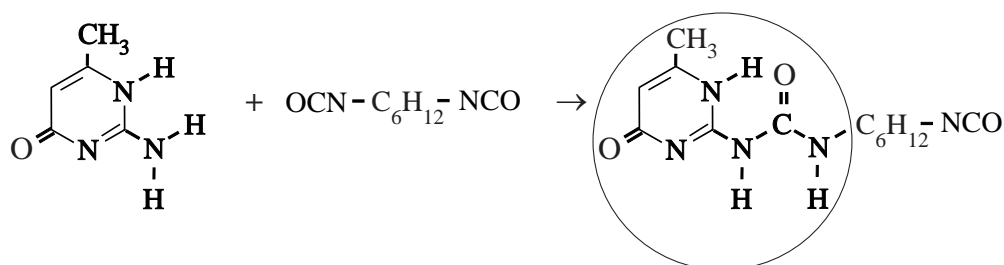


Zelfherstellende verf

Onderzoekers aan de TU Eindhoven ontwikkelden een nieuw type polymeer met bijzondere eigenschappen: het supramoleculaire polymeer. Dit polymeer kan worden toegepast in verf. Wanneer een verflaag die deze polymersoort bevat, beschadigd is, kan dat eenvoudig worden hersteld door de verflaag te verwarmen.

De synthese van dit supramoleculaire polymeer verloopt in twee stappen. In de eerste stap (reactie 1) reageert methylisocytosine met 1,6-hexaandi-isocyanaat waarvan de schematische structuurformule $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{NCO}$ is. Deze reactie is hieronder weergegeven.

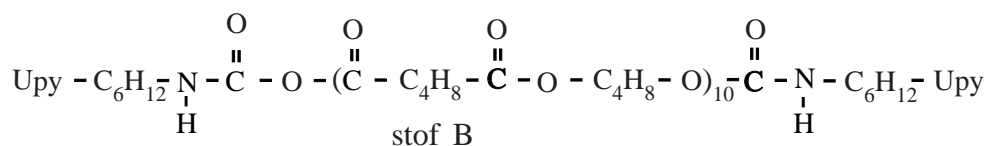
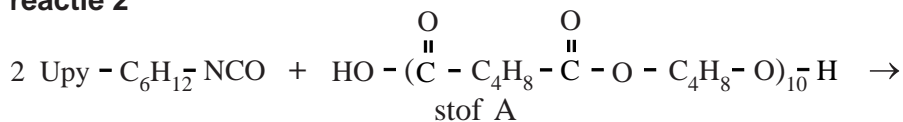
reactie 1



- 2p **1** Geef de volledige structuurformule van 1,6-hexaandi-isocyanaat.
 2p **2** Geef de naam van het type reactie dat optreedt tussen methylisocytosine en 1,6-hexaandi-isocyanaat. Licht je antwoord toe aan de hand van kenmerkende structurelementen.

De omcirkelde groep in het reactieproduct van reactie 1 wordt de 2-ureido-4[1H]-pyrimidoongroep genoemd. In het vervolg van deze opgave wordt hij weergegeven met U_{py}. Het product van reactie 1 reageert in de tweede reactiestap (reactie 2) met stof A. Stof A wordt van tevoren gevormd in een reactie van twee stoffen.

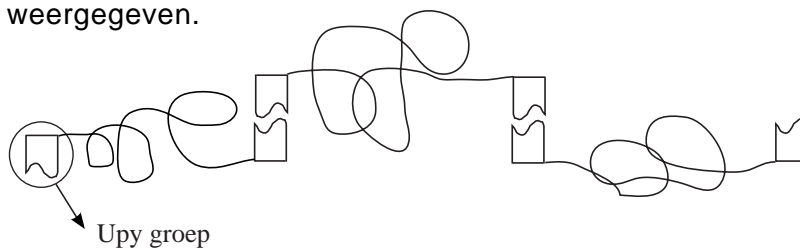
reactie 2



- 4p **3** Geef de reactievergelijking van de vorming van stof A. Gebruik voor de koolstofverbindingen structuurformules en tevens de notatie C_4H_8 .

