

Stanyl[®]

Stanyl[®] is een hittebestendig polymeer dat bij ongeveer 300 °C vloeibaar wordt. Het is een condensatiepolymeer van de monomeren hexaandizuur en 1,4-butaandiamine.

Stanyl[®] wordt onder andere toegepast in printplaten van computers en mobieltjes. Doordat het pas bij hoge temperatuur vloeibaar wordt, is solderen mogelijk zonder dat de printplaat smelt of krom trekt.

- 3p 1 Geef een gedeelte van een molecuul Stanyl[®] in structuurformule weer. Dit gedeelte moet komen uit het midden van het molecuul en bestaan uit één eenheid van elk van beide monomeren.

Het 1,4-butaandiamine wordt in een aantal stappen bereid. In de laatste stap wordt 1,4-butaandiamine bereid uit waterstof en 1,4-butaandinitril ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$).

- 3p 2 Bereken hoeveel m^3 waterstof ($T = 298 \text{ K}$, $p = p_0$) minimaal nodig is om 1,0 ton 1,4-butaandiamine te produceren uit 1,4-butaandinitril. Een ton is 10^3 kg .

Hexaandizuur wordt bereid door cyclohexanol ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$) te laten reageren met geconcentreerd salpeterzuur. Bij de reactie ontstaan ook salpeterigzuur (HNO_2) en water.

- 3p 3 Geef de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van cyclohexanol tot hexaandizuur. Gebruik molecuulformules. In de vergelijking van de halfreactie komen ook H_2O en H^+ voor.

- 3p 4 Geef de vergelijking van de halfreactie van salpeterzuur tot salpeterigzuur en leid de vergelijking van de totaalreactie af.

Om het werken met salpeterzuur te vermijden, past men ook een andere methode toe om hexaandizuur te maken. Deze methode is gebaseerd op een reactie van cyclohexeen met waterstofperoxide (H_2O_2). Cyclohexeen reageert hierbij in een molverhouding van 1 : 4 met waterstofperoxide. Cyclohexeen wordt in een reactor gemengd met een oplossing van 30 massaprocent waterstofperoxide in water.

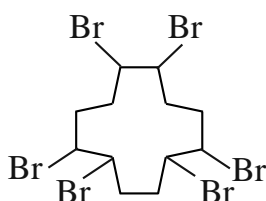
Bij de gekozen reactieomstandigheden verloopt de reactie met een rendement van 93 procent.

- 3p 5 Bereken hoeveel ton waterstofperoxide-oplossing met 30 massaprocent H_2O_2 minimaal moet worden gebruikt om 1,0 ton hexaandizuur te maken uit cyclohexeen.

Vlamvertragers in zeezoogdieren

1,2,5,6,9,10-hexabroomcyclododecaan, verder in de opgave HBCD genoemd, is een veelgebruikte vlamvertrager. Als aan producten HBCD is toegevoegd, wordt voorkomen dat producten snel vlam vatten en wordt de verspreiding van vuur vertraagd. Van HBCD bestaan veel verschillende stereo-isomeren. Een mengsel van drie van deze stereo-isomeren, alfa-, bèta- en gamma-HBCD genoemd, wordt toegepast als vlamvertrager. In figuur 1 is de structuurformule van HBCD schematisch weergegeven.

figuur 1



Bij de synthese van HBCD vindt een reactie plaats tussen een onverzadigde cyclische koolwaterstofverbinding X en broom in de molverhouding 1 : 3.

- 2p 6 Geef de schematische structuurformule van verbinding X. Gebruik een vergelijkbare weergave als in figuur 1.

Als HBCD in oppervlaktewater terecht komt, wordt de stof opgenomen door organismen zoals vissen en door visetende zoogdieren. Omdat HBCD sterk hydrofoob is, hoopt de stof zich op in het vetweefsel van deze dieren. Al bij een geringe vervuiling van het water met HBCD ontstaat zo een veel hogere concentratie HBCD in de vetweefsels van zeezoogdieren. Recent is aangetoond dat het HBCD een schadelijk effect heeft op het immuunsysteem en de voortplanting van zeezoogdieren.

