

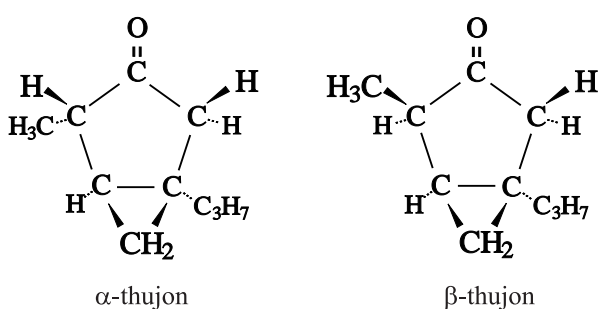
Absint

Absint is een sterk alcoholisch extract van diverse kruiden, waaronder alsem (*Artemisia absinthium*). De drank kreeg een slechte naam, doordat sommige drinkers tekenen van waanzin gingen vertonen of blind werden. Daarom is absint in veel landen lange tijd verboden geweest.

De genoemde gezondheidseffecten worden niet alleen veroorzaakt door het hoge alcoholgehalte. Rond 1900 werd ontdekt dat in absint ook de verbinding thujon voorkomt. In experimenten met proefdieren bleek deze stof schadelijke werkingen te hebben.

In de natuur komen twee soorten thujon voor: α -thujon en β -thujon.

Hieronder staan de ruimtelijke structuurformules van α -thujon en β -thujon.



De bindingen die zijn getekend met – liggen in het vlak van tekening, de bindingen die zijn getekend met \blacktriangleright komen uit het vlak van tekening naar voren en de bindingen die zijn getekend met \cdots liggen achter het vlak van tekening. Met de groep C_3H_7 wordt de isopropylgroep bedoeld: $CH_3 - CH - CH_3$. α -Thujon is een stereo-isomeer van β -thujon.

- 2p 1 Leg aan de hand van de structuurformules uit of een molecuul α -thujon het spiegelbeeld is van een molecuul β -thujon.
- 2p 2 Leg aan de hand van de structuurformules uit of α -thujon en β -thujon *cis-trans*-isomeren zijn.

Uit onderzoek is gebleken dat tijdens de stofwisseling van α -thujon en β -thujon een zogenoemde hydroxylering plaatsvindt. Bij hydroxylering worden één of meer OH groepen in het molecuul ingebouwd. Hydroxylering van thujon kan onder andere plaatsvinden aan de isopropylgroep. Hierbij wordt de C_3H_7 groep omgezet tot een C_3H_6OH groep. Deze omzetting kan worden opgevat als een redoxreactie.

- 3p 3 Geef de vergelijking van de halfreactie voor deze hydroxylering van thujon. In deze vergelijking komen onder andere H_2O en H^+ voor. Noteer in deze vergelijking thujon als $R - C_3H_7$ en het reactieproduct als $R - C_3H_6OH$.

Volgens de normen van de Europese Unie mag absint maximaal 35 mg thujon (α en β samen) per kg bevatten.

De Voedsel en Waren Autoriteit controleert het gehalte thujon in absint. Tijdens de bepaling van dat gehalte wordt een mengsel eerst gescheiden, waarna de afzonderlijke stoffen langs een detector worden gevoerd. Het signaal dat de detector daarbij afgeeft, wordt als een getal op een display weergegeven.

De bepaling gaat als volgt:

- Er wordt een standaardoplossing gemaakt van α -thujon, β -thujon en een referentiestof A. De concentraties van deze stoffen zijn bekend.
- Dit mengsel wordt in een gaschromatograaf geanalyseerd. Hierbij worden de oppervlaktes van de pieken in het chromatogram gemeten (bepaling 1).
- Vervolgens wordt een mengsel gemaakt van absint en stof A. De concentratie van stof A hierin is even groot als in de standaardoplossing.
- Dit mengsel van absint en stof A wordt ook in de gaschromatograaf geanalyseerd, en de oppervlaktes van de pieken in het chromatogram worden gemeten (bepaling 2).