Het supramoleculaire polymeer ontstaat doordat moleculen van stof B zich via de U_{py} groepen aan elkaar binden.

Hieronder is een gedeelte van het supramoleculaire polymeer schematisch weergegeven.



Aan elk uiteinde van een molecuul van stof B bevindt zich een Upy groep. De Upy groepen van twee verschillende moleculen van stof B zijn met elkaar verbonden via vier waterstofbruggen. Op de uitwerkbijlage bij dit examen is een Upy groep in structuurformule weergegeven.

- 3p 4 Teken op de uitwerkbijlage een tweede Upy groep en geef met vier stippellijntjes aan hoe beide Upy groepen door middel van waterstofbruggen aan elkaar zijn gebonden. Houd er rekening mee dat met de O atomen van C = O bindingen ook waterstofbruggen kunnen worden gevormd.

Door het aantal repeterende eenheden, het gedeelte $\text{C}(\text{O})-\text{C}_4\text{H}_8-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{O}$, in moleculen van stof B relatief laag te houden, krijgt het supramoleculaire polymeer bijzondere eigenschappen. Eén van die eigenschappen is dat krassen in verf waarin dit polymeer is verwerkt, gemakkelijk kunnen worden verholpen. De beschadigde verflaag wordt met een föhn verwarmd tot ongeveer 140 °C. Bij 140 °C worden de H-bruggen tussen de Upy groepen verbroken en wordt de verf weer vloeibaar. Bij afkoelen tot kamertemperatuur wordt het oppervlak weer glad. Dit wordt het 'zelfherstellend vermogen' van de verf genoemd.

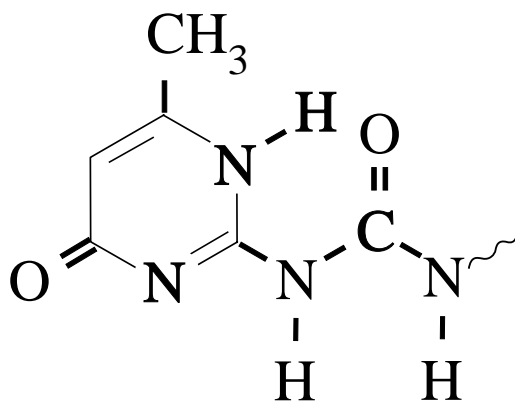
- 2p 5 Leg met behulp van begrippen op microniveau uit waarom het zelfherstellend vermogen wel optreedt als het aantal repeterende eenheden in de moleculen van stof B laag is en niet als dit aantal te hoog is.

Momenteel wordt behalve het hiervoor beschreven materiaal (materiaal 1) een andere soort zelfherstellend materiaal ontwikkeld. Dit materiaal (materiaal 2) bestaat onder andere uit een polymeer waardoorheen microcapsules en een katalysator zijn gemengd. De microcapsules bevatten monomeren. De katalysator bevindt zich buiten de microcapsules. Wanneer een scheurtje in het materiaal komt, worden ook microcapsules opengebroken. Hierdoor komen de monomeren vrij en kan, onder invloed van de katalysator, een reactie optreden waarbij nieuwe polymeren worden gevormd die de scheur opvullen. Om een keuze te maken tussen beide soorten zelfherstellend materiaal, zul je, afhankelijk van de toepassing, de voor- en nadelen van elk van die materialen tegen elkaar moeten afwegen. Stel, je moet een keuze maken voor een zelfherstellende autolak en voor een zelfherstellende lak op de bladen van een windmolen.

