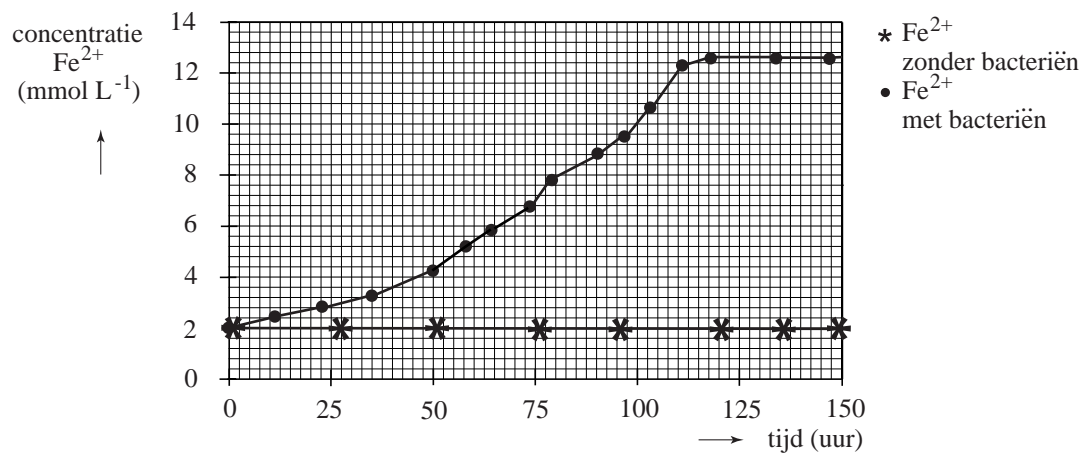
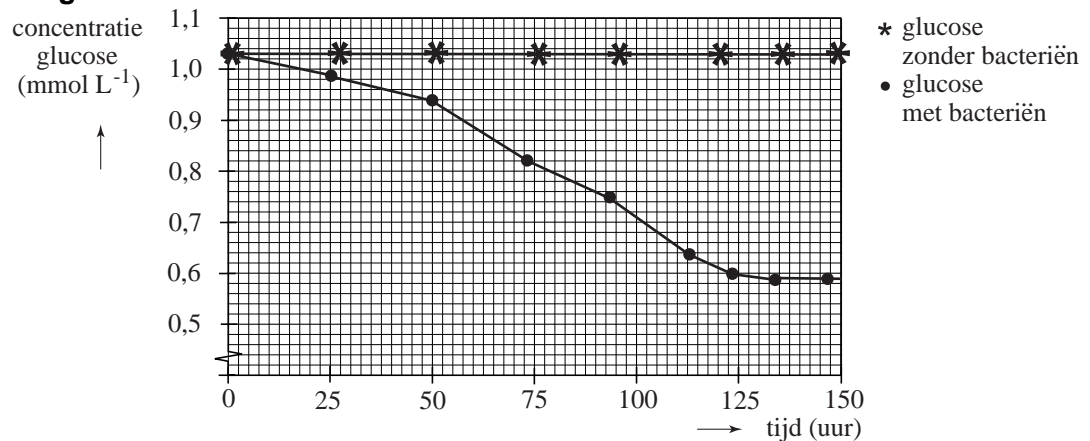


## Biobrandstofcel

De bacterie *Rhodospirillum rubrum* leeft in anaëroob milieu (zuurstofloze omstandigheden). Voor zijn energievoorziening zet deze bacterie glucose om tot onder andere koolstofdioxide. Bij de omzetting van glucose tot koolstofdioxide is glucose reductor. Als oxidator in het anaëroobe milieu treedt  $\text{Fe}^{3+}$  op, dat wordt omgezet tot  $\text{Fe}^{2+}$ . De reactie, en de functie van de bacteriën daarbij, is onderzocht. Daartoe werden proeven uitgevoerd waarbij glucose-oplossingen en oplossingen met  $\text{Fe}^{3+}$  werden samengevoegd zowel in aanwezigheid van de bacteriën als zonder bacteriën. Zonder bacteriën treedt geen reactie op. De onderzoeksresultaten van een proef met bacteriën en een proef zonder bacteriën zijn verzameld in de onderstaande twee diagrammen.