Uit de gemeten piekoppervlaktes kunnen de gehalten α -thujon en β -thujon in absint worden berekend.

In onderstaande tabel zijn de piekoppervlaktes (zonder eenheid) vermeld van α -thujon en stof A die bij zo'n bepaling zijn gemeten.

	piekoppervlakte α -thujon	piekoppervlakte stof A
bepaling 1 (standaardmengsel)	27025	23181
bepaling 2 (absint)	7927	3776

- 3p **4** Bereken de concentratie, in mol L^{-1} , van α -thujon in de onderzochte absint. Ga ervan uit dat door het toevoegen van stof A aan de absint het volume niet toeneemt en dat tijdens de bepaling stof A niet met andere stoffen reageert. Gebruik bovenstaande gegevens en het gegeven dat in de standaardoplossing de concentratie van α -thujon gelijk is aan $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.
- 3p **5** Bereken of de onderzochte absint voldoet aan de door de Europese Unie gestelde norm. Gebruik in de berekening de volgende gegevens:
- dichtheid van absint: $0,92 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$;
 - massa van een mol thujon: 152,2 g;
 - concentratie van β -thujon in de onderzochte absint: $7,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Speeksel

Onder normale omstandigheden is de pH van speeksel ongeveer 7. Als de pH in de mond daalt tot een waarde die lager is dan 5,5 kan aantasting van het gebit optreden. Speeksel bevat een aantal buffers. Die buffers kunnen de daling van de pH binnen zekere grenzen houden. Daardoor wordt het gebit beschermd. De zogenoemde buffercapaciteit geeft aan hoe goed een buffer de daling van de pH kan beperken. Bij de bepaling van de buffercapaciteit van speeksel wordt met zogenoemd 'gestimuleerd speeksel' gewerkt. Dat is speeksel dat ontstaat als op iets wordt gekauwd.

Hieronder is een methode beschreven om de buffercapaciteit van 'gestimuleerd speeksel' te bepalen.

- de pH van het 'gestimuleerde speeksel' wordt gemeten;
- 1,0 mL speeksel wordt toegevoegd aan 3,0 mL 0,0050 M zoutzuur;
- het mengsel wordt 20 minuten geroerd om de ontstane CO_2 te verwijderen;
- de pH wordt gemeten.

- 3p **6** Leg uit aan de hand van bovenstaande gegevens en het feit dat de pH van speeksel ongeveer 7 is, welk zuur-base koppel in ieder geval in het 'gestimuleerde speeksel' aanwezig is.
- 3p **7** Bereken in welke molverhouding dit zuur en zijn geconjugeerde base in speeksel met pH = 6,8 voorkomen. Noteer de uitkomst van je berekening als volgt: $\frac{\text{aantal mol zuur}}{\text{aantal mol geconjugeerde base}} = \frac{\dots}{1}$

Bij een proefpersoon werd de buffercapaciteit van het speeksel onderzocht volgens deze methode. De begin-pH van zijn speeksel was 7,0. Na afloop van de bepaling was de pH van het mengsel 4,5.

- 3p **8** Toon met behulp van een berekening aan dat het speeksel van deze proefpersoon inderdaad een bufferende werking bezit.

Cacaoboter

Eén van de hoofdbestanddelen van chocolade is cacaoboter. Cacaoboter is een mengsel van voornamelijk vetten. Welke vetzuurresten voornamelijk in deze vetten voorkomen, is achterhaald met behulp van een methode waarbij de tri-esters eerst werden gehydrolyseerd en de daarbij verkregen vetzuren werden omgezet tot de overeenkomstige methylesters.

- 3p 9 Geef de vergelijking voor de reactie waarbij onder andere uit oliezuur de methylester van oliezuur wordt gevormd. Gebruik structuurformules. De koolwaterstofrest van oliezuur mag worden weergegeven als $C_{17}H_{33}$.

