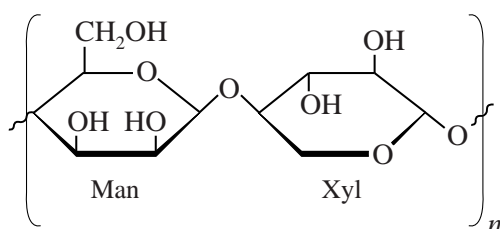




**Mechanisme 2: ijs-bindende suikers**

Behalve de ijs-bindende eiwitten hebben de kevers een tweede beschermingsmechanisme. Op de celmembranen van bepaalde cellen van de kevers bevinden zich moleculen van een polysaccharide, waarin de monosacchariden mannose (afgekort Man) en xylose (afgekort Xyl) elkaar afwisselen (zie figuur 2). Deze moleculen verhinderen de vorming van ijskristallen tussen de cellen.

**figuur 2**

Bij het onderzoek werd de polysaccharide onder invloed van een enzym bij pH = 7,5 volledig gehydrolyseerd. De ontstane oplossing bleek het beschermende effect tegen bevriezing niet te bezitten. Op de uitwerkbijlage is de structuurformule van zo'n polysaccharide weergegeven.

- 3p 3 Geef op de uitwerkbijlage de reactievergelijking in structuurformules van de volledige hydrolyse van deze polysaccharide.

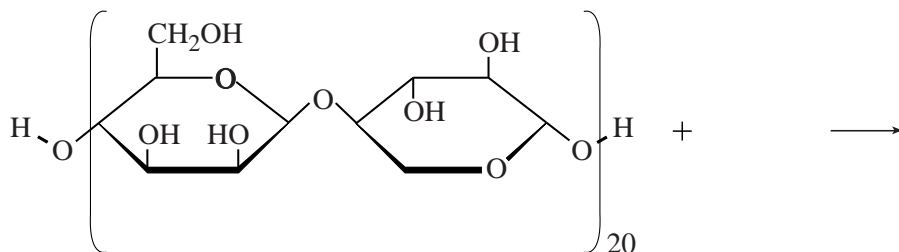
In de oplossing die ontstond na de hydrolyse waren ook vrije vetzuren aanwezig. Een onderzoeker vermoedde dat moleculen van de polysaccharide veresterd zijn met één of meerdere moleculen van de vetzuren. Hij stelde de volgende hypothese op: "Moleculen van de antivriesstof bevinden zich in de vloeistof buiten de cel. Deze moleculen zijn verankerd in het celmembraan door de staarten van één of meerdere vetzuren."

Op de uitwerkbijlage staat een celmembraan schematisch weergegeven.

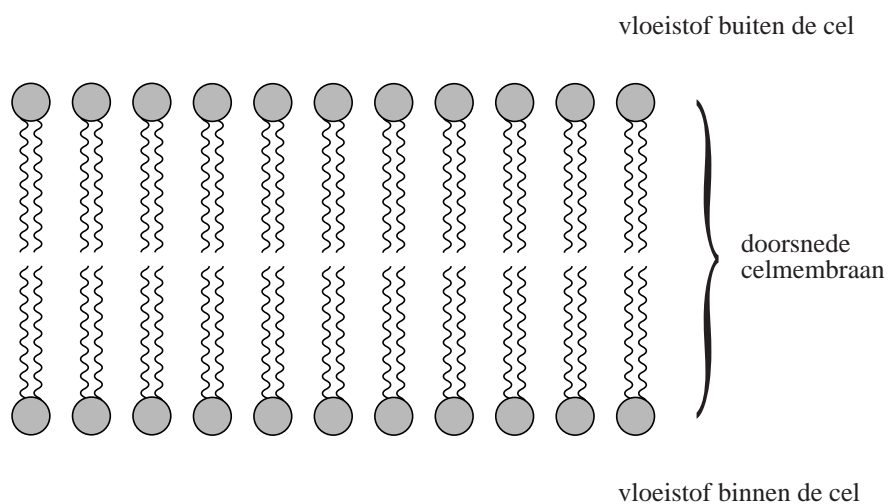
- 2p 4 Geef schematisch op de uitwerkbijlage weer hoe een molecuul van de antivriesstof volgens deze onderzoeker in het celmembraan verankerd is. Geef het polysaccharide-gedeelte weer als  $\text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$ . Geef het vetzuur-gedeelte weer als  $\text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$ . Geef de verestering weer als  $\text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$ .

