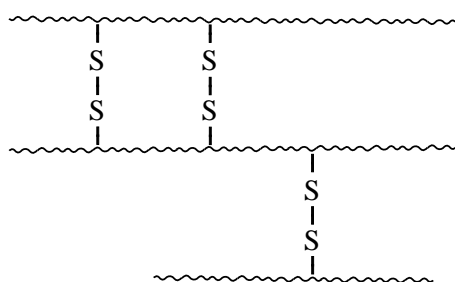


Haarverzorging

In haar is het eiwit keratine aanwezig. In een molecuul keratine komt het volgende fragment voor: $\sim \text{Ser} - \text{Pro} - \text{Cys} \sim$.

- 3p 1 Geef het fragment $\sim \text{Ser} - \text{Pro} - \text{Cys} \sim$ in een structuurformule weer.

In keratine zijn relatief veel cysteïne-eenheden aanwezig. Uit de SH groepen van de cysteïne-eenheden hebben zich zogenoemde zwavelbruggen gevormd. Deze zwavelbruggen geven de haren hun stevigheid. Hieronder is een gedeelte van een keratinemolecuul schematisch weergegeven:



Van een bepaalde keratinesoort is de gemiddelde molecuulmassa $1,74 \cdot 10^4$ u; het massapercentage cysteïne-eenheden is 23.

- 5p 2 Bereken het aantal zwavelbruggen dat in deze keratinesoort per molecuul keratine aanwezig is. Ga er bij de berekening van uit dat:
- alle cysteïne-eenheden zwavelbruggen hebben gevormd;
 - geen eindstandige cysteïne-eenheden voorkomen.

Wanneer mensen ouder worden, verandert de kleur van hun haar; meestal wordt het grijs. Er zijn vele haarkleurmiddelen om de grijze kleur te verbergen. Eén zo'n haarkleurmiddel, een lotion die vooral door mannen wordt gebruikt, bevat onder andere opgelost lood(II)acetaat. Deze lotion kleurt het haar donker. Op het flesje lotion staat dat 0,6 massaprocent lood(II)acetaat in de lotion aanwezig is. Om dit te controleren hebben leerlingen de hierna beschreven bepaling uitgevoerd.

Ze bepaalden eerst de dichtheid van de lotion: $0,994 \text{ g mL}^{-1}$.

Vervolgens pipetteerden ze 25,0 mL van de lotion in een erlenmeyer, voegden een indicator toe en titreerden met een 0,0500 M EDTA-oplossing. EDTA reageert met Pb^{2+} in de molverhouding 1 : 1. Het equivalentiepunt was bereikt nadat 7,85 mL EDTA-oplossing was toegevoegd.

Toen de leerlingen het massapercentage lood(II)acetaat in de lotion uitrekenden, kregen zij een andere uitkomst dan 0,6 massaprocent. Toch hebben ze de bepaling goed uitgevoerd. Onderzoek op internet leverde een belangrijk extra gegeven op. In een patent dat voor de lotion is aangevraagd, staat dat het massapercentage van 0,6 betrekking heeft op een hydraat van lood(II)acetaat. De leerlingen waren er in hun berekening van uitgegaan dat de lotion watervrij lood(II)acetaat, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, bevat.

Het hydraat van lood(II)acetaat kan worden weergegeven met de formule $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

- 3p **3** Bereken het massapercentage $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dat de leerlingen hebben berekend.
- 3p **4** Bereken de waarde van x in de formule $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Gebruik bij de berekening de uitkomst van de berekening zoals door de leerlingen uitgevoerd en het massapercentage van 0,6 dat op het etiket vermeld staat. Geef het antwoord als een geheel getal.