### Diagrammen



Uit de diagrammen kan worden afgeleid dat per molecuul glucose bij de halfreactie voor de omzetting van glucose tot koolstofdioxide, 24 elektronen vrijkomen.

- 2p 1 Leg dit uit met behulp van gegevens uit de diagrammen. Ga ervan uit dat de afname van de hoeveelheid glucose alleen wordt veroorzaakt door de reactie met  $\text{Fe}^{3+}$  en dat de toename van de hoeveelheid  $\text{Fe}^{2+}$  alleen wordt veroorzaakt door de reactie met glucose.

Men heeft onderzocht of de omzetting van glucose door *Rhodoferax ferrireducens* kan worden gebruikt in een elektrochemische cel om stroom op te wekken.

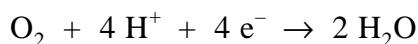
De elektrochemische cel bestaat uit twee halfcellen.

De ene halfcel van de elektrochemische cel bestaat uit een poreuze elektrode van grafiet die is geplaatst in een gebufferde glucose-oplossing. Op en rond de elektrode bevinden zich de bacteriën. Om te voorkomen dat zuurstof in de oplossing terecht komt, wordt stikstofgas doorgeleid. De pH van de oplossing moet 6,90 zijn. Daarom is aan het stikstofgas wat koolstofdioxide toegevoegd en aan de glucose-oplossing wat  $\text{NaHCO}_3$ . De hoeveelheid koolstofdioxide die aan het stikstofgas wordt toegevoegd is zodanig dat in de oplossing de concentratie koolzuur voortdurend gelijk is aan  $0,011 \text{ mol L}^{-1}$ .

- 4p 2 Bereken hoeveel gram  $\text{NaHCO}_3$  per liter moet worden opgelost om te bereiken dat de pH van de gebufferde glucose-oplossing gelijk is aan 6,90 (298 K).

De elektronen die bij de omzetting van glucose vrijkomen, worden overgedragen aan de elektrode.

In de andere halfcel bevindt zich de oxidator. Dat is in de elektrochemische cel niet  $\text{Fe}^{3+}$ , maar zuurstof. Deze halfcel bestaat uit een elektrode, eveneens van grafiet, die is geplaatst in een bufferoplossing (ook pH = 6,90), waar lucht doorheen wordt geleid. Als de twee elektroden worden verbonden, gaat een elektrische stroom lopen. De zuurstof uit de lucht wordt daarbij omgezet volgens:



De ontstane elektrochemische cel wordt een biobrandstofcel genoemd.

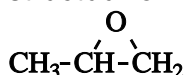
- 3p 3 Geef de vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van glucose tot koolstofdioxide. Behalve de formules van de genoemde stoffen komen in de vergelijking nog  $\text{e}^-$ ,  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2\text{O}$  voor.
- 2p 4 Leid de vergelijking af van de totale reactie waarop de stroomlevering door de biobrandstofcel berust.
- 4p 5 Maak een schets van zo'n biobrandstofcel. Benoem de onderdelen van de cel en vermeld op de juiste plaats alle stoffen en oplossingen die worden gebruikt, evenals de bacteriën. Geef in je tekening ook aan wat tijdens de stroomlevering de positieve en de negatieve elektrode is.

De cel heeft gedurende een proefperiode van 600 uur een stroom geleverd van  $0,20 \cdot 10^{-3} \text{ A}$  (A is ampère;  $1 \text{ ampère} = 1 \text{ C s}^{-1}$ ). Van de omgezette glucose werd 83% gebruikt voor de stroomlevering.

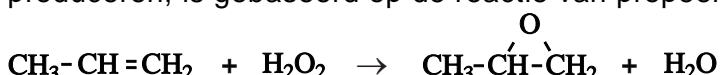
- 5p 6 Bereken hoeveel g glucose gedurende de 600 uur van de stroomlevering werd omgezet. Maak bij je berekening onder andere gebruik van het gegeven dat de lading van één mol elektronen gelijk is aan  $9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$ .