uitwerkbijlage

3



4



## Waterstof-brandstofcel

In het eerste waterstof-tankstation van Nederland wordt waterstofgas bij een druk van 700 bar overgepompt in de tank van de auto. De druk wordt zo hoog gehouden omdat de energiedichtheid van de waterstof dan veel hoger is dan wanneer waterstof bij gewone druk zou worden gebruikt. De energiedichtheid van benzine bij volledige verbranding bedraagt  $46 \text{ MJ kg}^{-1}$ , wat overeenkomt met  $3,3 \cdot 10^4 \text{ MJ m}^{-3}$ . Het ontstane water komt hierbij vrij als gas.

De energiedichtheid van waterstof bij 700 bar is hoger dan die van benzine wanneer deze wordt uitgedrukt in  $\text{MJ kg}^{-1}$ , maar lager wanneer deze wordt uitgedrukt in  $\text{MJ m}^{-3}$ .

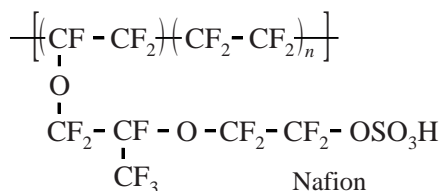
- 3p 5 Bereken de energiedichtheid van waterstof. Geef je antwoord zowel in  $\text{MJ kg}^{-1}$  als  $\text{MJ m}^{-3}$ . Het ontstane water komt vrij als gas. Het molair volume bedraagt dan  $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Neem aan dat onder deze omstandigheden de waarden van de reactiewarmtes uit Binas mogen worden gebruikt.

Als de waterstof door elektrolyse van water wordt bereid, gaat 35% van de toegevoerde elektrische energie verloren. Het energie-rendement van een waterstof-brandstofcel bedraagt gemiddeld 45%. In beide gevallen is het verlies aan energie vooral te wijten aan de ontwikkeling van warmte. Overige rendementsverliezen worden hierbij verwaarloosd. Het totale energie-rendement van de vorming van waterstof uit water, waarna het in een brandstofcel wordt gebruikt, is hierdoor laag.

- 2p 6 Bereken het totale energie-rendement.

Veel onderzoek richt zich op het membraan dat tussen de elektrodes aanwezig is. Het meest gebruikte membraanmateriaal is Nafion-117. Een molecuul van Nafion is opgebouwd uit twee monomeren. In figuur 1 is een gedeelte uit een molecuul Nafion weergegeven.

figuur 1



Omdat de waarde van  $n$  kan variëren, bestaan verschillende typen Nafion. De aanduiding 117 geeft daarom informatie over de structuur van het membraan. De eerste twee cijfers geven aan dat per 1100 gram materiaal één mol sulfonzuurgroepen ( $\sim \text{OSO}_3\text{H}$ ) voorkomt.

Het cijfer 7 geeft informatie over de dikte van het membraan.

- 3p 7 Bereken de gemiddelde waarde van  $n$  voor Nafion-117.

Als Nafion in contact wordt gebracht met water zwelt het materiaal op door opname van water. Door het sterk hydrofiele karakter van de zijketens vormen zich holtes en kanalen in het materiaal. In deze holtes is water aanwezig. De sulfonzuurgroepen die aan het eind van de zijketens van het polymeer aanwezig zijn, steken in de holtes. Deze groepen gedragen zich in water als sterk zuur, waardoor in de holtes  $\text{H}^+$  ionen aanwezig zijn.