De leerlingen vroegen zich af hoe de lotion het haar donkerder kleurt. Een mogelijke verklaring is dat de $-\text{S}-\text{S}-$ bruggen in de keratinemoleculen worden verbroken en dat met Pb^{2+} ionen nieuwe bruggen worden gevormd. Die nieuwe bruggen, die worden weergegeven met $-\text{S}^- \bullet \bullet \text{Pb}^{2+} \bullet \bullet \text{S}^-$, veroorzaken de donkere kleur.

De vorming van de $-\text{S}^- \bullet \bullet \text{Pb}^{2+} \bullet \bullet \text{S}^-$ bruggen uit de $-\text{S}-\text{S}-$ bruggen is een redoxreactie.

- 2p **5** Leg uit of voor de vorming van de $-\text{S}^- \bullet \bullet \text{Pb}^{2+} \bullet \bullet \text{S}^-$ bruggen uit de $-\text{S}-\text{S}-$ bruggen een reductor dan wel een oxidator nodig is.

Om wat meer inzicht te krijgen in de vorming van $-\text{S}^- \bullet \bullet \text{Pb}^{2+} \bullet \bullet \text{S}^-$ bruggen, hebben de leerlingen een e-mail aan de fabrikant van de lotion gestuurd. Hieronder staat een fragment van het antwoord van de fabrikant.

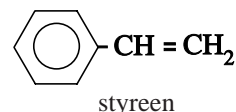
antwoord fabrikant

Het mechanisme voor de vorming van de bruggen is niet precies bekend. We denken dat door de hoofdhuid een stof wordt afgescheiden die vervolgens aanwezig is in de oliën en vetten op de hoofdhuid en op de haren. Deze stof reageert waarschijnlijk met de $-\text{S}-\text{S}-$ bruggen in aanwezigheid van Pb^{2+} ionen.

- 2p **6** Beschrijf een experiment dat kan worden uitgevoerd om de juistheid van het antwoord van de fabrikant na te gaan.

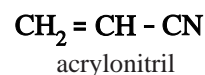
Styreen

Hiernaast is de structuurformule van styreen afgebeeld. Styreen is de grondstof voor een aantal kunststoffen. Eén van die kunststoffen is ABS (Acrylonitril-Butadieen-Styreen).



Eén van de grondstoffen voor de bereiding van ABS is een polymeer van 1,3-butadieen. Als 1,3-butadieen polymeriseert, zijn de koolstofatomen 1 en 4 betrokken bij de polymerisatie.

In een molecuul van dit polybutadieen is hierdoor per monomere eenheid nog een C = C binding in de hoofdketen aanwezig. Door de aanwezigheid van deze C = C bindingen kan polybutadieen met acrylonitril en styreen reageren. Er ontstaan dan zijtakken aan de polybutadieenmoleculen waarin moleculen acrylonitril en styreen zijn verwerkt.



Hiernaast is de structuurformule van acrylonitril afgebeeld.

- 2p **7** Geef van het hierboven beschreven polybutadieen een gedeelte uit het midden van een polymeermolecuul in structuurformule weer. Dit gedeelte dient te zijn opgebouwd uit twee monomeereenheden. Houd geen rekening met eventuele *cis-trans* isomerie.
- 2p **8** Geef de structuurformule van een fragment van een molecuul ABS. Dit fragment moet bestaan uit één polybutadieen-eenheid, één acrylonitril-eenheid en één styreen-eenheid. Geef hierbij de CN groep van acrylonitril als –CN weer.

In de industrie wordt styreen onder andere bereid uit ethylbenzeen. In een evenwichtsreactie ontstaat styreen en waterstof. De vorming van styreen is endotherm.

De omstandigheden in de reactor zijn zodanig dat alle stoffen in de gasfase verkeren. Om de jaaropbrengst aan styreen zo hoog mogelijk te maken, wordt de reactie bij hoge temperatuur uitgevoerd.

- 2p **9** Geef de reactievergelijking voor de vorming van styreen uit ethylbenzeen. Gebruik structuurformules voor de organische stoffen.
- 2p **10** Geef twee redenen waarom het voor de jaaropbrengst voordelig is om de reactie bij een hoge temperatuur uit te voeren. Licht je antwoord toe.