## Epoxypropan

1,2-Epoxypropan is een belangrijke grondstof voor verschillende soorten polymeren. Het is een cyclische koolstofverbinding met de volgende structuurformule:



Een recent ontwikkelde methode om op industriële schaal 1,2-epoxypropan te produceren, is gebaseerd op de reactie van propen met waterstofperoxide:



De reactiewarmte van deze reactie bedraagt  $-2,09 \cdot 10^5$  J per mol 1,2-epoxypropan (298 K,  $p = p_0$ ).

- 4p 7 Bereken onder andere met behulp van gegevens uit Binas-tabel 57 de vormingswarmte van 1,2-epoxypropan in J per mol. Neem aan dat het gevormde water vloeibaar is.

Bij deze methode reageren propen en waterstofperoxide in aanwezigheid van een vaste katalysator. Als oplosmiddel dient methanol. De katalysator lost niet op in methanol en blijft in de reactor achter.

Methanol doet niet alleen dienst als oplosmiddel; de stof heeft in het proces ook nog een andere functie. Om een volledige omzetting van propen te bereiken, moet waterstofperoxide in overmaat worden gebruikt. Deze zeer reactieve stof levert bij verdere bewerking van reactiemengsels veelal problemen op. Om deze problemen te vermijden, moet de overmaat waterstofperoxide volledig worden omgezet. Dat kan door de aanwezigheid van methanol. Tijdens het proces zet het niet-verbruikte waterstofperoxide een deel van de methanol om tot een stof X. Deze stof X reageert vervolgens met overgebleven methanol. Bij deze reactie ontstaat uiteindelijk onder andere methylmethanoaat.

Op de uitwerkbijlage bij deze opgave is de vergelijking van de laatste reactie onvolledig weergegeven. Deze laatste reactie is een reactie tussen twee stoffen.

- 2p 8 Maak de reactievergelijking op de uitwerkbijlage af. Zet daarin boven 'stof X' de structuurformule van stof X.
- 2p 9 Leg uit dat methanol kan worden omgezet tot stof X. Vermeld in je uitleg ook tot welke soort stoffen waterstofperoxide bij deze omzetting moet worden gerekend.

Na de reactie van propen met waterstofperoxide volgt een serie destillaties. In de eerste destillatieruimte wordt 1,2-epoxypropan uit het reactiemengsel afgescheiden.

In de tweede destillatieruimte wordt het bijproduct water afgescheiden. Tegelijkertijd vinden hierin de reacties plaats waarbij het niet-verbruikte waterstofperoxide wordt omgezet en methylmethanoaat wordt gevormd.

Tenslotte worden in de derde destillatieruimte methanol en methylmethanoaat gescheiden. Methanol wordt hergebruikt in het proces.

Doordat een gedeelte van het oplosmiddel methanol wordt omgezet tot methylmethanoaat moet bij dit continue proces dus ook voortdurend methanol worden toegevoerd.

Het hiervoor beschreven continue proces voor de bereiding van 1,2-epoxypropana kan in een blokschema worden weergegeven. Op de uitwerkbijlage bij deze opgave is het gedeelte van dit continue proces weergegeven tot en met de afscheiding van het 1,2-epoxypropana.

- 4p **10** Maak het blokschema op de uitwerkbijlage compleet door het plaatsen van nog twee blokken voor destillatieruimte 2 en destillatieruimte 3 en lijnen met pijlen voor de daarbij behorende stofstromen.
- Zet bij de pijlen die de blokken verlaten de naam van de desbetreffende stof.
  - Zet bij de stofstroom van de reactor naar destillatie 1 en bij de stofstromen tussen de destillatieblokken geen namen van stoffen.
  - Ga ervan uit dat in het proces behalve 1,2-epoxypropana geen andere stoffen dan water en methylmethanoaat worden gevormd.