Uit onderzoek is gebleken dat in de meeste vetten van cacaoboter glycerol op positie 2 is veresterd met oliezuur. Verder is glycerol vooral met palmitinezuur en/of stearinezuur veresterd.

Deze vetten worden als volgt schematisch aangeduid: P - O - P, P - O - S en S - O - S. Hierin staat P voor palmitinezuur, O voor oliezuur en S voor stearinezuur; de middelste letter geeft het vetzuur op positie 2 weer.

Aangezien de beschikbare hoeveelheid cacaoboter niet toereikend is om aan de vraag naar chocolade te voldoen, wordt voor bepaalde chocoladeproducten gebruik gemaakt van andere grondstoffen. De vetzuursamenstelling van die andere grondstoffen is anders dan die van cacaoboter. Men kan vetten uit die andere grondstoffen op twee manieren omzetten tot vetten die wel in cacaoboter voorkomen.

De eerste manier wordt aangeduid als 'partiële hydrogenering'. Hierbij laat men een vet reageren met waterstof. Een voorbeeld is het vet P - O - L (L staat voor linolzuur) uit palmolie. Door additie van waterstof kan dit vet worden omgezet tot P - O - S.

- 3p 10 Bereken hoeveel dm^3 waterstof ($T = 298 \text{ K}$, $p = p_0$) minstens nodig is om 1,0 kg van het vet P - O - L om te zetten tot het vet P - O - S. De massa van één mol van het vet P - O - L bedraagt 857 g.

De tweede manier is een zogenoemde om-estering: het vervangen van de ene vetzuurrest door een andere. Bij dit proces maakt men gebruik van het enzym lipase. Dit enzym katalyseert de hydrolyse van vetzuren die zijn veresterd op de posities 1 en 3 van een vet. Lipase katalyseert ook de omgekeerde reactie: de verestering van vetzuren aan de posities 1 en 3 van glycerol.

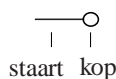
Door bijvoorbeeld het vet P - O - O te mengen met stearinezuur en lipase kan onder andere het vet P - O - S worden verkregen.

In dit reactiemengsel ontstaan ook andere vetten.

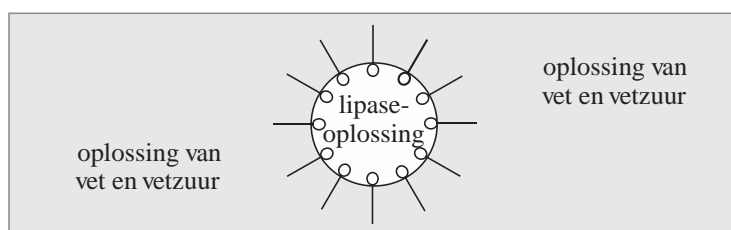
- 3p 11 Geef de schematische aanduiding van vier andere vetten, geen stereo-isomeren, die in dit reactiemengsel kunnen voorkomen.

Het organische oplosmiddel waarin het vet en het stearinezuur worden opgelost, mengt niet met het water waarin het lipase wordt opgelost. Om een goede menging voor de om-esteringsreactie te krijgen, wordt daarom een zeepachtige stof (emulgator) toegevoegd.

Moleculen van een emulgator worden vaak schematisch als volgt weergegeven:



Door toevoeging van de emulgator worden zogenoemde micellen gevormd: druppeltjes van de lipase-oplossing die zweven in de oplossing van vet en vetzuur, met emulgatormoleculen op het grensvlak van de lipase-oplossing en de oplossing van vet en vetzuur. Dit kan als volgt worden weergegeven:



De om-esteringsreactie vindt plaats op het grensvlak van de twee oplossingen. De snelheid van de om-estering is afhankelijk van de grootte van de micellen. Om na te gaan hoe de reactiesnelheid afhangt van de micelgrootte werden, bij dezelfde temperatuur, twee proeven, proef 1 en proef 2, uitgevoerd. Aan het begin van beide proeven waren de hoeveelheden emulgator, lipase-oplossing, vetoplossing en stearinezuur gelijk. Het enige verschil was dat de micellen in proef 1 kleiner waren dan in proef 2.