- 3p 6 Maak een beargumenteerde keuze uit materiaal 1 en materiaal 2 voor elk van de hiervoor genoemde toepassingen. Gebruik bij je argumentatie twee aspecten die je ontleent aan deze opgave.

uitwerkbijlage

4

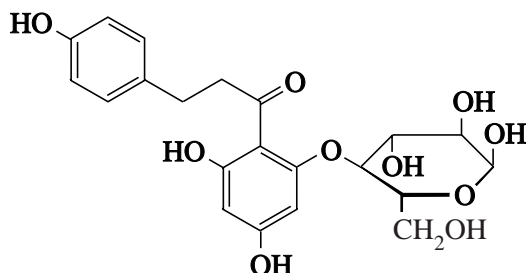


Lactose-intolerantie

Lactose is het belangrijkste koolhydraat in melk. Het is een disacharide, waarvan de schematische structuurformule is te vinden in Binas-tabel 67A. De eerste stap in de omzetting van lactose in de spijsvertering is hydrolyse. Deze hydrolyse wordt gekatalyseerd door het enzym lactase. In het actieve centrum voor deze hydrolyse speelt een glutaminezuureenheid op positie 405 in het enzym een belangrijke rol. Deze eenheid wordt op positie 404 geflankeerd door een threonine-eenheid en op positie 406 door een asparagine-eenheid. De aminozuureenheid op positie 1 is het amino-uiteinde van het eiwitmolecuul.

- 3p 7 Geef het hierboven beschreven fragment uit het enzym lactase in structuurformule weer.

Het is gebleken dat lactase behalve de hydrolyse van lactose, ook de hydrolyse van phlorizine katalyseert. Phlorizine komt onder andere voor in appels. De structuurformule van phlorizine kan als volgt worden weergegeven:



De hydrolyse van phlorizine verloopt op vergelijkbare wijze als de hydrolyse van een disacharide als lactose.

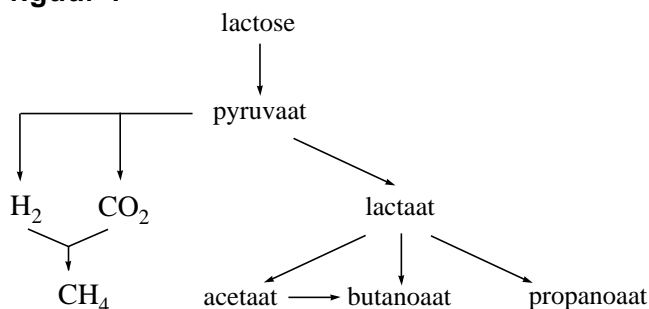
- 3p 8 Geef de reactievergelijking voor de hydrolyse van phlorizine. Gebruik in je reactievergelijking dezelfde soort schematische structuurformules als in bovenstaande structuurformule.

Enzymen hebben een specifieke werking. Het feit dat lactase twee verschillende stoffen kan omzetten, lijkt hiermee in tegenspraak.

- 2p 9 Geef een mogelijke verklaring voor het feit dat lactase deze twee verschillende stoffen kan omzetten.

Lactase is werkzaam in de dunne darm. Bij 10% van de blanke West-Europeanen en 90% van de Aziaten blijkt het enzym lactase niet of onvoldoende in de dunne darm aanwezig te zijn. Ten gevolge daarvan veroorzaakt voeding die lactose bevat bij deze mensen darmklachten zoals buikpijn, een opgeblazen gevoel en diarree. Men noemt dit lactose-intolerantie. Lactose, die niet in de dunne darm is afgebroken, kan in de dikke darm worden omgezet met behulp van micro-organismen. In een artikel over lactose-intolerantie staat een schematische weergave van deze omzetting in de dikke darm, die in figuur 1 vereenvoudigd is weergegeven.

figuur 1



Eén van de reacties die in figuur 1 is weergegeven, is de omzetting van pyruvaat tot lactaat. Dit is een redoxreactie.

Pyruvaat is het zuurrestion van pyrodruivenzuur; de systematische naam van pyrodruivenzuur is 2-oxopropaanzuur (voor de betekenis van 'oxo' zie Binas-tabel 66D).

Lactaat is het zuurrestion van melkzuur (2-hydroxypropaanzuur).

- 4p **10** Geef de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van pyruvaat tot lactaat. Geef pyruvaat en lactaat in structuurformules weer. In de vergelijking van deze halfreactie komen, behalve de formules van pyruvaat en lactaat, onder andere ook OH^- en H_2O voor.

In figuur 1 is te zien dat ook gassen ontstaan. De ontstane gassen zijn waarschijnlijk de oorzaak van een opgeblazen gevoel bij mensen, die aan lactose-intolerantie lijden. Eén van die gassen is waterstof.