In een bepaalde uitvoering van dit continue proces reageert 90 procent van het waterstofperoxide met propeen dat hierbij volledig wordt omgezet. De overmaat waterstofperoxide wordt door de reactie met methanol volledig omgezet. Per mol methylmethanoaat die hierbij ontstaat, reageren twee mol waterstofperoxide en twee mol methanol.

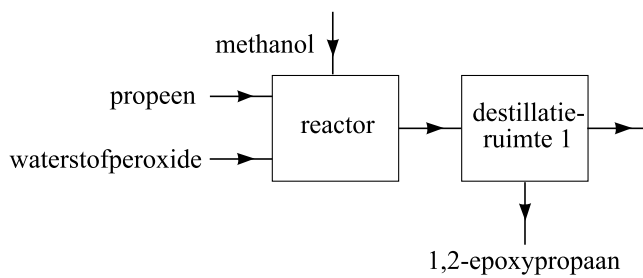
- 3p **11** Bereken hoeveel ton methanol wordt verbruikt bij de productie van  $5,0 \cdot 10^3$  ton 1,2-epoxypropana volgens bovenstaand proces. Een ton is  $10^3$  kg.

uitwerkbijlage

8



10



## Nenatal®

Ruim 6% van de baby's wordt te vroeg geboren. Deze zuigelingen hebben een grote behoefte aan voeding met de juiste vetten. Nutricia, een bekende fabrikant van babyvoeding, heeft hiervoor een speciaal product ontwikkeld en onder de naam Nenatal® op de markt gebracht. De fabrikant heeft veel informatie verstrekt over deze nieuwe babyvoeding. Een deel van deze informatie is afgedrukt in de bijlage die bij dit examen hoort. Lees deze informatie en beantwoord daarna onderstaande vragen.

De vetzuren die in Nenatal® zijn verwerkt, staan vermeld in tabel 1 op pagina 3 van de bijlage die bij dit examen hoort.

In Nenatal® komen zowel enkelvoudig onverzadigde vetzuren als meervoudig onverzadigde vetzuren voor. Een voorbeeld van een meervoudig onverzadigd vetzuur is arachidonzuur. Onder voedingsdeskundigen is het gebruikelijk om vetzuren met een bepaalde code aan te geven. In tabel 1 zijn deze codes ook opgenomen. De code van een vetzuur is gebaseerd op de structuurformule van dat vetzuur. Met behulp van gegevens uit Binas-tabel 67B is af te leiden wat de betekenis is van die codes. Niet alle informatie over de structuurformule van arachidonzuur is echter in de code opgenomen.

- 2p **12** Geef de betekenis van de code van arachidonzuur.
- 2p **13** Noem een aspect uit de structuurformule van arachidonzuur dat niet in de code is opgenomen en geef een mogelijke verklaring voor het feit dat die informatie niet in de code is opgenomen. Betrek in je verklaring ook andere meervoudig onverzadigde vetzuren.

In het tekstfragment is op sommige plaatsen sprake van onnauwkeurig chemisch taalgebruik. Een voorbeeld daarvan is te vinden in de beschrijving van de vorming van de calciumzepen (regels 9 en 10). In het darmkanaal, waar de vorming van calciumzepen plaatsvindt, is de pH ongeveer 8,0. Zuren zoals palmitinezuur hebben een  $pK_z$  van 5,0 - 6,0. Bij een pH van ongeveer 8 komen deze zuren vrijwel volledig voor in de vorm van de geconjugeerde base.

- 3p **14** Laat aan de hand van een berekening zien dat een zuur met een  $pK_z = 5,5$  bij een  $pH = 8,0$  vrijwel volledig voorkomt in de vorm van de geconjugeerde base van dat zuur. Gebruik voor het zuur de notatie  $HZ$  en voor de geconjugeerde base  $Z^-$ .

Met 'onoplosbare calciumzepen' in regel 10 wordt calciumpalmitaat bedoeld.

