

Polyaspartaat

In veel industriële processen wordt koelwater gebruikt. Wanneer koelwater warm wordt, vormt zich daarin vaak ketelsteen. Eén van de bestanddelen van ketelsteen is calciumcarbonaat. Calciumcarbonaat ontstaat in een reactie waarbij calciumionen en waterstofcarbonaationen betrokken zijn.

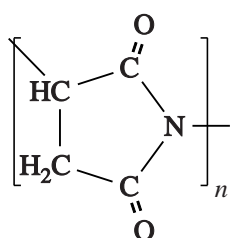
- 3p 1 Geef de reactievergelijking voor deze vorming van calciumcarbonaat.

Omdat de vorming van ketelsteen in koelwater ongewenst is, worden stoffen toegevoegd die dit verhinderen. Natriumpolyaspartaat is één van de stoffen die daarvoor worden gebruikt.

Natriumpolyaspartaat wordt in twee reacties uit asparaginezuur (zie Binas-tabel 67C) gevormd.

Reactie 1:

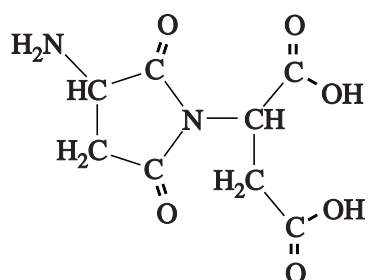
Asparaginezuur wordt gepolymeriseerd tot polysuccinimide. Polysuccinimide kan worden weergegeven met de volgende structuurformule:



Reactie 2:

Polysuccinimide wordt met behulp van natronloog gehydrolyseerd. Na indampen ontstaat natriumpolyaspartaat.

De polymerisatie (reactie1) verloopt in een groot aantal stappen. In de eerste stap reageren twee moleculen asparaginezuur met elkaar. Hierbij ontstaat het volgende dimeer:



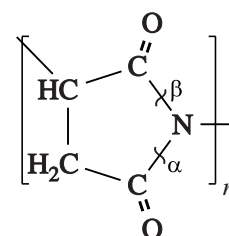
Daarna reageert het dimeer met een molecuul asparaginezuur onder vorming van een trimeer. Enzovoorts.

De atomen in de vijftring van de repeterende eenheid van het molecuul polysuccinimide zijn afkomstig van twee verschillende asparaginezuurmoleculen. Op de uitwerkbijlage bij deze opgave is de repeterende eenheid van een molecuul polysuccinimide nogmaals weergegeven. Bij één van de atomen uit de vijftring is een ① gezet.

- 3p 2 Geef op de uitwerkbijlage, ook met een ①, aan welk atoom / welke atomen in de vijftring van hetzelfde asparaginezuurmolecuul afkomstig is/zijn als het atoom waarbij een ① is gezet.

Tijdens de hydrolyse (reactie 2) worden C–N bindingen verbroken. Dit is op te vatten als de hydrolyse van peptidebindingen. Het maakt verschil welke van de twee C–N bindingen bij deze reactie wordt verbroken. Daardoor lijkt het alsof de keten die na reactie 2 is ontstaan, is opgebouwd uit twee verschillende monomeren.

In nevenstaande structuurformule van polysuccinimide zijn de twee C–N bindingen, die kunnen worden verbroken, aangegeven met respectievelijk α en β .



Tijdens de hydrolyse wordt zoveel natronloog toegevoegd,

dat in het reactieproduct alle $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ groepen in de keten zijn omgezet tot $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$ groepen. Op deze wijze ontstaan polyaspartaationen.

- 3p 3 Geef de structuurformule van een brokstuk van twee opeenvolgende monomeereenheden van een polyaspartaation. Het brokstuk moet bestaan uit een eenheid die is ontstaan door het verbreken van een binding die in bovenstaande figuur is aangegeven met α en een eenheid die is ontstaan door het verbreken van een binding die is aangegeven met β .

De werking van het polyaspartaat is onder andere afhankelijk van de gemiddelde ketenlengte van de polyaspartaationen. Tijdens een practicum hebben studenten die gemiddelde ketenlengte bepaald door vast natriumpolyaspartaat op te lossen in ongeveer 100 mL water, waarna ze de ontstane oplossing titreerden met zoutzuur.