Het zure karakter van de sulfonzuurgroep wordt onder andere veroorzaakt doordat van de geconjugeerde  $\text{R}-\text{OSO}_3^-$  groep meerdere grensstructuren mogelijk zijn.

- 4p 8 Geef de Lewisstructuur van de groep  $\text{R}-\text{OSO}_3^-$  en leg uit dat van deze groep meerdere grensstructuren bestaan. Geef in de tekening formele lading(en) aan.

Neem aan dat de covalentie van zwavel 6 is. De overige atomen in de weergegeven Lewisstructuur moeten voldoen aan de oktetregel. Laat hierbij de groep R buiten beschouwing.

Tijdens stroomlevering bewegen gehydrateerde  $\text{H}^+$  ionen door het materiaal heen. Door de reacties die in de brandstofcel optreden en de beweging van gehydrateerde  $\text{H}^+$  ionen wordt het watergehalte in het membraan beïnvloed. Voor een optimale werking moet het gehalte water in het membraan constant blijven.

De halfreacties aan de elektrodes in een waterstof-brandstofcel zijn hieronder weergegeven.

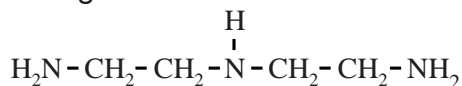


De  $\text{H}^+$  ionen die aan de negatieve elektrode gevormd zijn, bewegen door het membraan naar de andere elektrode. Uit onderzoek blijkt dat elk  $\text{H}^+$  ion gemiddeld 2,7 moleculen water meesleept van de ene kant van het membraan naar de andere kant. Om het watergehalte in het membraan constant te houden moet dus aan de elektrodes water worden aangevoerd dan wel worden afgevoerd.

- 3p 9 Bereken voor beide elektrodes hoeveel gram water moet worden aangevoerd of afgevoerd per gram waterstof die in de cel wordt verbruikt om de hoeveelheid water bij beide elektrodes constant te houden. Geef je antwoord als volgt weer:
- bij de ... elektrode moet ... g water worden aangevoerd;
  - bij de ... elektrode moet ... g water worden afgevoerd.

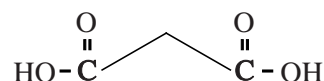


Stap 2: men laat het dizuur reageren met diëthyleentriamine (DET) om aan het gevormde dizuur waterstofbrugvormende groepen aan te brengen. De structuurformule van DET is hieronder weergegeven.

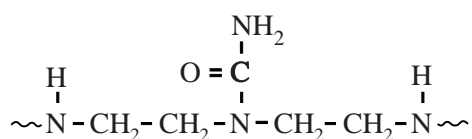


Afhankelijk van de gekozen molverhouding tussen het dizuur en DET worden verschillende producten gevormd.

- 3p 11 Geef de vergelijking van de reactie wanneer twee moleculen DET reageren met één molecuul van het dizuur. Gebruik structuurformules en geef het dizuur schematisch weer zoals hiernaast.



Stap 3: om nog meer waterstofbrugvormende groepen aan te brengen laat men de in stap 2 gevormde producten reageren met ureum. Atoomgroepen van de eenheden DET vormen atoombindingen met ureum-moleculen, waarbij onder andere atoomgroepen worden gevormd zoals hieronder is weergegeven.



In deze reactie wordt nog een andere stof gevormd.

- 1p 12 Geef de naam van de andere stof die wordt gevormd als ureum met een eenheid DET reageert. Gebruik Binas-tabel 67J.