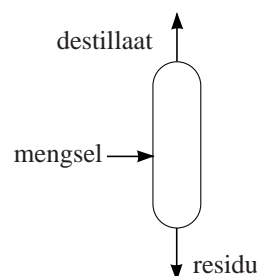
Het voor de bereiding van styreen benodigde ethylbenzeen wordt in een apart proces bereid. Daartoe laat men etheen reageren met benzeen. Er ontstaan echter ook bijproducten. Het ontstane ethylbenzeen kan namelijk met etheen doorreageren onder vorming van di-ethylbenzenen. En ook de di-ethylbenzenen kunnen met etheen reageren, waarbij tri-ethylbenzenen worden gevormd. Er zijn meerdere stoffen die als tri-ethylbenzeen kunnen worden aangeduid.

- 2p **11** Geef de structuurformules van alle tri-ethylbenzenen.

De ontstane di- en tri-ethylbenzenen worden in een aparte reactor met benzeen omgezet tot ethylbenzeen. In een fabriek voor de industriële bereiding van styreen worden beide processen (de bereiding en ontleding van ethylbenzeen) gecombineerd. In het totale proces worden drie reactoren gebruikt en drie destillatiekolommen. Hieronder volgt een beschrijving van het totale proces.

- In reactor 1 (R1) laat men etheen reageren met benzeen. Men gebruikt overmaat benzeen. Hier ontstaat een mengsel van ethylbenzeen, di- en tri-ethylbenzenen en niet-gereageerd benzeen. Alle etheen reageert.
- In destillatiekolom 1 (K1) wordt benzeen afgescheiden uit het mengsel dat erin komt.
- In destillatiekolom 2 (K2) wordt het ethylbenzeen uit het residu van K1 afgescheiden.
- In reactor 2 (R2) worden de di- en tri-ethylbenzenen met benzeen omgezet tot ethylbenzeen. Ook hier gebruikt men overmaat benzeen. Alle di- en tri-ethylbenzenen worden omgezet.
- In reactor 3 (R3) vindt de ontleding van ethylbenzeen plaats. Omdat dit een evenwichtsreactie is, verlaat een mengsel van ethylbenzeen, styreen en waterstof deze reactor.
- Het mengsel dat uit R3 komt, wordt eerst afgekoeld zodat ethylbenzeen en styreen vloeibaar worden. Het dan nog aanwezige gasvormige waterstof wordt via een ventiel (V) verwijderd en opgevangen.
- Het overblijvende mengsel van ethylbenzeen en styreen wordt in destillatiekolom 3 (K3) gescheiden.

Op de uitwerkbijlage bij dit examen, is een onvolledig blokschema voor het totale proces weergegeven. Alle reactoren en destillatiekolommen zijn hierin getekend. Een groot deel van de stofstromen ontbreekt. Bij de destillatiekolommen wordt aangegeven welke stof de kolom via de top verlaat en welke stoffen via de onderkant worden afgevoerd (zie de figuur hiernaast).



De cijfers in het blokschema verwijzen naar de volgende stoffen:

- | | | |
|----------------|---------------------|-------------|
| 1 benzeen | 4 di-ethylbenzenen | 7 waterstof |
| 2 etheen | 5 tri-ethylbenzenen | |
| 3 ethylbenzeen | 6 styreen | |