Bij zo'n bepaling werd 0,536 g natriumpolyaspartaat afgewogen en opgelost. Voor de titratie was 19,50 mL 0,198 M zoutzuur nodig.

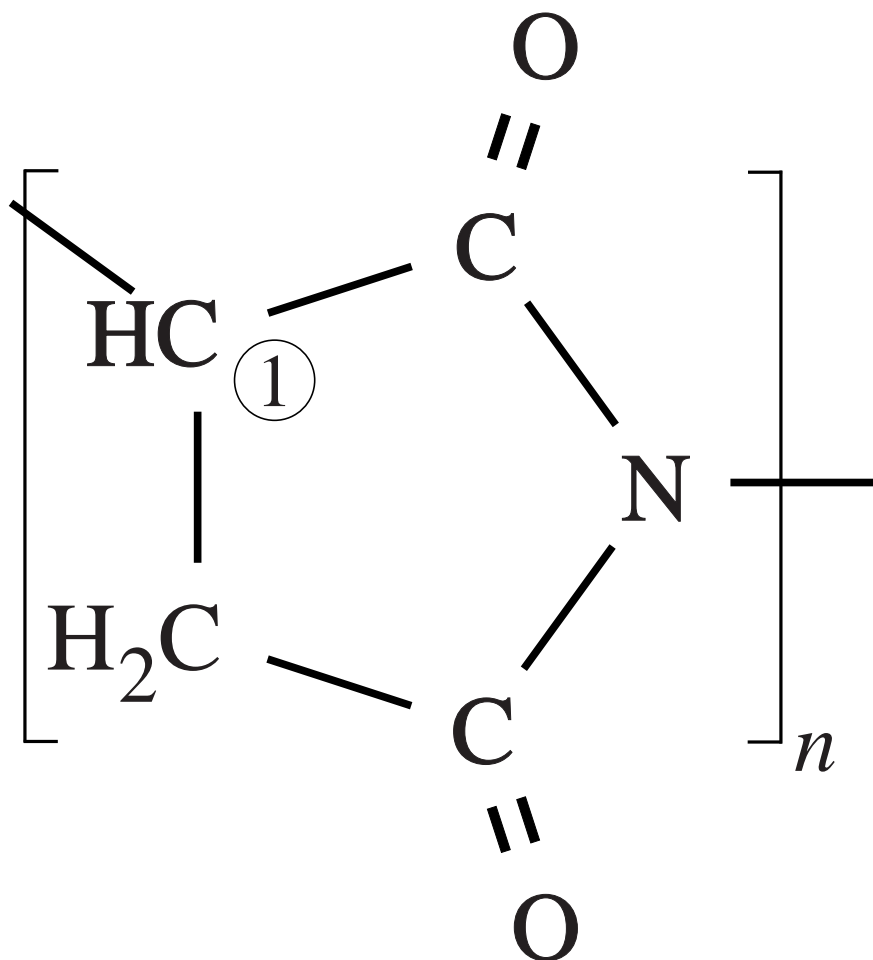
De studenten gingen uit van de volgende schematische formule voor natriumpolyaspartaat: $\text{H} - (\text{NaAsp})_n - \text{OH}$, waarbij n de gemiddelde ketenlengte is. Verder namen zij aan dat tijdens de titratie per monomeereenheid

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} - \text{O}^- \end{array}$ één groep reageert met één H_3O^+ ion.

- 5p 4 Bereken de gemiddelde waarde voor n die uit het bovenbeschreven experiment volgt. Gebruik onder andere het gegeven dat de massa van één monomeereenheid (NaAsp) 137,1 u bedraagt.

uitwerkbijlage

2



WC-reinigers

WC-reinigers kunnen in twee groepen worden ingedeeld:

- 1 middelen die kalk verwijderen; de werking berust op de aanwezigheid van één of meer zwakke zuren;
- 2 middelen die een blekende werking hebben; de werking berust op de aanwezigheid van een bleekmiddel.

Een bepaalde WC-reiniger van groep 2 bevat chloorbleekloog.