Als een stukje van dit materiaal wordt doorgesneden, worden de waterstofbruggen tussen de moleculen aan weerszijden van de snede verbroken. Door de beide zijden tegen elkaar te drukken, komen de waterstofbrugvormende groepen weer met elkaar in contact en worden weer waterstofbruggen gevormd. De mate waarin het materiaal eenvoudig hersteld kan worden, hangt onder andere sterk af van de temperatuur. Bij 23 °C kan nog volledig herstel worden verkregen tot een week na de breuk, bij 40 °C tot 48 uur en bij 90 °C tot 15 minuten.

- 2p 13 Geef een verklaring op microniveau waarom de tijd waarin het rubber nog hersteld kan worden, afneemt bij hogere temperatuur.

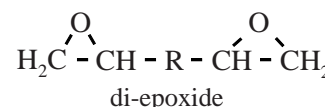
De toepassing van dit materiaal is beperkt tot droge omstandigheden. Als het materiaal onder vochtige omstandigheden beschadigd raakt, is het niet meer mogelijk een breuk te herstellen.

- 2p 14 Leg uit op microniveau waarom het zelfherstellend vermogen verdwijnt bij vochtige omstandigheden.

## Carbon

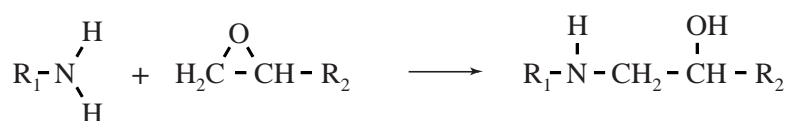
Carbon is een composiet samengesteld uit een netwerkpolymeer en koolstofvezels. Het netwerkpolymeer in carbon is een epoxyhars. De epoxyhars wordt gevormd uit twee monomeren: een amine en een zogeheten di-epoxide.

Moleculen van het di-epoxide bevatten aan beide uiteinden een epoxidegroep.



Wanneer het di-epoxide wordt gemengd met de amine treedt de hieronder weergegeven reactie op.

Met  $\text{R}_1$  en  $\text{R}_2$  worden de overige delen van de moleculen aangeduid.



De amine treedt hierbij op als een nucleofiel deeltje.

Op de uitwerkbijlage bij deze opgave is de reactie onvolledig weergegeven in twee stappen. In stap 2 verplaatst zich een H atoom.

- 3p 15 Maak de stappen op de uitwerkbijlage af door ontbrekende elektronenparen en atomen aan te vullen. Gebruik Lewisstructuren. Geef met pijlen aan hoe elektronenparen zich verplaatsen. Geef formele ladingen aan.

Een epoxidegroep is op te vatten als een cyclische ethergroep. Van alle ethers blijken de stoffen met een epoxidegroep in de moleculen veel reactiever te zijn dan de lineaire ethers. De reden hiervoor is dat de bindingshoeken in de ring van een epoxidegroep afwijken van wat de VSEPR-theorie voorspelt. Hierdoor is de activeringsenergie voor het verbreken van de C–O binding in een epoxidegroep veel lager dan bij een lineaire ether.

- 2p 16 Leg uit dat de bindingshoeken in de ring van een epoxidegroep afwijken van wat de VSEPR-theorie voorspelt.

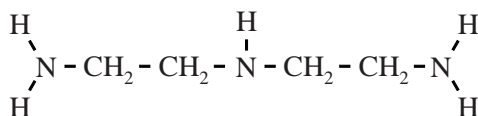


Men streeft ernaar dat in het materiaal geen reactieve groepen meer over zijn. Daarom moeten de  $\sim\text{NH}$  groepen en de epoxidegroepen in een molverhouding 1:1 gemengd worden.

Voor de gebruiker vermelden fabrikanten daarom twee waarden op de verpakking: de EEM en de AHEM. Deze waarden zijn als volgt gedefinieerd:

- EEM: het aantal gram van het di-epoxide per mol epoxidegroepen;
- AHEM: het aantal gram van de amine per mol aan stikstof gebonden waterstofatomen.

