdam op een bepaalde locatie wordt gebruikt, is in onderstaande figuur weergegeven. In deze figuur zijn ook gegevens over de pH en de hardheid van het water opgenomen. Deze gegevens zijn gemiddelde waarden over een langere periode en mogen in deze opgave worden gebruikt.

De hardheid van drinkwater wordt uitgedrukt in Duitse hardheidsgraden ($^{\circ}\text{D}$). Een hardheid van $1,0^{\circ}\text{D}$ geeft aan dat de totale hoeveelheid Ca^{2+} ionen en Mg^{2+} ionen in het water $0,18 \text{ mmol per liter}$ is.

Het water dat de onthardingsinstallatie ingaat, wordt in twee stromen gesplitst. Eén stroom (de bypass) gaat onbehandeld verder. De andere stroom (de onthardingsstroom) gaat door een onthardingszuil (zie figuur).

figuur: Onthardingsinstallatie voor drinkwater



Er stroomt 520 m^3 water per uur door zo'n onthardingszuil. Om een grote productie van onthard water te verkrijgen, werken er twaalf onthardingszuilen tegelijkertijd. Elke onthardingszuil werkt 98% van de tijd.

- 4p **9** Bereken hoeveel kg calciumcarbonaat in totaal per jaar in die twaalf onthardingszuilen ontstaat. Ga er bij de berekening van uit dat de daling van de hardheid uitsluitend wordt veroorzaakt door het ontstaan van calciumcarbonaat.

De temperatuur van het water in de gehele onthardingsinstallatie is $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Het water dat de onthardingszuilen verlaat, heeft een $\text{pH} = 8,90$. In de zuilen is de pH in de buurt van de doseerkoppen waardoor de natronloog wordt toegevoegd, hoger dan $8,90$. Het gevolg is dat bij de doseerkoppen vast magnesiumhydroxide wordt gevormd. Men kan zich indenken dat rondom de doseerkoppen zich een heterogeen evenwicht heeft ingesteld:



De evenwichtsconstante K_s voor dit heterogene evenwicht wordt oplosbaarheidsproduct genoemd. Bij de omstandigheden in de onthardingszuilen is de waarde van K_s gelijk aan $1,1 \cdot 10^{-12}$. De concentratie van de Mg^{2+} ionen in het water in de buurt van de doseerkoppen is $0,38 \text{ mmol L}^{-1}$.

- 3p **10** Bereken met behulp van bovenstaande gegevens de pH rondom de doseerkoppen. Gebruik onder andere een gegeven uit Binas-tabel 50A. Ga ervan uit dat bovengenoemd evenwicht zich heeft ingesteld.

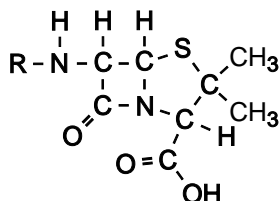
Nadat de onthardingsstroom en de bypass bij **(B)** zijn samengevoegd, is de pH van het water te hoog. Met geconcentreerd zoutzuur wordt de pH op een waarde van $7,70$ gebracht. Daarna wordt het als drinkwater naar de verbruikers getransporteerd.

Bij **(B)** wordt per uur 520 m^3 water uit de onthardingsstroom gemengd met 125 m^3 water uit de bypass. Wanneer wordt aangenomen dat de pH uitsluitend wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van OH^{-} , kan worden berekend hoe hoog de pH is van het mengsel dat bij **(B)** ontstaat.

- 4p **11** Bereken de pH van het mengsel dat bij **(B)** ontstaat.

Penicilline

Penicilline is de verzamelnaam van een groep stoffen die een bacteriedodend effect bezitten. De moleculen van de verschillende soorten penicilline worden gekenmerkt door de aanwezigheid van twee cyclische structuren, een ring van vier atomen en een ring van vijf atomen. Deze vierring en vijfring vormen samen de zogenoemde kern van het penicillinemolecuul. Hieronder is een penicillinemolecuul schematisch weergegeven.



De verschillende soorten penicilline onderscheiden zich van elkaar door de zijgroep. In bovenstaande structuurformule is die met de letter R aangegeven. Bovenstaande structuurformule is ook weergegeven op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort.

Penicilline wordt in de natuur gemaakt door een schimmel die behoort tot de klasse *Penicillium*. De kern van het penicillinemolecuul wordt gevormd uit twee aminozuureenheden. Bij de natuurlijke synthese van penicilline ontstaat eerst een peptidebinding tussen deze twee aminozuureenheden. Vervolgens worden de vierring en de vijfring gevormd.