Chloorbleekloog wordt gemaakt door chloor te laten reageren met natronloog. Chloor reageert daarbij als reductor, waarbij hypochlorietionen (ClO^-) ontstaan.

- 3p 5 Geef de vergelijking van de halfreactie waarbij hypochlorietionen worden gevormd uit chloor. In deze vergelijking komen behalve de formules van chloor en hypochloriet onder andere ook H_2O en OH^- voor.

Een groepje leerlingen onderzoekt twee zure WC-reinigers. Zij weten dat beide reinigers uitsluitend een eenwaardig zwak zuur als werkzame stof bevatten.

Ze meten eerst de pH van de oplossingen. De pH van reiniger A blijkt lager dan van reiniger B.

Daarna meten zij van beide reinigers 10 mL af en onderzoeken hoeveel kalk daarmee kan reageren.

- 3p 6 Beschrijf een experiment waarmee je kunt bepalen hoeveel kalk met 10 mL van een WC-reiniger kan reageren.

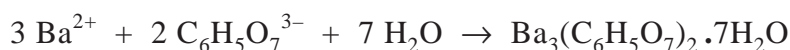
Met 10 mL van reiniger B reageert meer kalk dan met 10 mL van reiniger A. De leerlingen zijn daarover verbaasd. Omdat reiniger B een hogere pH heeft, hadden zij verwacht dat met 10 mL van reiniger B minder kalk zou reageren.

- 2p 7 Leg uit hoe het mogelijk is dat meer kalk met 10 mL van reiniger B reageert dan met 10 mL van reiniger A, ook al heeft reiniger B een hogere pH dan reiniger A.

Van een derde WC-reiniger, reiniger C, is gegeven dat deze oplossing mierenzuur (methaanzuur, HCOOH) en het driewaardige citroenzuur ($C_6H_8O_7$) bevat. De leerlingen onderzoeken ook de samenstelling van deze WC-reiniger. Eerst bepalen zij het citroenzuurgehalte volgens het volgende voorschrift.

voorschrift**Bepaling van het gehalte aan citroenzuur in oplossingen met citroenzuur en mierenzuur**

De bepaling is gebaseerd op de neerslagreactie tussen bariumionen en citraationen (zuurrestionen van citroenzuur):



Pipetteer 25,00 mL van de te onderzoeken oplossing en breng dit over in een bekerglas. Voeg zoveel natronloog (circa 1 M) toe tot de oplossing neutraal is. Voeg vervolgens een verzadigde bariumnitraatoplossing toe totdat geen neerslag meer ontstaat. Filtreer de ontstane suspensie. Droog het residu voorzichtig en bepaal de massa van het residu.

De massa van het verkregen residu is 1,34 g.

- 3p 8 Bereken het gehalte, in g per 100 mL, aan citroenzuur in reiniger C. Gebruik daarbij als gegevens dat de massa van een mol citroenzuur 192,1 g is en de massa van een mol neerslag 916,3 g. Neem verder aan dat alle citroenzuur als $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 7H_2O$ is neergeslagen.

Om ook het gehalte aan mierenzuur te bepalen mengen ze 1,00 mL van reiniger C met wat water. Na toevoegen van een geschikte indicator wordt het mengsel getitreerd met natronloog. Tijdens deze titratie reageren het mierenzuur en het citroenzuur volledig. Mede met behulp van het aantal mol OH^- dat voor deze titratie nodig is en het aantal mol citroenzuur per 100 mL dat de leerlingen bij de eerste bepaling hebben gevonden, berekenen zij het gehalte aan mierenzuur van reiniger C in g per 100 mL. Deze berekening bestaat uit een aantal stappen. In hun werkplan hebben de leerlingen in een schema deze stappen beschreven, uitgaande van het aantal mol OH^- dat voor de titratie nodig is. In het schema hebben ze van elke stap aangegeven wat wordt berekend en hoe de berekening wordt uitgevoerd. Op de uitwerkbijlage bij dit examen is zo'n schema gedeeltelijk opgenomen. Als voorbeeld is hierin de eerste stap van de berekening gegeven.