- 3p **15** Geef de vergelijking van de reactie die optreedt bij het ontstaan van calciumpalmitaat in het darmkanaal. Noteer hierin de koolwaterstofrest van het palmitaat als  $C_xH_y$  met daarin de juiste getallen voor  $x$  en  $y$ .
- 2p **16** Geef de naam van nog een onoplosbare calciumzeep die kan worden gevormd in het darmkanaal van een baby die met Nenatal® is gevoed.

Een ander voorbeeld van onnauwkeurig chemisch taalgebruik is te vinden in de titel van kolom 3 ('g vetzuur per 100 g vet') in tabel 1. De som van de massa's van de vetzuren in die kolom is namelijk 100,0 g en er kan nooit 100 g vetzuur in 100 g vet zitten. Er zou dus iets anders moeten staan, bijvoorbeeld: 'g vetzuur per ... g vet'.

- 5p **17** Bereken welk getal op de plaats van de puntjes in 'g vetzuur per ... g vet' moet komen te staan. Ga ervan uit dat:
- de gemiddelde molecuulformule van de vetzuren in de 100 g vetzuren  $C_{16,1}H_{30,8}O_{2,00}$  is;
  - de gemiddelde massa van een mol van die vetzuren 256,4 g is;
  - er alleen triglyceriden in het vet zitten.

De reactie die is beschreven in de regels 37 en 38 vindt plaats in een andere reactor (reactor 1) dan de reactie die is beschreven in regel 39 (reactor 2). De reactie die is beschreven in de regels 40 t/m 42 vindt plaats in een derde reactor (reactor 3) met reactieproducten uit reactor 1 en reactor 2.

Behalve de reacties die in de regels 37 t/m 42 zijn beschreven, worden in het om-esteringsproces ook enkele scheidingen uitgevoerd.

- 3p **18** Welke stof(fen) moet(en) worden verwijderd uit de volgende reactiemengsels:
- het reactiemengsel dat is ontstaan in reactor 1 (zie regels 37 en 38);
  - het reactiemengsel dat is ontstaan in reactor 2 (zie regel 39)?
- Geef ook aan waarom het ongewenst is dat deze stoffen in reactor 3 terechtkomen.
- Noteer je antwoord als volgt:
- Uit het mengsel dat in reactor 1 is ontstaan, moet(en) ... worden verwijderd, omdat ...
- Uit het mengsel dat in reactor 2 is ontstaan, moet(en) ... worden verwijderd, omdat ...

## Nenatal<sup>®</sup>

### Beta-palmitaat

#### *Palmitinezuur*

Palmitinezuur is het meest voorkomende vetzuur in moedermelk (circa 20 - 25% van het melkvet). Het palmitinezuur in moedermelk komt voornamelijk gebonden aan de  $\beta$ -positie<sup>1</sup> van het glycerolmolecuul voor (60 – 70% van het totaal aan  
5 palmitinezuur). In de huidige voedingen voor te vroeg geboren baby's is palmitinezuur echter voornamelijk gebonden aan de  $\alpha$ -positie<sup>1</sup>.

#### *Effecten van $\alpha$ - en $\beta$ -palmitaat*

Gebonden aan de  $\alpha$ -positie kan palmitinezuur worden afgesplitst van het glycerolmolecuul door pancreaslipase. Het vrije palmitinezuur vormt gemakkelijk  
10 met calcium onoplosbare calciumzepen. Deze calciumzepen worden niet geabsorbeerd, maar verlaten onveranderd het lichaam via de ontlasting. Hierdoor gaan vetzuren en calcium verloren. Het verlies aan vetzuren (met name palmitinezuur) is nadelig voor het vetzuurmetabolisme en het verlies aan calcium is nadelig voor de btopbouw. Daarnaast hebben de onoplosbare  
15 calciumzepen de negatieve bijwerking dat zij voor een hardere ontlasting zorgen. Het aan de  $\beta$ -positie gebonden palmitinezuur kan niet door pancreaslipase worden afgesplitst. Een glycerolmolecuul met een aan de  $\beta$ -positie gebonden palmitinezuur kan geheel worden opgenomen uit het darmkanaal. In de ontlasting gaan minder vetzuren en calcium verloren en wordt  
20 geen nadelige invloed op de ontlastingsconsistentie uitgeoefend.