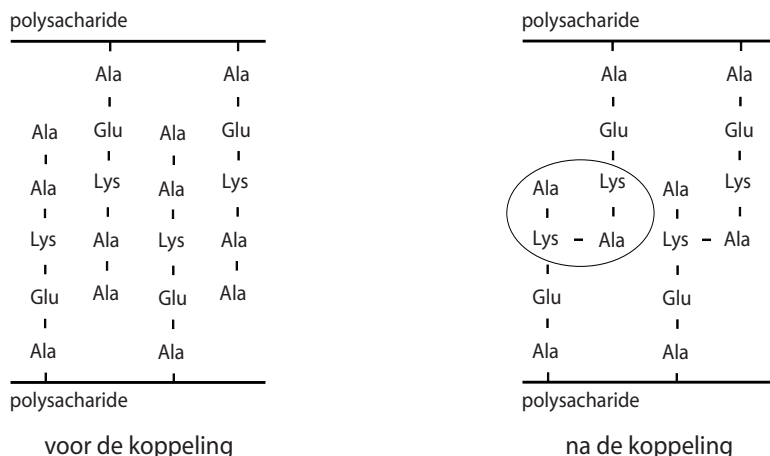
- 2p 12 Geef de 3-lettersymbolen van de twee aminozuren waaruit de kern van een penicillinemolecuul is gevormd.

In de kern van een molecuul penicilline komen meerdere asymmetrische koolstofatomen voor. In theorie zouden er dus van penicilline meerdere stereo-isomeren kunnen bestaan. In de natuur is echter sprake van slechts één van deze stereo-isomeren.

- 2p 13 Geef op de uitwerkbijlage in de structuurformule van penicilline met een sterretje (*) aan welke koolstofatomen asymmetrisch zijn.
- 2p 14 Geef een verklaring waarom in de natuur slechts één van de mogelijke stereo-isomeren van penicilline voorkomt.

De bacteriedodende werking van penicilline berust op het feit dat de vorming van de celwand van de bacterie wordt verhinderd.

De celwand van een bacterie bestaat onder andere uit een polysacharide. Aan dit polysacharide zijn peptideketens gebonden, gevormd uit een aantal aminozuren. Het eerste aminozuur dat aan het polysacharide is gebonden, is altijd alanine, waarbij steeds de aminogroep van alanine aan het polysacharide is gekoppeld. Bij het maken van de celwand worden twee naburige peptideketens aan elkaar gekoppeld. Die koppeling wordt gekatalyseerd door het enzym transpeptidase. Twee dergelijke koppelingen zijn hierna schematisch weergegeven.

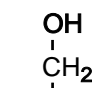


4p **15** Geef de structuurformule van het omcirkelde gedeelte. Uit deze structuurformule moet blijken hoe de vier aminozuurresten zijn gekoppeld. Maak gebruik van gegevens uit deze opgave en uit Binas.

Penicilline verhindert de hierboven beschreven koppeling van peptideketens doordat penicilline met het enzym transpeptidase reageert. Hierbij wordt het penicillinemolecuul aan het enzym gebonden. Deze reactie is niet omkeerbaar. De ontstane stof is niet als enzym werkzaam.

Transpeptidase is een polypeptide. In een molecuul transpeptidase komt onder andere een serine-eenheid voor. Bij de reactie tussen penicilline en transpeptidase reageert de zijketen van de serine-eenheid met de peptidebinding in de kern van een molecuul penicilline. Hierbij wordt die peptidebinding verbroken en ontstaat een ester.

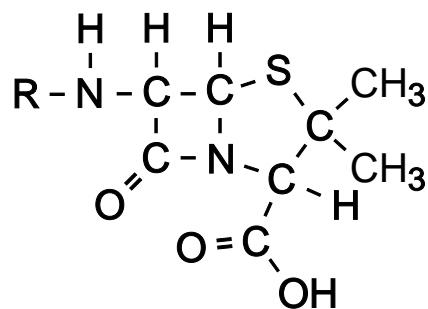
Op de uitwerkbijlage bij dit examen is de vergelijking van de reactie tussen penicilline en transpeptidase gedeeltelijk weergegeven. Het molecuul transpeptidase met daarin de zijketen van de serine-eenheid is daarbij als volgt schematisch weergegeven:



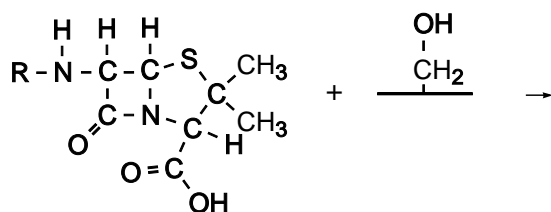
3p **16** Maak op de uitwerkbijlage de vergelijking van de reactie tussen penicilline en transpeptidase af. Noteer het reactieproduct van deze reactie in structuurformule, op vergelijkbare wijze als voor de pijl voor penicilline en transpeptidase is gedaan.