- 3p 9 Beschrijf de stappen die je moet doen om het gehalte aan mierenzuur, in g per 100 mL, van reiniger C te berekenen. Vul daartoe het schema op de uitwerkbijlage aan.
Je mag ervan uitgaan dat de massa van een mol mierenzuur bekend is.

uitwerkbijlage

9

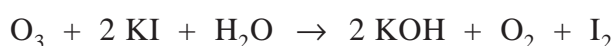
stap	bereken van	door
1	het aantal mol OH^- dat nodig zou zijn voor de titratie van 100 mL WC-reiniger	het aantal mol OH^- dat voor deze titratie nodig was, vermenigvuldigen met 100
	het aantal gram mierenzuur in 100 mL WC-reiniger	

Ozon meten

Mourad en Cathelijne maken hun profielwerkstuk over ozon. Op internet vinden ze een historische methode om ozongehaltes in lucht te meten waarbij zogenaemde Schönbeinpapiertjes worden gebruikt.

Schönbeinpapiertjes zijn strookjes papier, bevochtigd met een KI oplossing waaraan stijfsel is toegevoegd. De papiertjes worden daarna gedroogd in een ozonvrije ruimte en in een afgesloten plastic zakje bewaard.

Tijdens een ozonmeting is een papiertje voortdurend in contact met de lucht waarvan het ozongehalte bepaald moet worden. In de optredende reactie zet ozon, samen met vocht uit de lucht, jodide om tot jood:

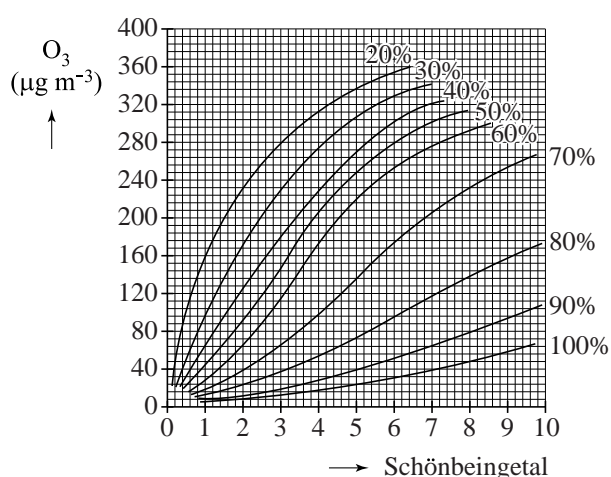


Het papiertje krijgt daardoor een bruinviolette kleur.

Metingen met Schönbeinpapiertjes duren acht uur. Daarna wordt de kleur van het papiertje vergeleken met een bijbehorend kleurenkaartje waarop het zogenaemde Schönbeingetal is af te lezen. Om vervolgens het ozongehalte te bepalen, moet de luchtvochtigheid tijdens de meting bekend zijn.

In een diagram met ijkcurven (zie hieronder) voor verschillende luchtvochtigheden (in %) bij kamertemperatuur kan bij elk Schönbeingetal het ozongehalte (in $\mu\text{g m}^{-3}$; $1 \mu\text{g} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ g}$) worden afgelezen. De methode geeft een redelijke indicatie van het gemiddelde ozongehalte.

diagram met ijkcurven



Mourad en Cathelijne doen een ozonmeting met een Schönbeinpapiertje in de fotokopieerruimte van de school. Bij het maken van fotokopieën ontstaat namelijk ozon. Na 8 uur stellen zij met behulp van het kleurenkaartje een Schönbeingetal van 4,5 vast. De luchtvochtigheid in de ruimte was 45% en er heerste kamertemperatuur.

- 2p **10** Leg uit of de MAC-waarde voor ozon ($0,12 \text{ mg m}^{-3}$) in de fotokopieerruimte is overschreden.
Ga ervan uit dat de ozon gelijkmatig over de ruimte is verdeeld.