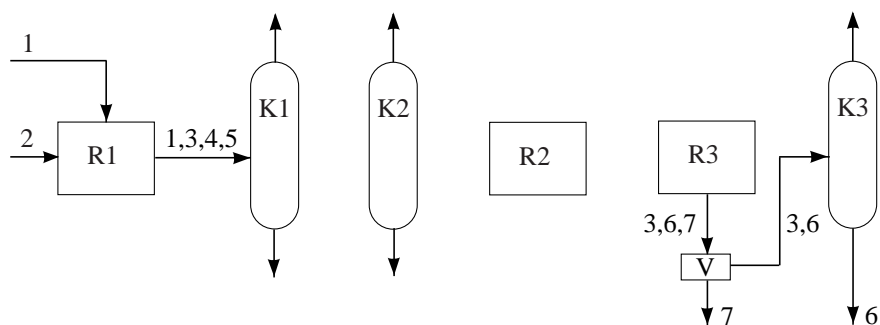
- 4p **12** Teken in het blokschema op de uitwerkbijlage de ontbrekende stofstromen.
- Zet bij deze stofstromen met cijfers welke stof(fen) daar bij hoort (horen).
 - Geef ook aan welke stoffen bij de diverse destillatiekolommen via de top en via de onderkant worden afgevoerd. De kookpunten van de diverse stoffen zijn als volgt:

benzeen	80 °C	di-ethylbenzenen	182 – 184 °C
etheen	– 104 °C	tri-ethylbenzenen	216 – 218 °C
ethylbenzeen	135 °C	styreen	145 °C

- Houd rekening met het feit dat men, waar mogelijk, stoffen recirculeert.

uitwerkbijlage

12



Acid Mine Drainage

Op veel plaatsen in de wereld sijpelt water uit verlaten mijnen. Dit water heeft vaak een extreem lage pH en bevat hoge concentraties van ionen van metalen, waaronder zware metalen. In de vakliteratuur wordt dit Acid Mine Drainage (AMD) genoemd. Een oorzaak van deze waterverontreiniging is de reactie van zuurstof en water met metaalverbindingen. Eén van die metaalverbindingen is pyriet, FeS_2 . In een wetenschappelijk artikel dat over AMD gaat, staat dat bij de reactie van pyriet met zuurstof en water Fe^{2+} en SO_4^{2-} ontstaan. FeS_2 treedt op als reductor.

- 4p **13** Geef voor de reactie van pyriet met zuurstof en water de vergelijkingen van beide halfreacties en leid daaruit de totale reactievergelijking af. In de vergelijkingen van beide halfreacties komen onder andere H_2O en H^+ voor.

Onder de heersende omstandigheden kan Fe^{2+} worden omgezet tot Fe^{3+} , maar zolang het mijnwater nog in contact is met pyriet gebeurt dit niet.

- 2p **14** Geef hiervoor een mogelijke verklaring.

Het water dat uit de mijnen sijpelt is buitengewoon zuur. In veel gevallen worden zelfs negatieve pH's gemeten. Dan is er veel SO_4^{2-} omgezet tot HSO_4^- .

- 4p **15** Bereken hoeveel procent van het SO_4^{2-} is omgezet tot HSO_4^- in een oplossing met $\text{pH} = -0,70$ (298 K).

Wanneer het water uit zulke mijnen in rivieren terechtkomt, wordt het rivierwater sterk verontreinigd. Er kan vissterfte optreden, dieren die dat water drinken, kunnen doodgaan en er kan schade optreden aan planten. Het is dus zaak dit zure mijnwater voor het in de rivier terechtkomt, te zuiveren. Daar bestaan verschillende manieren voor. Eén manier is het inzetten van zogenoemde sulfaatreducerende bacteriën. Die zijn in staat om organisch materiaal om te zetten met behulp van sulfaat (SO_4^{2-}). Bij deze omzetting ontstaan waterstofsulfide (H_2S), en waterstofcarbonaat (HCO_3^-). Het blijkt dat hierdoor de pH van het water langzaam stijgt en dat de concentraties van ionen van (zware) metalen in het water langzaam dalen.

- 3p **16** Geef de reactievergelijking voor zo'n bacteriële omzetting van organisch materiaal met behulp van SO_4^{2-} . Gebruik glucose als organisch materiaal.

- 2p **17** Leg met behulp van Binas-tabel 49 uit dat de pH van het water bij dit proces stijgt.