2p **12** Leg uit in welke proef de reactiesnelheid het grootst was.

Wanneer men het om-esteringsproces op grote schaal industrieel wil toepassen, zal men er bij de uitvoering van het proces voor willen zorgen dat het lipase kan worden hergebruikt.

1p **13** Geef aan waarom het lipase zou kunnen worden hergebruikt.

Om het lipase te kunnen hergebruiken, moet het worden teruggewonnen. Wanneer het lipase is opgelost, is dit niet makkelijk uitvoerbaar. Daarom gebruikt men in het industriële proces lipase dat is gebonden aan zeer kleine vaste bolletjes, de zogenoemde vaste drager. Deze vaste bolletjes met lipase vormen geen oplossing met water, maar blijven daarin zweven: een suspensie dus. Met de emulgator vormen druppeltjes van deze suspensie eveneens micellen.

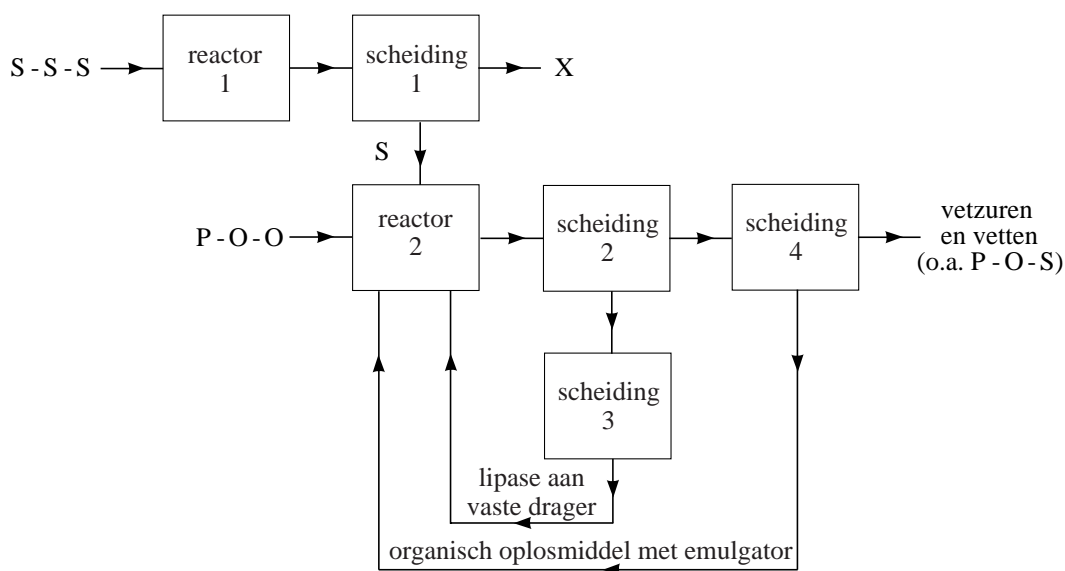
Het voordeel van het gebruik van lipase dat is gebonden aan een vaste drager is dat op deze wijze het lipase door middel van filtratie gemakkelijk is terug te winnen, waarna het kan worden hergebruikt.

In de industriële uitvoering van het proces wordt na afloop van de om-estering water aan het reactiemengsel toegevoegd. Daardoor gaan de micellen kapot en ontstaan twee vloeistoflagen: een organische laag en een waterige laag. De emulgator blijft volledig op te lossen in de organische laag. De waterige laag is de suspensie van het lipase, gebonden aan de vaste drager. De vloeistoflagen kunnen gemakkelijk van elkaar worden gescheiden.