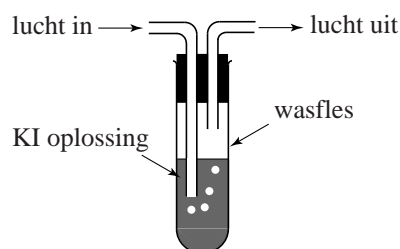
Op Malta is door monniken tussen 1884 en 1900 elke dag het ozongehalte in de lucht gemeten. Ze gebruikten daarbij geen Schönbeinpapiertjes maar zogenoemde Lenderpapiertjes. Die papiertjes werden op vergelijkbare wijze gemaakt als de Schönbeinpapiertjes, maar de getallen liepen van 0 – 14 in plaats van van 0 – 10. De gegevens over deze ozonmetingen zijn enige tijd geleden teruggevonden: een lijst met Lendergetallen zonder correctie voor de luchtvochtigheid. De monniken hadden wel uitgebreide gegevens genoteerd over het weer tijdens de metingen (temperatuur, windkracht, windrichting, luchtvochtigheid). Medewerkers van de Universiteit van Malta hebben uit de genoteerde Lendergetallen ozongehaltes afgeleid. Omdat de bijbehorende kleurenkaartjes niet meer beschikbaar waren, hebben ze de Lendergetallen omgezet naar Schönbeingetallen. Dat was mogelijk omdat in Wenen van 1853 – 1873 dagelijks ozonmetingen met Schönbeinpapiertjes zijn verricht en van 1872 – 1920 dagelijks metingen met Lenderpapiertjes.

- 2p **11** Leg uit hoe je uit de Lendergetallen ozongehaltes (in $\mu\text{g m}^{-3}$) kunt afleiden.

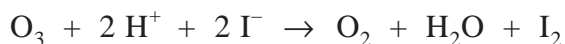
Mourad en Cathelijne zoeken een snellere manier voor ozonmetingen. Ze vinden op internet een meetopstelling die met eenvoudige onderdelen zelf kan worden gebouwd.

Met een aquariumpompje wordt lucht door een aangezuurde KI oplossing in een wasfles geleid.

meetopstelling



De in de lucht aanwezige ozon zet een deel van het jodide om tot jood volgens:



De pH moet tijdens de proef niet te laag zijn. Bij lage pH kan namelijk een nevenreactie optreden. Daarbij zet een andere stof in de lucht jodide om tot jood.

- 2p **12** Geef de naam van die stof en leg met behulp van Binas-tabel 48 uit dat die stof bij lage pH jodide kan omzetten tot jood.

Bij pH = 5 treedt de nevenreactie niet op. Om de pH op ongeveer 5 te houden, wordt een buffer toegevoegd aan de KI oplossing. De leerlingen maken de buffer zelf. Zij beschikken over 1,0 M ethaanzuuroplossing en 0,50 M natriumethanoaatoplossing.

- 4p **13** Bereken in welke verhouding deze oplossingen bij elkaar moeten worden gevoegd om een buffer met pH = 5,00 te verkrijgen.

Noteer je antwoord als: $\frac{\text{mL ethaanzuuroplossing}}{\text{mL natriumethanoaatoplossing}} = \frac{1,0}{\dots}$

Nadat enige tijd lucht is doorgeleid, wordt aan de KI oplossing stijfsel toegevoegd waardoor een bruinviolette kleur ontstaat. Vervolgens wordt in een colorimeter de extinctie (E) van de oplossing gemeten. Met een aantal standaardoplossingen van jood en stijfsel is het volgende verband tussen de extinctie en de joodconcentratie van de oplossingen bepaald:

$$E = -0,016 + 1,60 \cdot 10^5 \times [I_2]$$

Mourad en Cathelijne gaan met bovenbeschreven meetopstelling het ozongehalte van de lucht in het scheikundelokaal bepalen. Ze leiden gedurende 30 minuten lucht door 5,0 mL KI oplossing waaraan 1,0 mL van de bufferoplossing is toegevoegd. Per minuut werd 250 cm³ lucht doorgeleid. Daarna voegen ze 1,0 mL stijfseloplossing toe. Uiteindelijk vullen ze de oplossing met water aan tot 10,0 mL. De extinctie bedraagt 0,210.

- 5p **14** Bereken met bovenstaande gegevens het ozongehalte van de lucht in $\mu\text{g m}^{-3}$ in het scheikundelokaal. Neem aan dat ozon de enige stof is die met jodide reageert.