uitwerkbijlage

13



16



Zilver

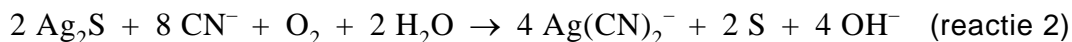
In de aardkorst komt het mineraal argentiet, Ag_2S , voor. Hieruit kan zilver worden gewonnen. Bij de winning van zilver uit argentiet wordt een oplossing van natriumcyanide (NaCN) gebruikt. In deze oplossing is het natriumcyanide geïoniseerd in Na^+ ionen en CN^- ionen. Het volgende evenwicht heeft zich ingesteld:



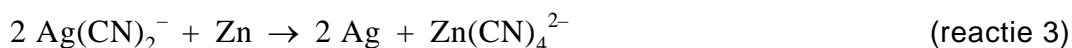
Waterstofcyanide (HCN), dat ook wel blauwzuur wordt genoemd, is giftig en heeft dus een lage MAC-waarde. De $[\text{HCN}]$ in de oplossing moet daarom klein zijn. Dat wordt bereikt door de pH van de natriumcyanide-oplossing op een bepaalde waarde te brengen met behulp van natronloog.

- 3p **17** Wanneer is de $[\text{HCN}]$ in de oplossing het kleinst: wanneer de pH op 11 wordt gebracht of wanneer de pH op 12 wordt gebracht? Geef aan de hand van evenwicht 1 een verklaring voor je antwoord.

Bij de winning van zilver wordt het gesteente dat argentiet bevat, fijngemalen en gemengd met de natriumcyanide-oplossing. Er ontstaat een suspensie. Door deze suspensie wordt lucht geleid. Hierbij treedt de volgende reactie op:



De suspensie wordt gefiltreerd. Het filtraat wordt met overmaat zinkpoeder geroerd. De volgende reactie treedt op:



Aangenomen mag worden dat zowel in het deeltje $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ als in het deeltje $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ cyanide-ionen voorkomen.

- 4p **18** Leg mede aan de hand van formules van deeltjes in de vergelijkingen van reactie 2 en reactie 3, uit of het om redoxreacties gaat of niet. Noteer je antwoord door in elk van onderstaande zinnen een keuze voor "wel" of "niet" te maken en de zinnen af te maken.
 Reactie 2 is wel/niet een redoxreactie want ...
 Reactie 3 is wel/niet een redoxreactie want ...

Het ontstane zilver wordt samen met de overmaat zinkpoeder door filtratie afgescheiden. Het residu is een mengsel van zilver en zink. Hieruit wordt het zilver verkregen door zoutzuur toe te voegen. Dan reageert zink wel en zilver niet. Bij deze reactie ontstaat onder andere waterstof.

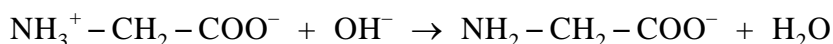
- 3p **19** Geef de vergelijking van de reactie die plaatsvindt wanneer zoutzuur aan het mengsel van zink en zilver wordt toegevoegd.

De formoltitratie

Wijn wordt gemaakt door gisting van druivensap. De micro-organismen die voor de gisting zorgen, hebben voor hun groei onder andere stikstof nodig. Stikstof komt in druivensap voor in de vorm van stikstofverbindingen zoals ammonium en aminozuren.

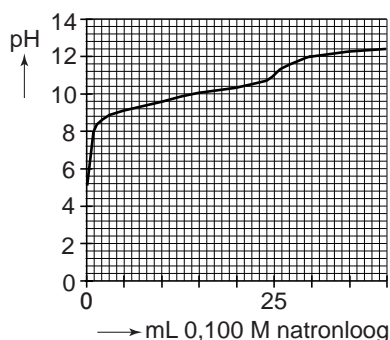
Wanneer het stikstofgehalte in druivensap te laag is, verloopt de gisting niet goed of te traag. Daarom is het voor een wijnboer van groot belang om op eenvoudige wijze een schatting te kunnen maken van dit gehalte. Hij zou daartoe het ammonium en de aminozuren in het druivensap kunnen titreren met natronloog.

Bij zuurbase-titraties wordt vaak een indicator gebruikt om het equivalentiepunt van de titratie te bepalen. Voor de titratie van druivensap met natronloog is echter geen geschikte indicator te vinden. Dit blijkt onder andere uit de titratiecurve van de titratie van een oplossing van glycine met natronloog. Glycine is het eenvoudigste aminozuur. In oplossing is het voornamelijk aanwezig in de vorm van $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$. Wanneer een glycine-oplossing met natronloog wordt getitreerd, treedt de volgende reactie op:



De titratiecurve van 25,0 mL van een 0,100 M glycine-oplossing met 0,100 M natronloog is hieronder weergegeven.

titratiecurve

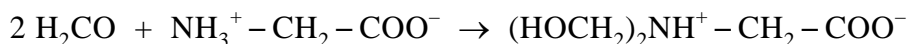


Een leerling die deze titratiecurve bestudeert, vindt dat de indicator alizarinegeel-R goed zou kunnen worden gebruikt om het equivalentiepunt te bepalen.