Het stearinezuur dat voor de om-esteringsreactie nodig is, verkrijgt men door volledige hydrolyse van een dierlijk vet (S - S - S).

De gehele om-estering kan in een continuproces worden uitgevoerd. Hieronder is zo'n continuproces in een blokschema weergegeven. Dit blokschema is ook afgebeeld op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort.

blokschema



In reactor 1 vindt volledige hydrolyse van dierlijk vet (S - S - S) plaats.

In scheiding 1 worden de reactieproducten van deze hydrolyse volledig van elkaar gescheiden. Van scheiding 1 wordt dus uitsluitend stearinezuur naar reactor 2 getransporteerd.

In reactor 2 vindt de eigenlijke om-esteringsreactie plaats.

Scheiding 2 is de scheiding van de waterige laag en de organische laag.

In scheiding 3 wordt door filtratie de vaste drager met het lipase uit de waterige laag gehaald.

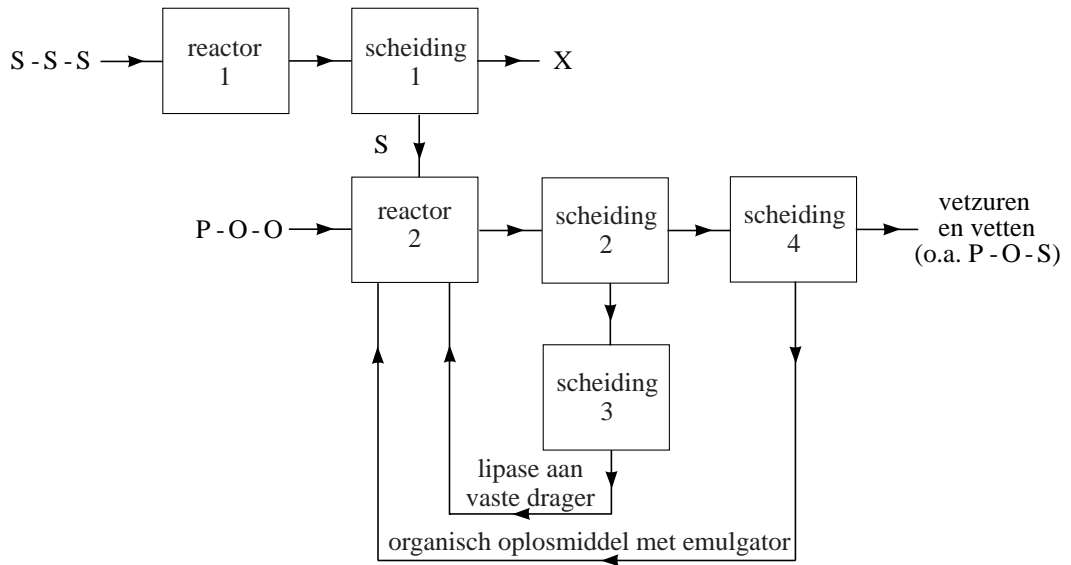
Het blokschema is niet volledig. De stofstromen waar water bij hoort te staan, ontbreken.

1p **14** Geef de naam van de stof X die uit scheiding 1 komt.

4p **15** Teken in het blokschema op de uitwerkbijlage alleen de ontbrekende stofstromen voor het water. Bedenk daarbij dat de fabriek ernaar streeft zo weinig mogelijk water te verbruiken. Zet geen bijschriften bij de stofstromen tussen reactor 2 en scheiding 2, tussen scheiding 2 en scheiding 3 en tussen scheiding 2 en scheiding 4.