De HBCD-samenstelling, die door de industrie wordt gebruikt, bestaat voor ongeveer 12 massa% uit alfa-HBCD, voor 8 massa% uit bèta-HBCD en voor 78 massa% uit gamma-HBCD. Deze samenstelling vindt men ook terug in het oppervlaktewater.

Zeer verrassend blijkt dat de HBCD-samenstelling in het vetweefsel van zeezoogdieren voor ongeveer 90 massa% uit alfa-HBCD bestaat en voor de rest uit bèta-HBCD en gamma-HBCD.

Voor het relatief veel grotere aandeel van alfa-HBCD in zeezoogdieren in vergelijking met het aandeel alfa-HBCD in het oppervlaktewater kunnen verschillende hypothesen worden opgesteld. Hieronder staan twee van deze hypothesen.

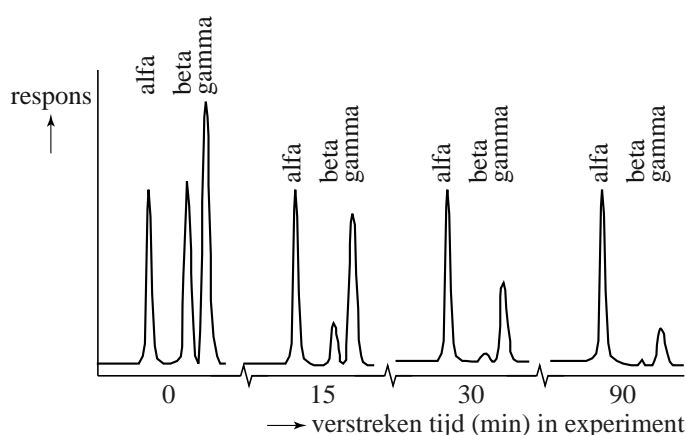
- 1 Het gamma-HBCD wordt in de lever van de zeezoogdieren via een isomerisatiereactie omgezet in alfa-HBCD.
- 2 Alfa-HBCD kan niet door de lever van de zeezoogdieren worden afgebroken en gamma-HBCD wel.

In een experiment werden geïsoleerde levercellen van proefdieren blootgesteld aan een oplossing van alfa-, bèta- en gamma-HBCD. Vervolgens werd op vier tijdstippen een monster genomen van het mengsel van de cellen en HBCD. Na het openbreken van de cellen werd met chromatografie bepaald wat de samenstelling van het mengsel van HBCD-isomeren is. Omdat de monsters vele stoffen bevatten, is door de onderzoekers voorafgaand aan het experiment een bepaling uitgevoerd met behulp van chromatografie. Uit de resultaten hiervan konden zij afleiden welke piek in de chromatogrammen van de monsters overeenkomt met alfa-, bèta- of gamma-HBCD.

- 2p 7 Leg uit welk experiment met behulp van chromatografie de onderzoekers hebben uitgevoerd. Geef aan welk resultaat / welke resultaten ze hebben gebruikt om vast te stellen welke piek afkomstig is van alfa-, bèta- of gamma-HBCD in de chromatogrammen van de monsters.

In figuur 2 zijn de chromatogrammen van de vier monsters uit het experiment in één figuur weergegeven. Op de y-as staat de respons van de detector. Dit is hier een maat voor de hoeveelheid van de betreffende stof.

figuur 2



- 2p 8 Leg voor beide hypothesen uit of de hypothese in overeenstemming is met de resultaten van deze experimenten.