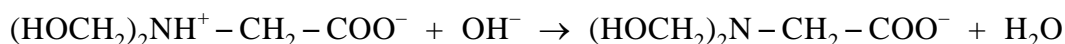
- 2p **20** Geef een argument, ontleend aan de titratiecurve, dat de leerling zou kunnen hebben gebruikt om zijn bewering te ondersteunen.
- 1p **21** Leg aan de hand van de titratiecurve uit waarom ook alizarinegeel-R niet kan worden gebruikt om het equivalentiepunt van de titratie van een 0,100 M glycine-oplossing met 0,100 M natronloog te bepalen.

Door gebruik te maken van formol kan men het equivalentiepunt van de titratie van een oplossing van een aminozuur met natronloog wel goed bepalen. Formol is een oplossing van voornamelijk methanal in water. De bepaling wordt de formoltitratie genoemd.

Wanneer men aan een glycine-oplossing formol toevoegt, treedt de volgende reactie op:



In de uitvoering van de formoltitratie wordt de pH van de te onderzoeken oplossing eerst op een waarde tussen 8,0 en 9,0 gebracht. Daarna wordt de formol toegevoegd. Tenslotte wordt de dan ontstane oplossing met natronloog getitreerd tot de pH van de oplossing weer dezelfde waarde heeft als vóór de toevoeging van de formol. Tijdens de formoltitratie van een glycine-oplossing treedt uitsluitend de volgende reactie op:



Andere aminozuren en ammonium reageren op dezelfde manier met methanal als glycine. De deeltjes die bij deze reacties ontstaan, reageren eveneens met OH^- in de molverhouding 1 : 1. Dat maakt het mogelijk om de formoltitratie voor de stikstofbepaling van druivensap te gebruiken.

In een Amerikaans internettijdschrift voor wijnboeren wordt het volgende voorschrift voor de formoltitratie gegeven.

voorschrift

- 1 Controleer de pH van de formol en breng die eventueel met behulp van natronloog op 8,0.
- 2 Breng met behulp van een pipet 10 mL van het druivensap over in een maatkolf van 25 mL. Vul de maatkolf met gedestilleerd water aan tot de maatstreep en schud goed.
- 3 Breng met behulp van een pipet 10 mL van het verdunde druivensap over in een erlenmeyer en breng met behulp van natronloog de pH op 8,0.
- 4 Voeg 2 mL formol toe.
- 5 Titreer de ontstane oplossing met 0,050 M natronloog tot de pH weer gelijk is aan 8,0.

naar: www.fst.vt.edu/extension/enology/downloads/FermNitro.pdf

Uit het aantal mL natronloog dat bij stap 5 nodig was, is het stikstofgehalte van het druivensap te berekenen. Dit gehalte wordt meestal uitgedrukt in het aantal mg N per liter. Hiervoor wordt in het internettijdschrift ook een formule verstrekt die er als volgt uitziet: stikstofgehalte (mg N L^{-1}) = $v \times F$.

Hierin is v het aantal mL 0,050 M natronloog dat nodig was bij de titratie en is F een omrekeningsfactor.

In stap 1 van de bepaling wordt de pH van de formol gecontroleerd. Dit is nodig omdat de pH van de formol tussen twee bepalingen geleidelijk verandert. Dat komt doordat de methanal in de formol reageert met zuurstof uit de lucht. Deze reactie is een redoxreactie.

- 3p **23** Geef van deze redoxreactie de vergelijkingen van de beide halfreacties en leid daarmee de totale reactievergelijking af.
- 1p **24** Leg aan de hand van de reactievergelijking uit of tengevolge van deze reactie de pH van de formol stijgt of daalt.

Wanneer de uitkomst van de bepaling te laag is, moet de wijnboer maatregelen nemen. In het internettijdschrift wordt onder andere aanbevolen om dan een stof aan het druivensap toe te voegen die wordt aangeduid met DAP. DAP is de afkorting voor "diammonium phosphate"; dit is Engels voor diammoniumfosfaat. Diammoniumfosfaat is niet de systematische naam van de stof die wordt toegevoegd.

- 2p **25** Geef de formule van de stof die wordt aangeduid met DAP.

Een wijnboer die niet de beschikking heeft over een pH-meter, kan de formoltitratie uitvoeren met behulp van fenolftaleïne als indicator.

- 3p **26** Geef een werkplan voor het uitvoeren van de formoltitratie aan druivensap met behulp van fenolftaleïne als indicator. Ga ervan uit dat het druivensap geen kleur heeft.