#### *Calciumzepen*

De vorming van onoplosbare calciumzepen vindt plaats met de verzadigde vetzuren met lange keten ( $C \geq 16$ ). Aangezien palmitinezuur binnen deze groep in de grootste hoeveelheid voorkomt, maakt palmitinezuur het belangrijkste deel  
25 uit van de gevormde calciumzepen. Vetzuren aan de  $\alpha$ -positie met kortere ketens of onverzadigde vetzuren met langere ketens worden na afsplitsing beter geabsorbeerd dan palmitinezuur. Met deze vetzuren worden geen calciumzepen gevormd.

#### *$\beta$ -palmitaatbron*

30 Het hoge gehalte aan  $\beta$ -palmitaat in Nenatal wordt verkregen door het gebruik van de gepatenteerde grondstof BETAPOL<sup>®</sup>. BETAPOL<sup>®</sup> wordt verkregen door om-estering van een tri-palmitinezuurrijke palmoliefractie met een mengsel van zonnebloemolie, canola-olie en cocosolie. Bij deze om-estering wordt gebruik gemaakt van het enzym  $\alpha$ -lipase, dat wordt  
35 verkregen met behulp van moderne biotechnieken.

noot 1 Met de  $\beta$ -positie van een glycerolmolecuul bedoelt men het middelste koolstofatoom (C atoom 2); de  $\alpha$ -posities van een glycerolmolecuul zijn de buitenste koolstofatomen (C atomen 1 en 3).



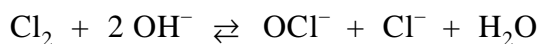
- Het om-esteringsproces verloopt als volgt:
- $\alpha$ -lipase (1,3-lipase) hydrolyseert palmitinezuur van de 1- en 3-posities van glyceryltripalmitaat;
  - andere oliën worden totaal gehydrolyseerd tot vrije vetzuren en glycerol;
  - 40 – vrije vetzuren worden gemengd met  $\beta$ -palmitaat;  $\alpha$ -lipase verestert onder speciaal hiervoor gekozen omstandigheden vrije vetzuren aan de 1- en 3-positie van het  $\beta$ -palmitaat.

<b>Tabel 1: Vetzuursamenstelling van vloeibaar Nenatal<sup>®</sup></b>		
<b>Code</b>	<b>Vetzuren</b>	<b>g vetzuur per 100 g vet</b>
<i>Middel keten vetzuren:</i>		
C 6:0	capronzuur	0,2
C 8:0	caprylzuur	1,3
C 10:0	caprinezuur	1,0
C 12:0	laurinezuur	11,5
<i>Lange keten vetzuren:</i>		
C 14:0	myristinezuur	4,2
C 16:0	palmitinezuur	21,5
C 16:1 $\omega$ -7	palmitoleïnezuur	0,1
C 18:0	stearinezuur	4,1
C 18:1 $\omega$ -9	oliezuur	39,6
C 18:2 $\omega$ -6	linolzuur	12,5
C 18:3 $\omega$ -3	$\alpha$ -linoleenzuur	1,3
C 18:3 $\omega$ -6	$\gamma$ -linoleenzuur	0,02
C 20:3 $\omega$ -6	dihomo- $\gamma$ -linoleenzuur	0,02
C 20:4 $\omega$ -6	arachidonzuur	0,6
C 22:6 $\omega$ -3	docosahexaeenzuur	0,4
<i>Overige</i>		1,7

naar: *De nieuwe generatie prematurevoeding, Nutricia*

## Stikstofbepaling

Bleekwater wordt verkregen door chloorgas in natronloog te leiden. In bleekwater heeft zich het volgende evenwicht ingesteld:



De ionsoort  $\text{OCl}^-$  wordt hypochloriet genoemd.

Het Australische bedrijf Multitrator heeft een methode ontwikkeld om met behulp van bleekwater het stikstofgehalte van een kunstmest te bepalen. Bij deze bepaling wordt een oplossing van de kunstmest getitreerd met verdund bleekwater. Tijdens de titratie, die in zwak basisch milieu wordt uitgevoerd, wordt ammoniak omgezet tot stikstof.