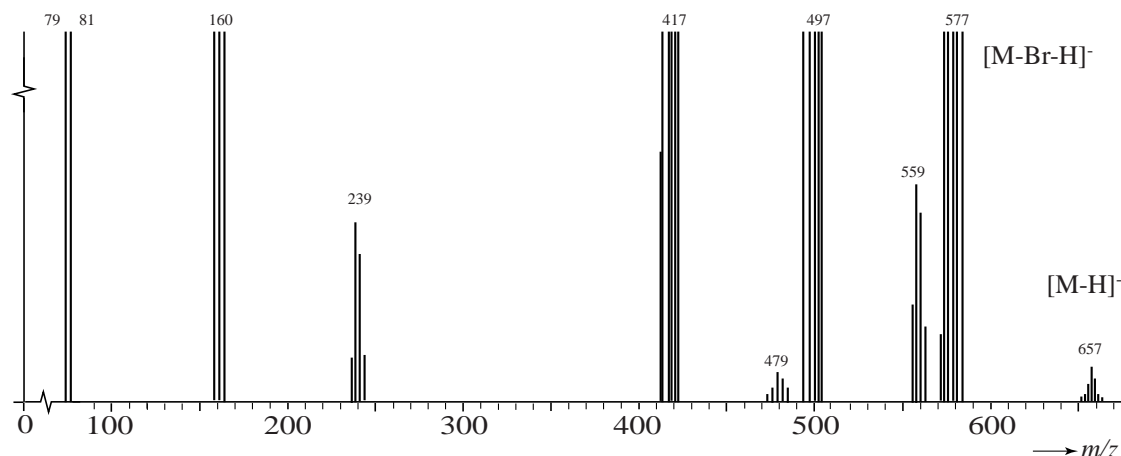
Na afloop van het experiment is uit de levercellen een stof M geïsoleerd. Stof M is door de levercellen gevormd uit HBCD. Het massaspectrum van de stof M is in figuur 3 weergegeven. Met de gebruikte techniek worden uitsluitend negatieve fragmentionen gevormd.

Boven een aantal pieken staat genoteerd aan welk fragmention de piek wordt toegeschreven. Hierbij staat bijvoorbeeld $[M-H]^-$ voor het negatief geladen fragmention waarbij aan het molecuul van de geïsoleerde stof M één H atoom ontbreekt.

Om kleine pieken zichtbaar te maken, is het spectrum sterk uitvergroet. Hierdoor ontbreekt de schaalverdeling op de y-as en zijn er geen verschillen in hoogte te zien bij de hogere pieken.

Waar bundels van pieken voorkomen is de m/z -waarde van de middelste piek aangegeven.

figuur 3



Rond $m/z = 160$ worden drie pieken waargenomen. Deze pieken verschillen in hoogte. De pieken zijn afkomstig van ionen Br_2^- .

- 3p 9 Leg uit dat rond $m/z = 160$ drie pieken aanwezig zijn, afkomstig van ionen Br_2^- en leg uit welke van de drie pieken de hoogste is. Gebruik Binas-tabel 25.

Op basis van het bovenstaande massaspectrum en de massa van een molecuul HBCD ($C_{12}H_{18}Br_6$) is na te gaan wat de molecuulformule is van de stof M. Van dit reactieproduct is ook bepaald dat de ringstructuur van HBCD behouden is en dat deze stof iets beter oplost in water dan HBCD.

- 3p 10 Leg uit mede met behulp van figuur 3 wat de molecuulformule is van de stof waarin HBCD is omgezet.
- 2p 11 Geef aan welke karakteristieke groep mogelijk gevormd is in stof M. Licht je antwoord toe.

Koolstofdioxide-afvang

Aardgas gewonnen in het Sleipner aardgasveld in het Noorse gedeelte van de Noordzee bevat ongeveer 10 volume% CO_2 . Om het aardgas als brandstof te kunnen verkopen aan huishoudens en elektriciteitscentrales is het echter vereist dat het CO_2 -gehalte onder de 2,5 volume% ligt. Het CO_2 zal dus gedeeltelijk moeten worden gescheiden (afgevangen) van het aardgas, voordat het verkocht kan worden. Op het aardgasplatform Sleipner West wordt deze scheiding uitgevoerd voordat het aardgas naar de wal wordt getransporteerd.