uitwerkbijlage

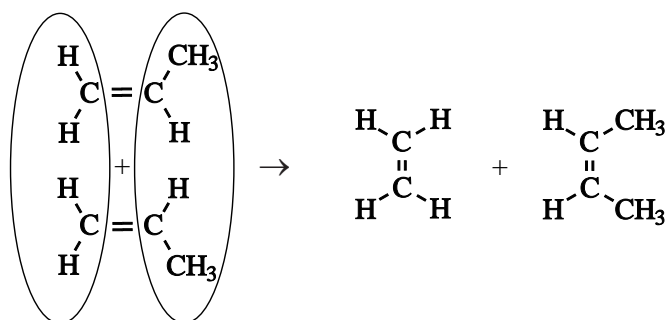
15



Metathese

De Nobelprijs voor scheikunde in 2005 is gewonnen door wetenschappers die zich bezig hebben gehouden met het onderzoek naar zogenoemde metathese-reacties.

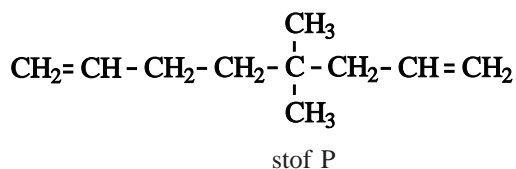
Metathese is een reactie van onverzadigde verbindingen. Bij een metathese-reactie worden telkens twee dubbele bindingen verbroken en twee nieuwe dubbele bindingen gevormd. Een voorbeeld van een metathese-reactie is de omzetting van propen tot etheen en 2-buteen:



In bovenstaande weergave is met ovalen aangegeven welke delen uit de moleculen van de beginstoffen zijn terug te vinden in de moleculen van de reactieproducten.

Metathese-reacties worden vaak in organische syntheses gebruikt.

Een toepassing is de zogenoemde ringsluitingmetathese. Bij metathese van een verbinding met twee dubbele bindingen per molecuul, zoals bijvoorbeeld stof P (zie hieronder), kan een cyclische verbinding ontstaan.



In veel van zulke gevallen treedt de metathese binnen het molecuul (intramoleculair) op.

Bij de intramoleculaire ringsluitingmetathese van stof P ontstaat behalve het cyclische reactieproduct, ook etheen. Beide stoffen ontstaan in de molverhouding 1 : 1.

- 3p 16 Geef de structuurformule van de cyclische verbinding die ontstaat bij deze intramoleculaire metathese van stof P.

Bij metathese van stof P kan onder bepaalde omstandigheden ook een polymeer worden gevormd. Onder deze omstandigheden vindt geen ringsluiting plaats.

- 3p 17 Leg uit dat uit stof P via metathese een polymeer kan worden gevormd. Behalve het polymeer ontstaat hierbij uitsluitend etheen.

De katalysatoren die bij metathese-reacties worden gebruikt, zijn meestal organische verbindingen van bepaalde metalen, vaak molybdeen (Mo) of ruthenium (Ru). In zulke verbindingen is het metaalatoom via een dubbele binding gebonden aan een koolstofatoom.

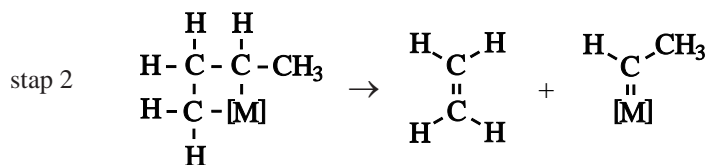
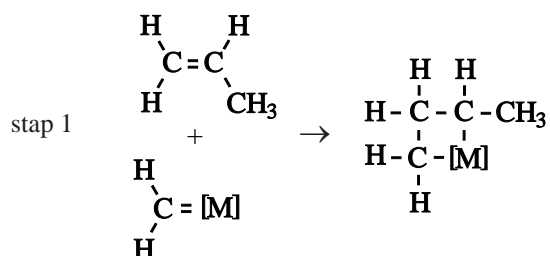
Zo'n katalysatormolecuul wordt vaak als volgt weergegeven:

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} = [\text{M}] \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

Men veronderstelt dat een metathese-reactie in vier stappen verloopt. De eerste twee stappen voor de metathese van propaan tot etheen en 2-buteen verlopen als volgt:

- In de eerste stap wordt een molecuul van de katalysator gebonden aan een molecuul van het propaan. Er ontstaat een cyclische structuur met vier atomen.
- In de tweede stap wordt uit de cyclische structuur een molecuul etheen afgesplitst.