Mourad en Cathelijne bespreken in hun verslag de mogelijke invloed van SO_2 op hun metingen.

Als SO_2 in de lucht aanwezig is, wordt het in de wasfles omgezet tot SO_4^{2-} . Die reactie beïnvloedt de hoeveelheid jood die uiteindelijk in de wasfles ontstaat.

SO_2 kan uit de lucht worden verwijderd door deze eerst door een aangezuurde waterstofperoxide-oplossing te leiden. Daarna wordt de lucht (zonder SO_2) door de wasfles met de KI oplossing geleid.

- 3p **15** Geef de vergelijkingen van de twee halfreacties en leid daarmee de totale reactievergelijking af van de reactie tussen SO_2 en een aangezuurde waterstofperoxide-oplossing.
- 2p **16** Leg uit of het berekende ozongehalte te hoog of te laag uitvalt als je de in lucht aanwezige SO_2 vooraf niet verwijdert.

Vetharding

Plantaardige olie is een belangrijk bestanddeel van onze voeding. Van deze olie wordt gebruik gemaakt in de margarine-industrie. Plantaardige olie bestaat voornamelijk uit triglyceriden (glyceryltri-esters van diverse vetzuren). Ga er in deze opgave vanuit dat vetten en oliën uitsluitend uit triglyceriden bestaan.

Van de veresterde vetzuren in plantaardige olie is een groot deel onverzadigd.

Plantaardige olie heeft een laag smeltraject. Om plantaardige olie te kunnen toepassen in margarine, laat men de olie reageren met waterstofgas. De daarbij optredende additiereactie met waterstof wordt hydrogenering of vetharding genoemd. Het gehalte aan verzadigde veresterde vetzuren neemt daarbij toe en daardoor wordt het smeltraject van het vet of de olie hoger.

In zonnebloemolie, dat veel wordt gebruikt voor margarineproductie, komt een hoog gehalte triglyceriden voor met twee veresterde linolzuurmoleculen en één veresterd oliezuurmolecuul.

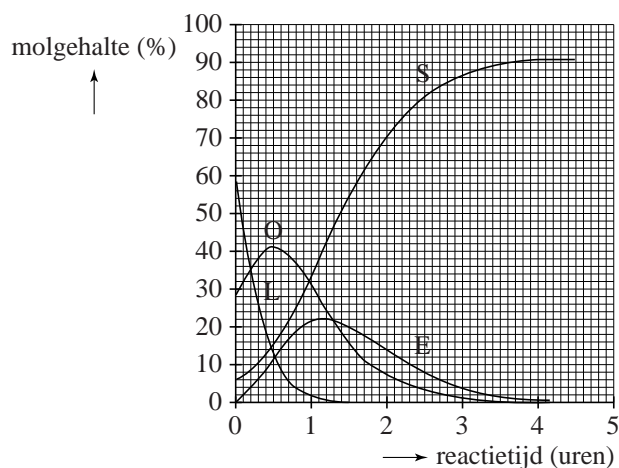
- 3p 17 Geef de structuurformules van de triglyceriden die aan deze beschrijving voldoen. In deze structuurformules mag je de koolwaterstofketens weergeven met C_xH_y , waarbij voor x en y de juiste getallen zijn ingevuld. Houd in je antwoord geen rekening met stereo-isomerie. Maak gebruik van Binas-tabel 67B.

Behalve additie van waterstof vindt tijdens de vetharding nog een reactie plaats. De onverzadigde veresterde vetzuren die de *cis*-configuratie bezitten, kunnen overgaan in de *trans*-configuratie. Indien deze omzetting plaatsvindt in een molecuul met veresterd oleaat, ontstaat een molecuul met veresterd elaïdaat. Elaïdaat is de zuurrest van elaïdinezuur.

- 2p 18 Teken de structuurformule van elaïdinezuur. Laat duidelijk uitkomen waarin de structuurformule van elaïdinezuur verschilt van die van oliezuur, zoals weergegeven in Binas-tabel 67B2.