Voor het afvangen van CO_2 gebruikt men oplossingen van zwakke basen in water. Als CO_2 in contact komt met een dergelijke oplossing, treden twee evenwichtsreacties op. Als eerste zal het CO_2 oplossen in water, volgens evenwicht 1:

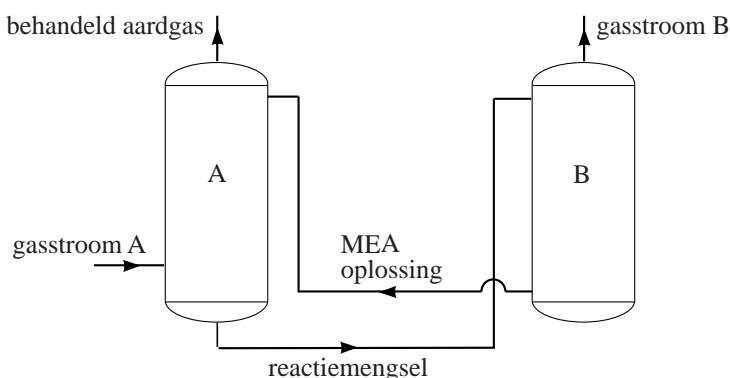


Het $\text{CO}_2(\text{aq})$ reageert vervolgens met een zwakke base. Dit is evenwicht 2. De gebruikte zwakke base is MEA (2-amino-ethanol).

- 3p 12 Geef de vergelijking van de evenwichtsreactie die plaatsvindt wanneer opgelost CO_2 reageert met MEA. Geef de organische verbindingen weer met behulp van structuurformules.

Het afvangen van CO_2 op zee gebeurt met reactoren die naast het aardgasplatform gebouwd zijn. Een vereenvoudigd blokschema van het proces is weergegeven in figuur 1.

figuur 1



In reactor A wordt van onder af het aardgas dat rijk is aan CO_2 (gasstroom A in figuur 1) ingeleid. Van boven naar beneden wordt een oplossing van MEA geleid. MEA en het CO_2 reageren in reactor A bij 65°C en 100 bar. In reactor A is de reactie naar rechts van evenwicht 2, waarbij opgelost CO_2 reageert met MEA, exotherm. Aan de bovenkant van reactor A bevindt zich de uitstroom van het behandelde aardgas. Het reactiemengsel wordt naar reactor B geleid.

In reactor B zijn de omstandigheden zo gekozen dat het CO_2 weer als gas vrijkomt. Het CO_2 verlaat samen met enkele andere gassen reactor B aan de bovenkant (gasstroom B in figuur 1). De vloeistofstroom met MEA wordt teruggevoerd naar reactor A.

- 2p 13 Leg uit of de temperatuur in reactor B hoger of lager moet zijn dan $65\text{ }^\circ\text{C}$ om zoveel mogelijk CO_2 in reactor B te laten vrijkomen.

Een sterke base is niet geschikt om in dit proces gebruikt te worden.

- 3p 14 Leg uit dat een zwakke base geschikt is en leg uit dat een sterke base niet geschikt is om in dit proces te worden gebruikt.

In een folder over dit proces staat een aantal procesgegevens, waaruit kan worden berekend hoeveel procent van het CO_2 wordt afgevangen. Een aantal van die gegevens is weergegeven in de volgende tabel.

	gasstroom A	gasstroom B
hoeveelheid gas ($\text{m}^3 \text{uur}^{-1}$)	$1,7 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^5$
volume% CO_2	10%	95%
molair gasvolume ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	$0,16 \cdot 10^{-3}$	$27 \cdot 10^{-3}$

- 3p 15 Bereken aan de hand van bovenstaande gegevens hoeveel procent van het CO_2 dat in het gewonnen aardgasmengsel aanwezig is, wordt afgevangen.

Op het Sleipner platform wordt het afgevangen CO_2 in poreus gesteente in de ondergrond gepompt. In de poriën van het gesteente is zout water aanwezig. Als het CO_2 in een ondergrondse waterlaag gepompt wordt, lost het op en komt in contact met het omringende gesteente. CO_2 reageert met calciumsilicaat (CaSiO_3) dat in het omringende gesteente aanwezig is tot siliciumdioxide en opgelost calciumwaterstofcarbonaat.

- 2p 16 Geef de vergelijking van de reactie van opgelost CO_2 met calciumsilicaat.