Een veel toegepaste methode om lactose-intolerantie vast te stellen, is de zogenoemde waterstof-ademtest. Een klein percentage van de waterstof, die bij de omzetting van lactose ontstaat, wordt door de proefpersoon uitgedemd.

De waterstof-ademtest gaat als volgt.

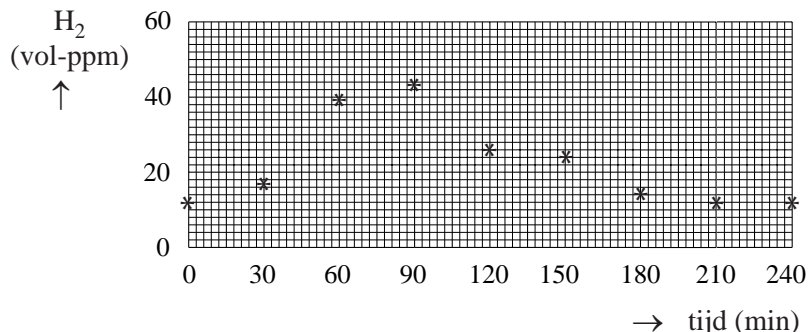
- Voorafgaand aan de test eet en drinkt de proefpersoon een aantal dagen volledig lactosevrij.
- In de eerste meting na deze dagen wordt bepaald hoeveel volume-ppm waterstof de proefpersoon uitademt (de zogenoemde nulmeting).
- Na de nulmeting drinkt de proefpersoon een oplossing met daarin 50 g lactose.
- Vervolgens wordt gedurende enkele uren elk half uur gemeten hoeveel waterstof (in volume-ppm) de proefpersoon uitademt.

De test is positief, dat wil zeggen wijst op lactose-intolerantie, wanneer op enig moment 20 volume-ppm waterstof meer wordt afgelezen dan bij de nulmeting.

De nulmeting is nodig omdat waterstof ook kan ontstaan als omzettingsproduct van eiwitten en andere koolhydraten dan lactose.

Bij een bepaalde proefpersoon is de waterstof-ademtest uitgevoerd. De gemeten waarden zijn weergegeven in onderstaand diagram.

diagram



- 1p **11** Leid met behulp van het diagram af of de resultaten van de waterstof-ademtest wijzen op lactose-intolerantie van de proefpersoon.

Bij onderzoek naar de hoeveelheid waterstof die in aanwezigheid van micro-organismen in de dikke darm uit lactose kan ontstaan, heeft men gevonden dat uit 1,0 mol lactose 5,5 mol H₂ kan ontstaan. Bij de waterstof-ademtest blijkt dat van de mogelijke hoeveelheid waterstof die kan ontstaan uit de 50 g lactose maar een zeer gering deel in de uitgeademde lucht terechtkomt.

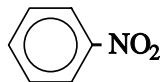
- 5p **12** Bereken hoeveel procent van de hoeveelheid waterstof, die uit 50 g lactose kan worden gevormd, deze proefpersoon gedurende de eerste drie uren van het onderzoek heeft uitgeademd. Ga daarbij uit van de volgende gegevens:
- de uitgeademde lucht van de proefpersoon, waarvan de meetgegevens in het diagram zijn weergegeven, bevatte in de eerste drie uren van het onderzoek gemiddeld 27 volume-ppm waterstof;
 - de proefpersoon ademt per minuut gemiddeld 5,0 dm³ lucht uit;
 - het molair volume van een gas is tijdens de proefomstandigheden 24,0 dm³ mol⁻¹.

Een van de oorzaken voor de geringe hoeveelheid waterstof die in de uitademing wordt gevonden, is dat waterstof in de dikke darm weer kan worden omgezet. Daarvoor zijn verschillende routes gevonden, waarvan de belangrijkste in figuur 1 is aangegeven. Daarbij ontstaat één andere stof die niet in het schema is opgenomen.