Hieronder is de structuur van de veelgebruikte diëthyleentriamine (DET) weergegeven.



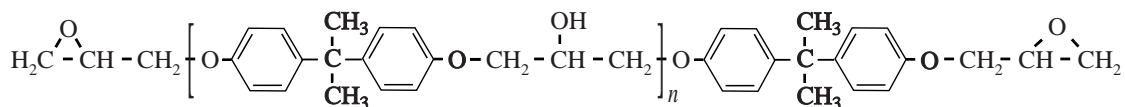
- 2p 17 Bereken de AHEM voor DET.  
Geef je antwoord in twee significante cijfers.

Bij een bereiding van epoxyhars wordt een di-epoxide gebruikt met een EEM van 189 gram en een amine met een AHEM van 15 gram.

- 2p 18 Bereken hoeveel gram di-epoxide nodig is voor de bereiding van 100 gram van deze epoxyhars.

Omdat de amine-moleculen meerdere reactieve plaatsen hebben, vormen deze crosslinks tussen de moleculen van het di-epoxide.

De structuur van het meest gebruikte di-epoxide voor carbon is hieronder weergegeven. De waarde van  $n$  in dit monomeer kan liggen tussen 0 tot 25.



De waarde van  $n$  heeft onder meer invloed op de vervormbaarheid van de gevormde epoxyhars.

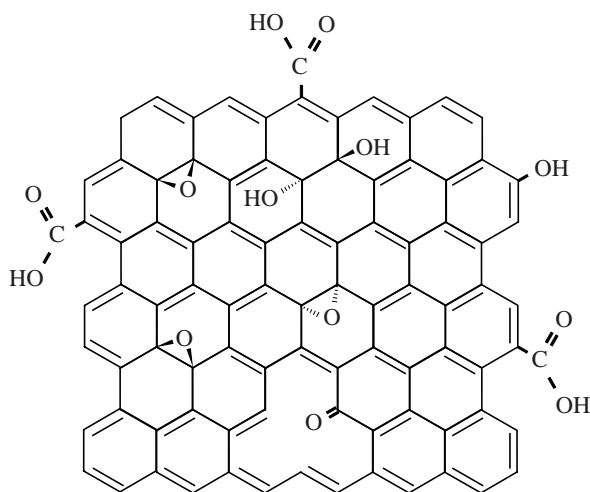
- 2p 19 Leg uit dat een grotere waarde van  $n$  zal leiden tot een grotere vervormbaarheid van de epoxyhars.

Om een voorwerp van carbon te produceren worden de twee monomeren samen met de koolstofvezels in een mal geperst.

Voor de sterkte van het gevormde carbon is van belang dat de koolstofvezels goed hechten aan de epoxyhars. Op microniveau bestaan de vezels uit meerdere koolstoflaagjes van elk één atoom dik, vergelijkbaar met grafiet (zie Binas-tabel 67E). Dankzij de platte vorm liggen de lagen dicht op elkaar.

Om de hechting met het netwerkpolymeer te verbeteren worden de koolstofvezels voorbehandeld met een oxidator. In figuur 1 is weergegeven hoe een laagje er dan uit kan zien.

figuur 1



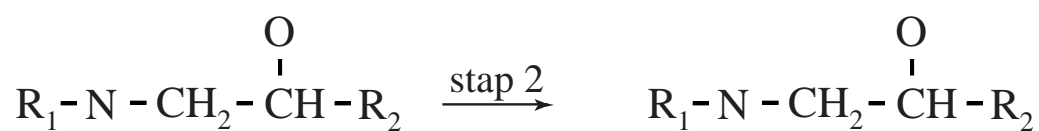
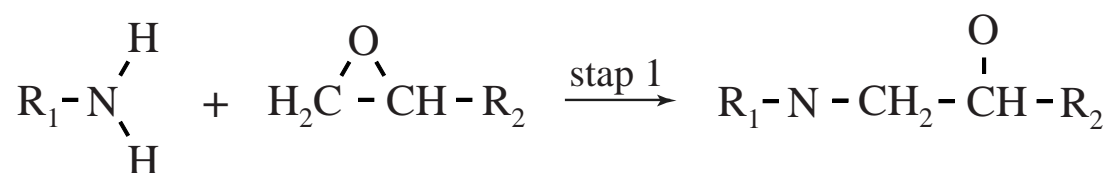
- 2p **20** Leg uit op microniveau waarom deze voorbehandeling van de koolstofvezels leidt tot een betere hechting tussen de koolstofvezels en de hierboven beschreven epoxyhars.