Thermoplastisch zetmeel

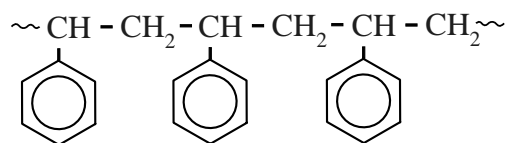
Thermoplastisch zetmeel (in deze opgave verder TPS genoemd) is een kunststof die onder andere als verpakkingsmateriaal voor groenten wordt gebruikt. TPS wordt bereid uit aardappelzetmeel, water en een weekmaker. In een extruder wordt het zetmeel grondig gemengd met water en de weekmaker. De gemiddelde molaire massa van zetmeel neemt hierbij door hydrolyse af van $3,7 \cdot 10^7 \text{ g mol}^{-1}$ tot $1,9 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ in TPS. Het gevormde TPS kan worden gesmolten en verwerkt.

- 2p 17 Bereken het gemiddelde aantal monomeereenheden in een molecuul zetmeel met een gemiddelde molaire massa van $3,7 \cdot 10^7 \text{ g mol}^{-1}$. Ga er bij de beantwoording van deze vraag van uit dat zetmeel alleen uit amylose bestaat.
- 4p 18 Bereken hoeveel gram water wordt verbruikt als 100 g zetmeel wordt omgezet tot TPS.

Eén van de weekmakers die in TPS wordt gebruikt, is glycerol (1,2,3-propaantriol). Moleculen glycerol nestelen zich tussen polymeerketens en vormen daar waterstofbruggen mee. Door de aanwezigheid van glycerol tussen de polymeerketens is TPS beter te vervormen dan zetmeel met een vergelijkbare ketenlengte. Een deel van twee polymeerketens van TPS is op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort, weergegeven.

- 2p 19 Teken op de uitwerkbijlage een molecuul glycerol tussen de twee getekende delen van ketens van TPS. Geef in de tekening met stippellijntjes aan hoe het glycerolmolecuul met waterstofbruggen aan beide ketens is gebonden.
- 2p 20 Leg uit met behulp van begrippen op deeltjesniveau hoe toevoeging van glycerol aan TPS het polymeer beter te vervormen maakt.

TPS kan worden toegepast als verpakkingsmateriaal. Veel verpakkingen zijn gemaakt van polystyreen. Hieronder is een gedeelte uit het midden van een polystyreenketen weergegeven.



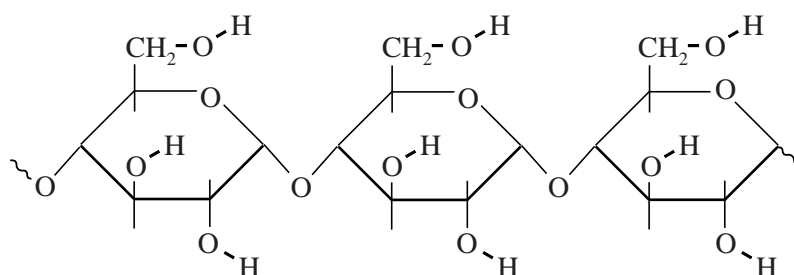
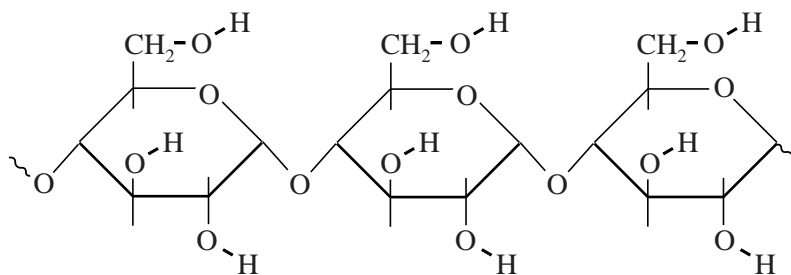
De uitstoot van CO_2 bij de productie en het gebruik van een bepaald verpakkingsmateriaal is veel lager wanneer TPS wordt toegepast in plaats van polystyreen. Dit verschil wordt onder andere veroorzaakt door een veel groter energieverbruik tijdens de productie van polystyreen uit de grondstof aardolie. Ook in het stadium dat de verpakking als afval wordt weggegooid, is er een verschil. Wanneer polystyreen wordt verbrand, levert dat een veel grotere uitstoot van CO_2 op dan wanneer een even grote massa TPS wordt verbrand.