- 3p **13** Leg uit of het opgeblazen gevoel bij een lactose-intolerant persoon toeneemt of afneemt of gelijk blijft, naarmate een groter deel van de ontstane waterstof wordt omgezet tot methaan. Gebruik in je uitleg een reactievergelijking, afgeleid uit het schema in figuur 1.

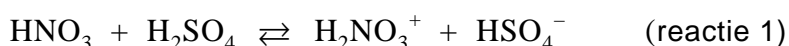
Nitrobenzeen

Nitrobenzeen is een veel gebruikte grondstof. De structuurformule kan als volgt worden weergegeven:



Nitrobenzeen kan worden bereid uit benzeen en nitreerzuur, een oplossing met een hoge concentratie aan zwavelzuur en salpeterzuur.

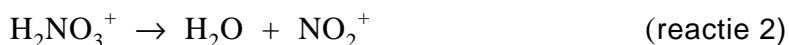
De vorming van nitrobenzeen met behulp van nitreerzuur, kan met drie reactievergelijkingen worden weergegeven:



Dit is een zuurbase-evenwicht.

- 2p **14** Leg uit of salpeterzuur in deze reactie als zuur of als base reageert.

De gevormde ionen H_2NO_3^+ vallen uiteen:



Nitrobenzeen wordt gevormd doordat NO_2^+ reageert met benzeen:



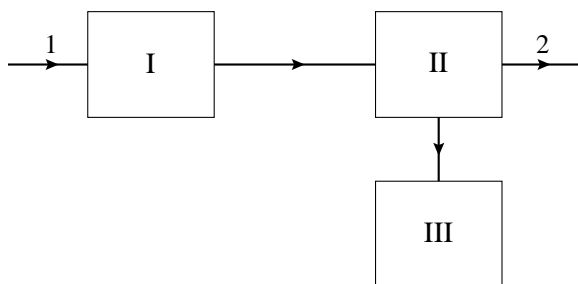
Twee leerlingen, Gerrit en Frank, bespreken deze bereiding van nitrobenzeen. Gerrit is van mening dat zwavelzuur als katalysator optreedt. Frank vindt dat je dat op basis van deze drie reacties alleen niet kunt zeggen.

- 3p **15** Leg uit waarom Gerrit gelijk zou kunnen hebben.
1p **16** Geef een argument voor de opvatting van Frank.

Bij de industriële bereiding van nitrobenzeen worden de beginstoffen die niet hebben gereageerd uit het reactiemengsel afgescheiden en gerecirculeerd. Op deze wijze is het mogelijk de beginstoffen volledig om te zetten.

Een bestaand continu proces (na de opstartfase) is schematisch weergegeven in het bijgaande onvolledige blokschema (zie volgende pagina). In dit schema ontbreekt een aantal stofstromen met de bijbehorende stoffen. Er zijn drie blokken getekend: een reactor (I), een scheidingsruimte (II) en een ruimte om het mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur dat uit de scheidingsruimte komt, te behandelen zodat het weer in het productieproces kan worden gebruikt (III).

blokschema



In de reactor (I) worden benzeen en nitreerzuur geleid. Bij temperaturen tussen 90 °C en 135 °C vindt hier een gedeeltelijke omzetting van het benzeen tot nitrobenzeen plaats.

De stoffen uit de reactor worden in de scheidingsruimte (II) geleid. Hier wordt het mengsel gescheiden in:

- nitrobenzeen
 - benzeen
 - een oplossing van zwavelzuur en het salpeterzuur dat niet heeft gereageerd.
- Deze oplossing wordt in ruimte III geconcentreerd door er water uit te verdampen. Voordat de ingedamppte oplossing in de reactor wordt gepompt, wordt er door toevoegen van salpeterzuur voor gezorgd dat het mengsel de juiste samenstelling heeft.