Bij onderzoek naar de vetharding van zonnebloemolie heeft men het verloop van de gehalten aan verschillende veresterde vetzuren gevolgd. Dit leverde het onderstaande diagram op.

diagram



De veresterde vetzuren waarvan het gehalte is bepaald, zijn: oliezuur (O), elaïdinezuur (E), linolzuur (L) en stearinezuur (S).

De som van de molgehalten is niet precies 100%. In zonnebloemolie komen namelijk nog kleine hoeveelheden triglyceriden voor waarin andere vetzuren zijn veresterd.

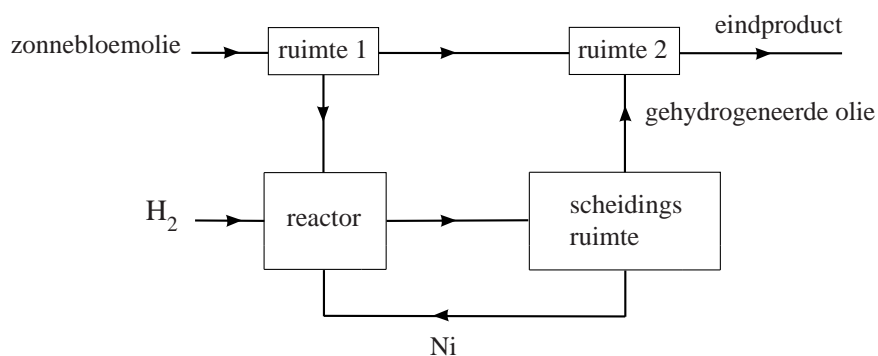
Gedurende het eerste half uur neemt het gehalte aan veresterd linolzuur sterk af en nemen de gehalten aan veresterd oliezuur en veresterd elaïdinezuur toe.

Na een half uur is het totale molgehalte van de vier gemeten veresterde vetzuren kleiner dan op $t = 0$.

- 2p 19 Geef een mogelijke verklaring voor dit feit. Maak onder andere gebruik van structuurformules in Binas-tabel 67B2.

In de voedingsmiddelenindustrie wordt een breed scala aan producten uit oliën en vetten geproduceerd. Zonnebloemolie is een veelgebruikte grondstof voor deze producten. Voor veel producten is het gewenst dat ze nog onverzadigde veresterde vetzuren bevatten. De hydrogenering van zonnebloemolie moet voor die producten dus niet volledig zijn. Omdat transvetzuren een nadelige invloed hebben op de gezondheid, is het belangrijk om het vethardingsproces zo uit te voeren dat het gehalte aan transvetzuren in het reactieproduct zo laag mogelijk is. Het gehalte aan het veresterde transvetzuur elaidinezuur is echter aanzienlijk in zonnebloemolie die gedeeltelijk wordt gehydrogeneerd (zie bovenstaand diagram). In het volgende blokschema is weergegeven hoe vetharding in de industrie wordt uitgevoerd.

blokschema

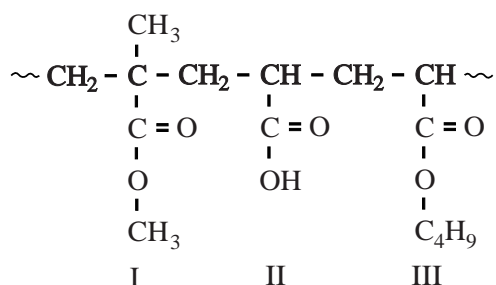


In de reactor wordt de olie bij hoge temperatuur en druk gemengd met waterstof en fijnverdeeld nikkel. Dit mengsel wordt flink geroerd.

- 2p **20** Wat is de functie van het fijnverdeelde nikkel bij de reactie die in de reactor optreedt? Licht je antwoord toe.
- 3p **21** Beschrijf hoe volgens het beschreven proces uit zonnebloemolie een eindproduct kan worden geproduceerd met een maximaal gehalte van 2% aan veresterd elaidinezuur en waarin de helft van de C=C bindingen is omgezet tot C-C bindingen. Maak hierbij onder andere gebruik van het diagram en het blokschema in deze opgave.