Voorafgaand aan de titratie wordt aan de oplossing van kunstmest een oplossing toegevoegd die 0,5 M aan  $\text{KHCO}_3$  is en 0,5 M aan  $\text{KBr}$ . Doordat de oplossing van  $\text{KHCO}_3$  licht basisch is, worden de  $\text{NH}_4^+$  ionen uit de oplossing van de kunstmest omgezet tot  $\text{NH}_3$  moleculen.

Dat een oplossing van  $\text{KHCO}_3$  basisch is, kan worden verklaard met behulp van getalwaarden uit Binas.

- 2p **19** Geef een verklaring voor het feit dat een  $\text{KHCO}_3$  oplossing basisch is. Vermeld in je verklaring getalwaarden uit Binas.

De reactie tussen bleekwater en ammoniak verloopt snel en is aflopend. Daarom kan deze reactie goed bij een titratie worden gebruikt. Dankzij het feit dat de reactie exotherm is, is het eindpunt van de titratie goed te bepalen.

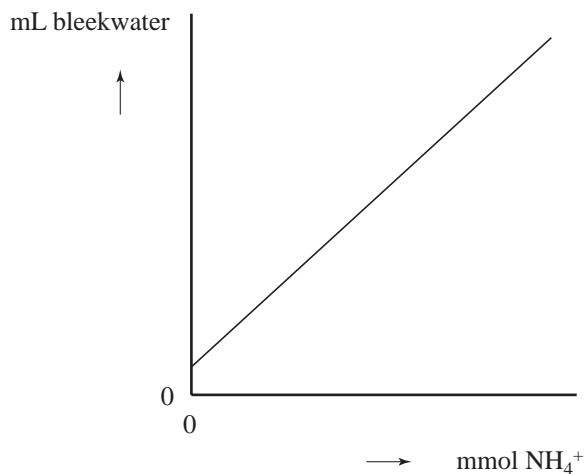
- 2p **20** Leg uit hoe je, door gebruik te maken van het feit dat de reactie tussen bleekwater en ammoniak exotherm is, het eindpunt van de titratie kunt bepalen.

Het bleekwater dat bij de titratie wordt gebruikt, moet worden geijkt. Het ijken van het bleekwater gebeurt meestal voorafgaand aan de bepaling, maar er mag niet veel tijd verstrijken tussen het ijken en de bepaling.

- 2p **21** Leg uit, aan de hand van in het begin van deze opgave verstrekte gegevens met betrekking tot bleekwater, dat er niet veel tijd mag verstrijken tussen het ijken van het bleekwater en de bepaling.

Bij het ijkten van het bleekwater wordt een ijkdiagram verkregen dat er schematisch als volgt uitziet.

### ijkdiagram



- 2p **22** Beschrijf globaal een methode om experimenteel zo'n ijkdiagram te verkrijgen.

De methode is gebruikt om het stikstofgehalte te bepalen van een kunstmest, die ammoniumnitraat als stikstofbevattende stof bevat. Van deze kunstmest werd 4,561 g opgelost tot 100,0 mL oplossing. Hieruit werd 10,00 mL overgebracht in een erlenmeyer. Na toevoeging van een voldoende aantal mL van een oplossing die 0,5 M aan KHCO<sub>3</sub> en 0,5 M aan KBr is, werd getitreerd met bleekwater. Het eindpunt van de titratie was bereikt na toevoegen van 3,928 mL bleekwater.

Bij het ijkten van het bleekwater heeft men gevonden dat:

- de ijklijn de verticale as bij 0,046 mL snijdt;
- de helling van de ijklijn 1,950 mL bleekwater per mmol NH<sub>4</sub><sup>+</sup> is.

- 5p **23** Bereken het massapercentage N in de onderzochte kunstmest. Ga ervan uit dat ammoniumnitraat de enige stikstofbevattende stof is in de onderzochte kunstmest.