De concentraties van de ionen van (zware) metalen in het water dalen doordat slecht oplosbare verbindingen worden gevormd. Dit kunnen sulfiden zijn, maar ook hydroxiden. Dit is na te gaan door aan het slib waarin deze slecht oplosbare verbindingen zich bevinden een oplossing van een sterk zuur toe te voegen.

Wanneer ijzer(II)sulfide of zinksulfide aanwezig zijn, zal een (stinkend) gas ontstaan: waterstofsulfide. Maar wanneer gasontwikkeling wordt waargenomen bij toevoeging van een oplossing van een sterk zuur, kan het toch zijn dat, behalve ijzer(II)sulfide en/of zinksulfide, ook hydroxiden in het slib aanwezig zijn.

- 3p **18** Beschrijf welke bepalingen je kunt doen om na te gaan of in het slib behalve ijzer(II)sulfide en/of zinksulfide, ook hydroxiden aanwezig zijn. Geef daarbij aan waarop je conclusie wordt gebaseerd.

Een andere manier om AMD te bestrijden is met behulp van chemicaliën. De stoffen die men daarvoor kiest, moeten chemisch gezien aan een aantal voorwaarden voldoen. Bovendien moeten de kosten voor de zuivering zo laag mogelijk worden gehouden. Deze kosten worden bepaald door de chemicaliën, maar ook door het vervoer ervan naar veelal afgelegen gebieden. Dat vervoer vindt vaak plaats met behulp van vrachtwagens.

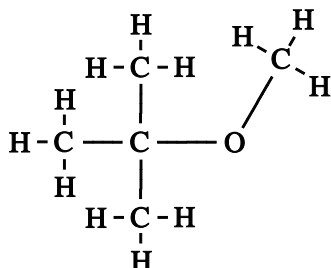
Twee stoffen die in aanmerking komen voor zuivering van door AMD vervuild mijnwater, zijn calciumoxide en natriumhydroxide.

- 2p **19** Geef twee redenen, ontleend aan de chemie, waarom calciumoxide en natriumhydroxide beide geschikt zijn om door AMD vervuild mijnwater te zuiveren.

- 3p **20** Welk van beide stoffen heeft de voorkeur, gezien de kosten van het vervoer? Of maakt het (vrijwel) niet uit? Geef een verklaring voor je antwoord. Het maximaal laadvermogen van een vrachtwagen wordt uitgedrukt in kg.

MTBE in grond- en oppervlaktewater

In benzine komt een stof voor die wordt aangeduid met de afkorting MTBE. MTBE zorgt voor een goede verbranding van de benzine in automotoren en vermindert de vorming van koolstofmonoxide. De structuurformule kan als volgt worden weergegeven:



Deze structuurformule is ook weergegeven op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort.

De afkorting MTBE staat voor Methyl Tertiaire Butyl Ether. Uit de structuurformule is af te leiden hoe deze naam tot stand is gekomen.

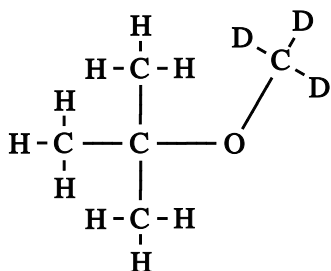
- 3p **21** Omcirkel voor elk van de vier onderdelen in de naam het desbetreffende structurelement in de structuurformule op de uitwerkbijlage. Geef per onderdeel aan op welk deel van de naam van MTBE het omcirkelde deel betrekking heeft.

Door verkeersongelukken, lekkende opslagtanks en lekkende leidingen kan benzine in de grond terechtkomen. Omdat de oplosbaarheid van MTBE in water redelijk groot is, kan de stof zich verspreiden over het grondwater en het oppervlaktewater. Dat MTBE oplosbaar is in water moet worden toegeschreven aan de vorming van waterstofbruggen tussen MTBE moleculen en watermoleculen.