Lichtgevoelige hechtpleister

Een hechtpleister is voorzien van een kleeflaag. Vaak worden voor deze kleeflaag acrylpolymeren gebruikt. Zo'n polymeer bestaat vaak uit verschillende soorten monomeren. Een gedeelte uit zo'n polymeer kan als volgt in structuurformule worden weergegeven:



Bovenstaande structuurformule is een fragment van een additiepolymeer. In dit fragment komen drie monomeereenheden (I, II en III) voor. Het monomeer dat als monomeereenheid I is aangeduid, is een ester. Men kan de naam van een ester omschrijven. Zo kan men ethylethanoaat omschrijven als de ester van ethanol en ethaanzuur.

- 3p **22** Geef op de hierboven beschreven manier een omschrijving van de naam van het monomeer dat als monomeereenheid I is aangeduid.

Wanneer de kleeflaag van een hechtpleister op de huid wordt gedrukt, ontstaan er bindingen tussen polymeermoleculen in de kleeflaag en moleculen van het eiwit collageen, dat in de huid voorkomt. Collageen bestaat uit verschillende polypeptideketens. De aminozuurvolgorde van een kenmerkend stukje van een polypeptideketen van collageen is hieronder weergegeven:



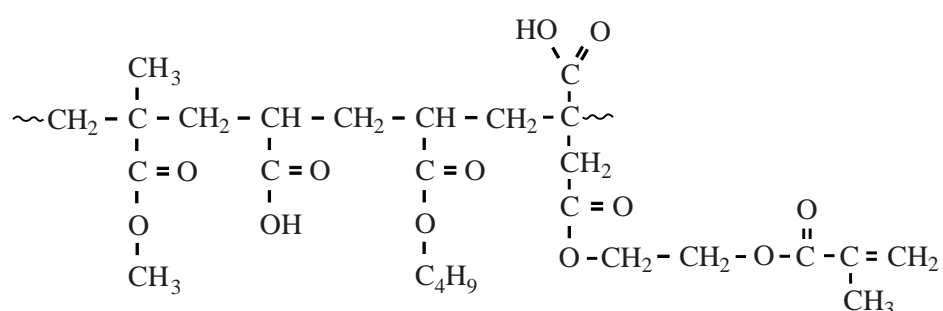
De afkorting Hypro staat voor hydroxyproline. Een hydroxyproline-eenheid is ontstaan doordat, na de vorming van het eiwit, de zijgroep van een proline-eenheid is voorzien van een hydroxygroep. De hechting van de kleeflaag aan de huid is een gevolg van de bindingen die bestaan tussen de zijgroepen van de monomeereenheden in het polymeer van de kleeflaag en de zijgroepen van de aminozuureenheden in het collageen.

- 4p **23** Leg uit welke twee soorten bindingen bij het hechten van een pleister aan de huid kunnen worden gevormd tussen de zijgroepen van het stukje van de polymeerketen, dat boven vraag 22 is getekend, en de zijgroepen van het weergegeven stukje van de polypeptideketen van collageen. Geef daarbij van elk type binding aan tussen welke zijgroepen van de genoemde stukjes polymeerketen en polypeptideketen die binding wordt gevormd.

Het verwijderen van een hechtpleister is niet altijd pijnloos. Om deze verwijdering te vergemakkelijken, is de zogenoemde 'lichtgevoelige hechtpleister' ontwikkeld.

In de kleeflaag van zo'n pleister bevindt zich een ketenpolymeer dat zijgroepen bevat waarmee onder invloed van (zichtbaar) licht een reactie kan plaatsvinden. Bovendien bevat de kleeflaag een zogenoemde foto-initiator. Wanneer de kleeflaag aan licht wordt blootgesteld, brengt deze foto-initiator een reactie op gang. Hierdoor wordt het ketenpolymeer omgezet tot een netwerkpolymeer met een minder grote kleefkracht. De hechtpleister kan dan makkelijk worden losgetrokken.

Hieronder is de structuurformule van een gedeelte van zo'n ketenpolymeer weergegeven.



- 2p **24** Leg uit, aan de hand van bovenstaande structuurformule, dat een netwerkpolymeer ontstaat. Vermeld ook de naam van het type reactie dat daarbij plaatsvindt.