Deze stappen kunnen als volgt in structuurformules worden weergegeven:



3p **18** Geef de stappen 3 en 4 van het reactiemechanisme in structuurformules weer.

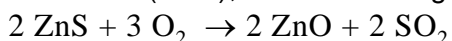
Zink

Zink wordt onder andere toegepast als bescherming van ijzeren voorwerpen zoals hekken, vuilcontainers, vangrails en auto's. Op de website van een bedrijf dat zink produceert, staat beschreven hoe zink en diverse bijproducten worden gemaakt, uitgaande van zinkerts. De tekstfragmenten die in deze opgave voorkomen, zijn ontleend aan deze website.

tekstfragment 1

Concentraatontvangst, -opslag en roosting

De Zinifex Century Mine in Australië produceert een concentraat met een hoog zinkgehalte. Het concentraat bestaat voornamelijk uit zinksulfide en bevat 58% zink en daarnaast kleine hoeveelheden andere metaalverbindingen. Dit concentraat wordt naar Nederland vervoerd en opgeslagen. Uit de opslag wordt het materiaal naar de afdeling roosting getransporteerd. In deze afdeling wordt het concentraat met lucht verbrand (geroost). Hierbij ontstaan onzuiver zinkoxide (ZnO), ook wel roostgoed genoemd, en zwaveldioxidegas (SO₂):



Met de warmte die tijdens de reactie ontstaat, wordt stoom opgewekt. Met deze stoom worden diverse apparaten aangedreven en wordt voorzien in de warmtebehoefte van een deel van de fabriek.

- 3p 19 Bereken de verbrandingswarmte van zinksulfide in J mol⁻¹.
Neem aan dat de gegevens uit Binas die je voor deze berekening nodig hebt, mogen worden gebruikt bij de omstandigheden waarbij de roosting plaatsvindt.
- 3p 20 Bereken hoeveel energie, in J, kan worden opgewekt bij de roosting van 1,0 ton concentraat. Ga ervan uit dat bij de roosting alleen zinksulfide wordt verbrand en dat alle zink aanwezig is in de vorm van zinksulfide (1,0 ton = 1,0 · 10³ kg).

tekstfragment 2

Loging en zuivering

Bij de loging wordt het zinkoxide uit het roostgoed opgelost in verdund zwavelzuur. Behalve zinkoxide gaan tijdens het logingsproces ook oxiden van cadmium en koper in oplossing.

Bij de zuivering wordt de ruwe zinksulfaatoplossing van de loging gezuiverd van cadmium en koper. Er wordt een vaste stof X aan de oplossing toegevoegd. Stof X gaat in oplossing terwijl koper en cadmium als metaal neerslaan.

Op de website wordt uiteraard de vaste stof niet met stof X aangeduid, maar met de naam van die stof.

Wanneer zinkoxide 'oplost' in verdund zwavelzuur, treedt een reactie op.

- 2p 21 Geef de vergelijking van de reactie van zinkoxide met verdund zwavelzuur.

In de ruwe zinksulfaatoplossing komen cadmium en koper voor in de vorm van de metaalionen Cd^{2+} en Cu^{2+} .

De fabriek stelt de volgende eisen aan stof X:

- 1 Stof X moet Cd^{2+} en Cu^{2+} kunnen omzetten tot Cd respectievelijk Cu.
- 2 Stof X mag geen reactieproducten opleveren die later een extra scheiding noodzakelijk maken.