- 2p **22** Geef op de uitwerkbijlage weer hoe twee watermoleculen aan een MTBE-molecuul zijn gebonden door middel van waterstofbruggen. Teken daarbij:
- de watermoleculen in structuurformule;
 - de waterstofbruggen met stippellijntjes (- - -).

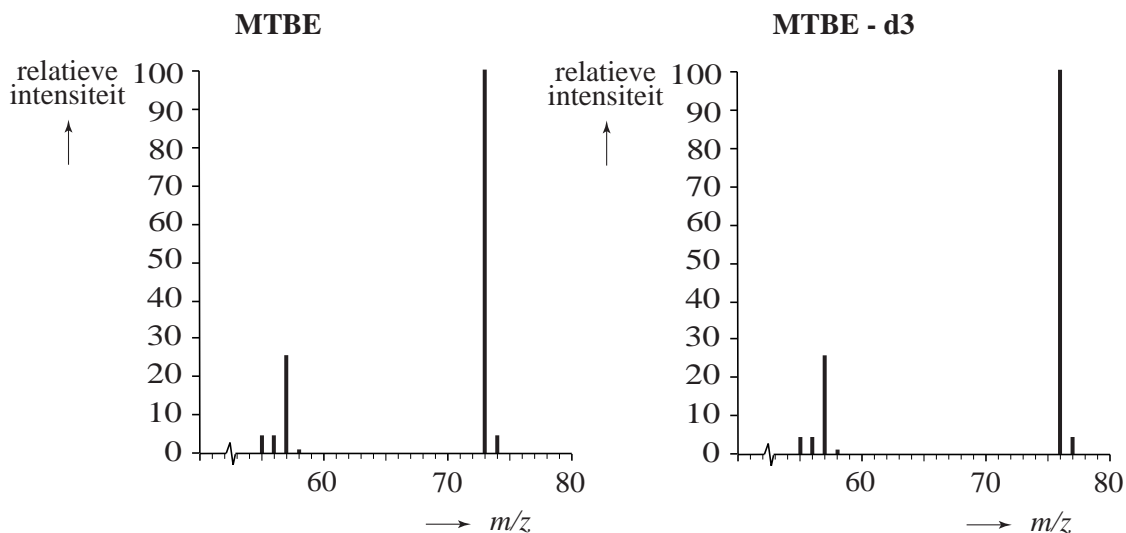
MTBE is een schadelijke stof. In grond- en oppervlaktewater mag dus niet te veel MTBE voorkomen. Het gehalte aan MTBE wordt daarom regelmatig gemeten. Eén van de meetmethoden voor de bepaling van het MTBE-gehalte maakt gebruik van gaschromatografie, gevolgd door massaspectrometrie. Tijdens zo'n bepaling wordt MTBE-d3 gebruikt. In een molecuul MTBE-d3 zijn drie van de twaalf waterstofatomen atomen H-2, zogenoemde deuteriumatomen. Deze atoomsoort (isotoop) wordt meestal weergegeven met het symbool D.

De structuurformule van MTBE-d3 kan als volgt worden weergegeven:



Hieronder staan de massaspectra van MTBE en van MTBE-d3 gedeeltelijk afgebeeld.

massaspectra



Bij een MTBE-bepaling zijn de pieken met m/z waarden 73 (in het MTBE-spectrum) en 76 (in het MTBE-d3 spectrum) van belang. Door gegevens uit beide spectra te combineren, kan worden nagegaan welk fragmentation van MTBE de piek met m/z waarde 73 veroorzaakt.

- 2p **23** Leg aan de hand van de massaspectra uit welk fragmentation de piek met m/z waarde 73 in het MTBE-spectrum veroorzaakt. Geef ook de structuurformule van dit fragmentation.