Bij volledige verbranding van 1,0 kg TPS bedraagt de CO_2 -uitstoot 1,6 kg.

- 2p 21 Geef de vergelijking voor de volledige verbranding van polystyreen. Gebruik molecuulformules.
- 3p 22 Bereken hoeveel procent de theoretische besparing in CO_2 -uitstoot bij volledige verbranding is wanneer men 1,0 kg polystyreen vervangt door 1,0 kg TPS.

uitwerkbijlage

19



Arseenbacterie

Het Searlesmeer in Californië is een basisch en extreem zout meer. Het meer bevat bovendien hoge concentraties arseenverbindingen die voor de meeste levende organismen zeer giftig zijn. Veel arseenverbindingen verstoren onder andere de energiehuishouding van cellen en reageren met eiwitten.

Giftige arseenverbindingen bevatten de groep $\sim\text{As}=\text{O}$. Eén $\sim\text{As}=\text{O}$ groep reageert met twee SH groepen in een eiwit. Hierbij vormt het As atoom atoombindingen met twee S atomen en wordt nog één andere stof gevormd. Het eiwit verliest hierdoor zijn functie.

- 4p 23 Geef de vergelijking in structuurformules van de reactie van de groep $\sim\text{As}=\text{O}$ met het eiwitfragment $\sim\text{Cys} - \text{Ala} - \text{Cys} \sim$.
- 1p 24 Geef een verklaring waarom het eiwit zijn functie verliest.

In het Searlesmeer leven bacteriën die zich hebben aangepast aan het leven in een omgeving waarin veel arseenverbindingen aanwezig zijn. Een bacterie in deze zoutrijke omgeving heeft veel energie nodig om zijn waterhuishouding in stand te houden. Deense onderzoekers hebben een bacterie gevonden in het Searlesmeer die de in het meer aanwezige arsenaten gebruikt voor zijn energievoorziening. Met arsenaten worden de ionen aangeduid die ontstaan als H_3AsO_4 één of meer H^+ ionen afsplitst. De pH in het Searlesmeer bedraagt 9,80. Bij deze pH is vrijwel uitsluitend monowaterstofarsenaat HAsO_4^{2-} aanwezig. Van de andere arsenaten is de concentratie arsenaat AsO_4^{3-} het hoogst.

- 3p 25 Bereken de verhouding waarin AsO_4^{3-} en HAsO_4^{2-} voorkomen bij $\text{pH} = 9,80$ ($T = 298 \text{ K}$). Maak gebruik van Binas-tabel 49. Geef je antwoord weer als $[\text{AsO}_4^{3-}] : [\text{HAsO}_4^{2-}] = \dots : \dots$