- 1p **22** Geef de naam van stof X.
2p **23** Leg uit waarom stof X aan beide gestelde eisen voldoet.

tekstfragment 3

Elektrolyse

Bij de elektrolyse wordt, onder invloed van elektrische stroom, metallisch zink uit de gezuiverde zinksulfaatoplossing gewonnen. Het proces vindt plaats in elektrolyse cellen die ieder 45 loden anoden en 44 aluminium kathoden bevatten. De gezuiverde oplossing wordt continu toegevoegd.

Op de kathode slaat het metallisch zink neer. Bij een stroomdichtheid van 450 A per m^2 heeft zich na 35 uur een laag zink op de kathoden afgezet die dik genoeg is. Met computergestuurde kranen worden de kathoden vervolgens uit de cellen gelicht, van het zink ontdaan en weer teruggeplaatst in de cellen.

Lood en aluminium fungeren bij deze elektrolyse als onaantastbare elektroden.

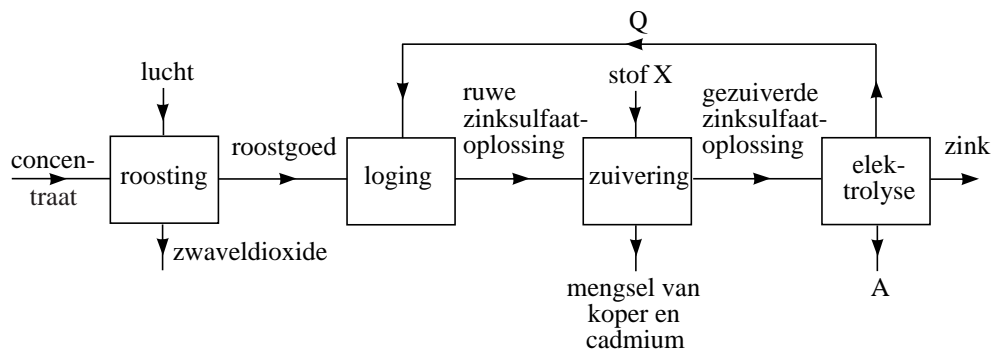
- 4p **24** Bereken hoeveel kg zink maximaal kan ontstaan per m^2 elektrode-oppervlak als gedurende 35 uur een stroomsterkte van 450 A per m^2 elektrode-oppervlak wordt gebruikt. Maak hierbij onder andere gebruik van het gegeven dat de lading van een mol elektronen gelijk is aan $9,65 \cdot 10^4$ C (A is ampère; 1 A komt overeen met een ladingstransport van 1 C per seconde).

Bij de zuivering (zie tekstfragment 2) ontstaat dus een mengsel van twee metalen: koper en cadmium. De fabriek wil beide metalen afzonderlijk verkopen. Het mengsel van koper en cadmium moet dus worden gescheiden. De scheiding van dit mengsel verloopt in een aantal stappen. Eerst wordt het mengsel behandeld met een overmaat verdund zwavelzuur. Daarna zijn nog enkele stappen nodig om beide metalen afzonderlijk te verkrijgen.

- 1p **25** Geef met behulp van Binas-tabel 48 een verklaring voor de keuze van verdund zwavelzuur.
2p **26** Welke stappen moeten na toevoeging van het verdunde zwavelzuur worden uitgevoerd om koper en cadmium afzonderlijk van elkaar te verkrijgen?

In tekstfragment 3 worden de elektroden aangeduid met de termen ‘anode’ en ‘kathode’. Uit het tekstfragment is op te maken dat de anode de positieve elektrode is en de kathode de negatieve.
Hieronder staat een vereenvoudigd blokschema van de zinkfabriek.

blokschema



- 3p 27 Leg uit welke namen bij Q en A moeten worden ingevuld. Vermeld in je uitleg de vergelijking van de halfreactie die aan de anode optreedt.