Door deze voorbehandeling blijkt de sterkte van de koolstofvezels zelf af te nemen. Men verklaart dit uit een afname van de onderlinge hechting van de koolstoflaagjes.

- 2p **21** Geef een verklaring op microniveau waarom de onderlinge hechting van de koolstoflaagjes afneemt door de voorbehandeling.

## uitwerkbijlage

15

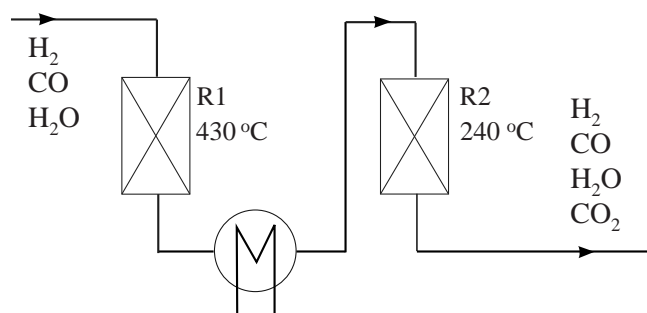


## Duurzame ammoniak

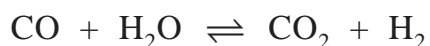
Ammoniak wordt in Europa vooral geproduceerd uit stikstof en methaan. Methaan treedt in het proces op als energiebron maar ook als bron van waterstofatomen. Om waterstof te produceren uit methaan wordt bij hoge temperatuur en druk methaan in reactie gebracht met water en zuurstof. Hierbij wordt een gasmengsel van CO, H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub> verkregen. Om een groot deel van het aanwezige CO te verwijderen, wordt vervolgens in twee reactoren de zogeheten gas-shift reactie uitgevoerd.

In figuur 1 is weergegeven hoe dit deel van het proces wordt uitgevoerd. Zowel in R1 als in R2 is een katalysator aanwezig en heerst een hoge druk.

figuur 1



In beide reactoren treedt onderstaand evenwicht op.



In de gasstroom na R1 bedraagt het volumepercentage CO nog 2-4% en na R2 is er nog 1% CO.

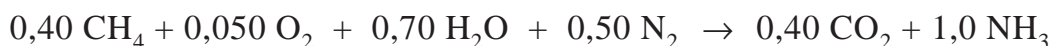
2p **22** Leg uit of de reactie naar rechts van dit evenwicht exotherm of endotherm is.

1p **23** Geef aan welk doel de hogere temperatuur in R1 heeft.

De waterstof afkomstig uit R2 wordt in een aantal stappen afgescheiden van de rest van het gasmengsel. Allereerst wordt water afgescheiden. Daarna wordt CO<sub>2</sub> gescheiden van de overige gassen.

2p **24** Leg uit op welke wijze CO<sub>2</sub> kan worden afgescheiden uit het gasmengsel dat is ontstaan na het verwijderen van water uit het gasmengsel afkomstig van R2.

De gezuiverde waterstof wordt in een volgende reactor in reactie gebracht met stikstof. Het totaalproces van de productie van ammoniak uit onder andere methaan kan worden weergegeven met onderstaande reactievergelijking (reactie 1):



Als in een proces deze molverhoudingen worden toegepast, is het proces ongeveer energieneutraal. Dat betekent dat vrijwel geen extra energie nodig is of overtollige warmte ontstaat.