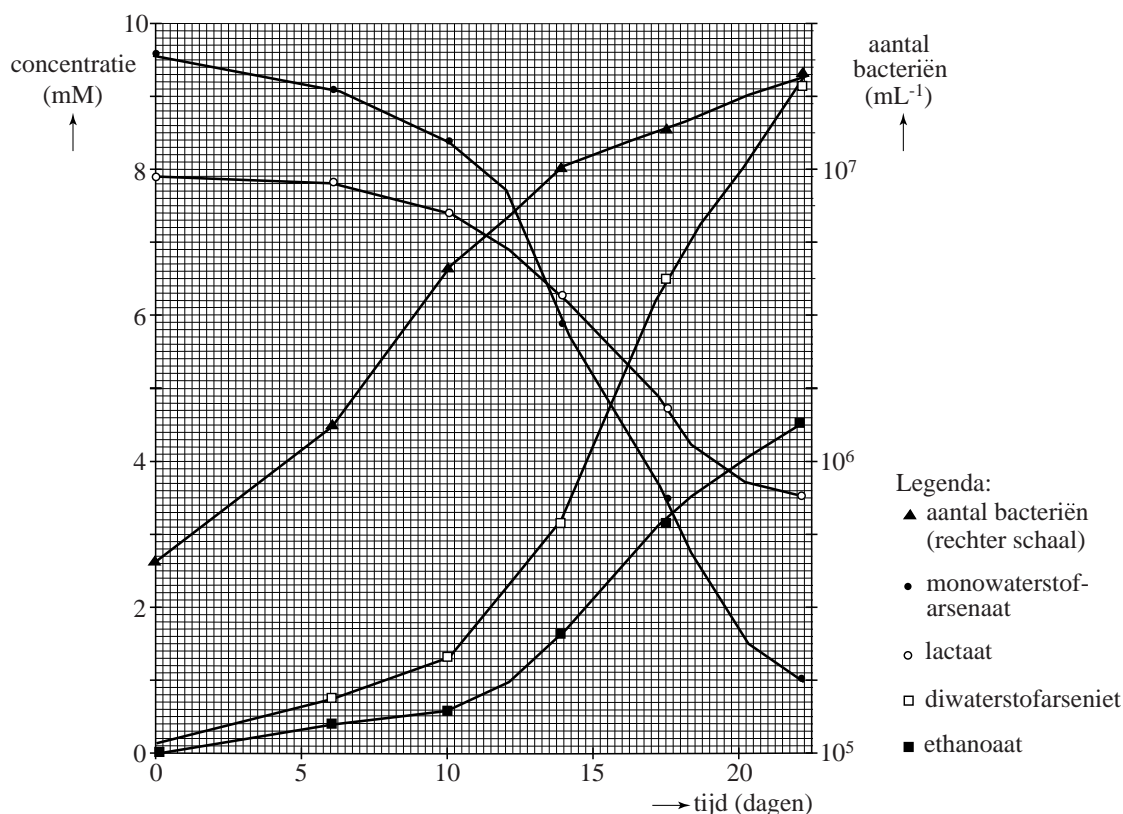
De onderzoekers formuleerden de hypothese dat de bacterie met behulp van monowaterstofarsenaat energie kan halen uit organische verbindingen. Ze hebben hiertoe onderzocht of de bacteriën in staat zijn monowaterstofarsenaat om te zetten tot diwaterstofarseniet (H_2AsO_3^-) met lactaat ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$) als organische verbinding. Ze vermoedden dat hierbij de volgende reactie verloopt:



- 3p 26 Geef de vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van monowaterstofarsenaat tot diwaterstofarseniet. In de vergelijking van deze halfreactie komen ook OH^- en H_2O voor.

In een laboratorium werden de zoutconcentraties van het Searlesmeer zo exact mogelijk nagebootst. Hiervoor werd een oplossing gemaakt die onder andere 3,1 M NaCl, 0,25 M Na₂CO₃ en 0,060 M NaHCO₃ bevatte. De pH van de oplossing werd hierna met zoutzuur op 9,80 gebracht. Aan deze oplossing werden de bacteriën, de arseenverbindingen en lactaat (C₃H₅O₃⁻) toegevoegd. De onderzoekers bepaalden op verschillende tijdstippen de concentraties van het lactaat, ethanoaat, arsenaat en arseniet. Ook werd het aantal bacteriën per mL van deze oplossing bepaald. De resultaten zijn weergegeven in figuur 1. Op de linker y-as staat de concentratie van de onderzochte deeltjes uitgezet; op de rechter y-as het aantal bacteriën per mL oplossing.

figuur 1



Uit figuur 1 is af te leiden dat de reactiesnelheid waarmee monowaterstofarsenaat en lactaat worden omgezet tot ethanoaat en diwaterstofarseniet, gedurende de eerste 10 dagen laag was. Na verloop van tijd nam de snelheid toe en tegen het eind van het experiment nam de snelheid weer af. De temperatuur werd bij dit experiment constant gehouden.

- 2p 27 Geef een mogelijke verklaring voor het verloop van de reactiesnelheid. Noteer je antwoord als volgt:
- De reactiesnelheid nam toe omdat
 - Aan het eind nam de reactiesnelheid af omdat