Bij een MTBE-bepaling met behulp van MTBE-d3 wordt vooraf een ijkoplossing gemaakt waarin MTBE en MTBE-d3 aanwezig zijn in de molverhouding 1,00 : 1,00. Uit 100,0 mL van deze ijkoplossing worden de opgeloste koolstofverbindingen geïsoleerd en in een gaschromatograaf gescheiden. MTBE en MTBE-d3 hebben dezelfde retentietijd en komen als één fractie uit de gaschromatograaf. In het massaspectrum van deze fractie komt dus een piek voor met m/z waarde 73, van MTBE, en een piek met m/z waarde 76, van MTBE-d3. De piekhoogtes in het massaspectrum verhouden zich als volgt:

$$\frac{\text{intensiteit van de piek met } m/z=73}{\text{intensiteit van de piek met } m/z=76} = \frac{1000}{992}$$

Bij een benzinstation dat vermoedelijk de grond heeft vervuild, wordt een monster van het grondwater genomen om het gehalte aan MTBE te bepalen. Aan 100,0 mL van dit monster wordt 10 μL toegevoegd van een oplossing van MTBE-d3 die 1,00 mg MTBE-d3 per liter bevat. Van de ontstane oplossing worden de vluchtige oplosbare stoffen geïsoleerd en in de gaschromatograaf gescheiden op exact dezelfde manier als met de ijkoplossing is gebeurd. De meting met de massaspectrometer levert een massaspectrum op met pieken die zich als volgt verhouden:

$$\frac{\text{intensiteit van de piek met } m/z=73}{\text{intensiteit van de piek met } m/z=76} = \frac{1000}{35,0}$$

- 5p **24** Bereken het gehalte aan MTBE in het grondwater bij het benzinstation in g L^{-1} .

Het laboratorium dat de MTBE-bepalingen uitvoert, krijgt telkens opdracht een serie van 50 grondwatermonsters te onderzoeken. Om er zeker van te zijn dat de bepalingen eerlijk en betrouwbaar worden uitgevoerd, heeft de opdrachtgever 5 controlemonsters gemaakt en in die serie van 50 monsters opgenomen. Er worden dus 45 echte grondwatermonsters geanalyseerd. Op het laboratorium weten ze niet wat de echte grondwatermonsters zijn en wat de controlemonsters zijn. Een controlemonster kan op verschillende manieren worden aangeboden:

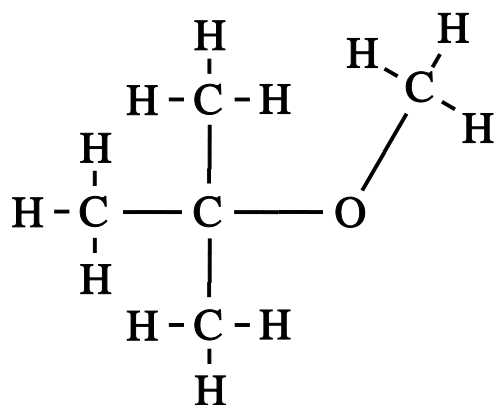
- 1 een grondwatermonster wordt twee keer aangeboden; de uitkomsten voor die twee monsters moeten binnen de nauwkeurigheid van de metingen hetzelfde zijn;
- 2 er wordt een monster drinkwater aangeboden; het gehalte MTBE hierin moet dus zeer laag zijn;
- 3 er wordt een monster met een bekend gehalte aan MTBE aangeboden; de uitkomst van de bepaling voor dit monster moet dus binnen de nauwkeurigheid van de metingen dat gehalte opleveren.

De opdrachtgever kan nog op andere manieren controlemonsters maken.

- 2p **25** Beschrijf nog een manier waarop de opdrachtgever een controlemonster kan hebben gemaakt. De door jou genoemde manier mag niet neerkomen op één van de hierboven genoemde methoden. Geef aan wat je verwacht voor de uitkomst van de MTBE-bepaling.

uitwerkbijlage

21



22