- 3p 25 Bereken het energie-effect van het totaalproces volgens reactie 1 per mol gevormde ammoniak.  
Neem aan dat  $\text{H}_2\text{O}$  in gasvorm aanwezig is. Rond bij deze berekening niet tussentijds af en geef je antwoord in twee significante cijfers.

In de praktijk blijkt dat de meest efficiënte ammoniakfabrieken 25% meer energie nodig hebben dan wat op basis van reactie 1 kan worden berekend. In het proces wordt dan ook 25% meer methaan per mol ammoniak gebruikt. De extra hoeveelheid methaan levert dan de benodigde energie.

- 3p 26 Geef de vergelijking van reactie 1 voor de praktijksituatie.

De waterstof die nodig is voor de productie van ammoniak kan ook worden verkregen uit andere processen. In tabel 1 is het relatieve energieverbruik weergegeven voor de productie van waterstof uit een aantal grondstoffen.

In de reacties zijn de grondstoffen zware stookolie en nafta weergegeven met de gemiddelde verhouding tussen het aantal C atomen en het aantal H atomen in deze grondstoffen.

**tabel 1**

grondstof (proces)	reactie	relatief energieverbruik
kolen	$\text{C} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{CO}_2$	170%
zware stookolie	$\text{CH} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2\frac{1}{2} \text{ H}_2 + \text{CO}_2$	135%
nafta	$\text{CH}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ H}_2 + \text{CO}_2$	104%
aardgas	$\text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2$	100%

Zware stookolie en nafta zijn producten afkomstig van de destillatie van aardolie. Als onvoldoende aardgas beschikbaar is, kan aan de hand van tabel 1 een afweging worden gemaakt tussen de grondstoffen zware stookolie en nafta.

- 2p **27** Leg uit welke van de twee grondstoffen, zware stookolie of nafta, de voorkeur verdient voor de productie van waterstof. Geef twee argumenten op basis van tabel 1.

Onderzocht is of het mogelijk is om gedroogd houtafval als duurzaam alternatief voor methaan te gebruiken voor de productie van ammoniak. In het onderzoek leverde 2,7 kg houtafval voldoende waterstof voor de productie van 1,0 kg ammoniak. De omzetting van alle koolstof uit het houtafval leidt uiteindelijk tot een  $\text{CO}_2$ -uitstoot van 3,3 kg  $\text{CO}_2$  per kg ammoniak.

- 2p **28** Laat door berekening zien dat de omzetting van alle koolstof uit het houtafval leidt tot een  $\text{CO}_2$ -uitstoot van 3,3 kg  $\text{CO}_2$  per kg ammoniak. Gebruik onder andere de volgende gegevens:
- het vochtgehalte van het houtafval bedroeg 35 massa%;
  - gedroogd houtafval bevat 51 massa% koolstof.

In het onderzoek is met behulp van modellen berekend dat de  $\text{CO}_2$ -uitstoot bij de productie van ammoniak uit aardgas 1,9 kg  $\text{CO}_2$  per kg ammoniak bedraagt. De productie van ammoniak uit houtafval levert een  $\text{CO}_2$ -uitstoot van 4,1 kg  $\text{CO}_2$  per kg ammoniak. In de modellen is ook de  $\text{CO}_2$ -uitstoot die optreedt buiten de ammoniakfabriek opgenomen. Op basis van de gemodelleerde  $\text{CO}_2$ -uitstoot van beide processen kan worden berekend dat houtafval een lagere bijdrage levert aan het versterkte broeikaseffect dan aardgas.

- 2p **29** Voer de volgende opdrachten uit:
- Bereken hoeveel kg  $\text{CO}_2$  per kg ammoniak netto wordt bespaard door gebruik te maken van houtafval.
  - Licht je berekening toe.