- 5p **17** Neem het hiervoor getekende onvolledige blokschema over en maak het compleet door de ontbrekende stofstromen in te tekenen. Zet zowel bij de reeds getekende stofstromen als bij de zelf getekende stofstromen de bijbehorende stof(fen) door het plaatsen van cijfers. Gebruik daarvoor de volgende aanduidingen:

1 = benzeen;

2 = nitrobenzeen;

3 = salpeterzuur;

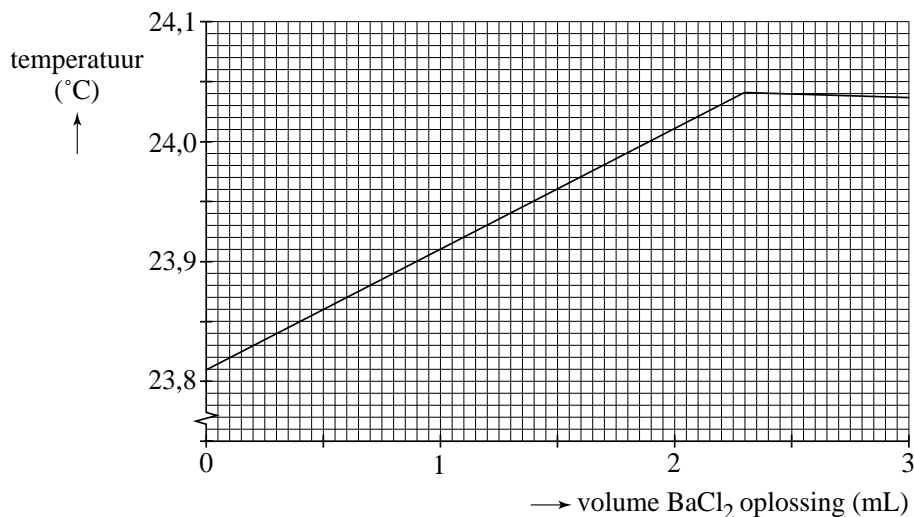
4 = water;

5 = zwavelzuur.

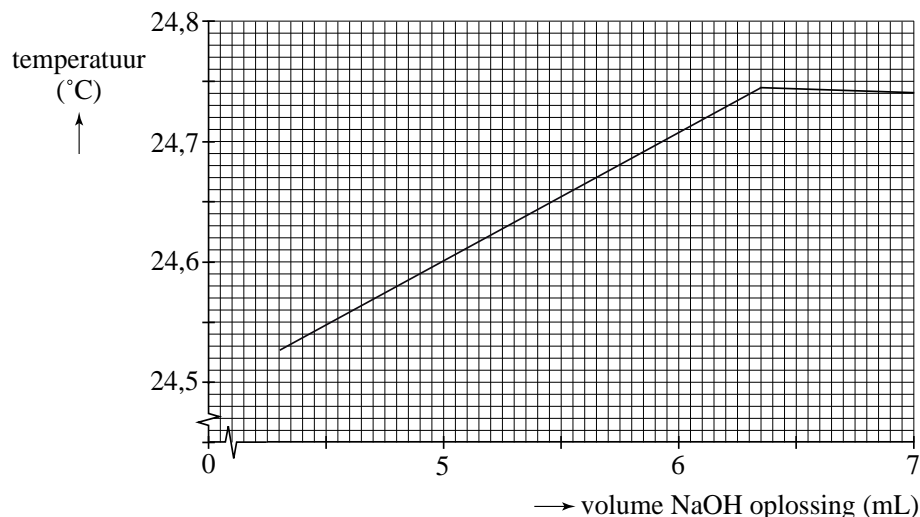
Het is mogelijk dat de cijfers 1 tot en met 5 meerdere keren moeten worden gebruikt.

De samenstelling van het nitreerzuur wordt regelmatig gecontroleerd. Daartoe wordt een thermometrische titratie gebruikt.

Tijdens zo'n bepaling wordt 2,00 mL nitreerzuur verdund tot 20,0 mL. Uit deze oplossing wordt 2,00 mL gepipetteerd in een titreervaatje waarin een temperatuursensor is aangebracht. Er wordt getitreerd met een oplossing van 1,00 M bariumchloride. Alle H_2SO_4 , HSO_4^- en SO_4^{2-} worden omgezet tot BaSO_4 . Tijdens de bepaling wordt continu de temperatuur gemeten. Het diagram waarin de gemeten temperatuur is uitgezet tegen het toegevoegde volume bariumchloride-oplossing staat hieronder:



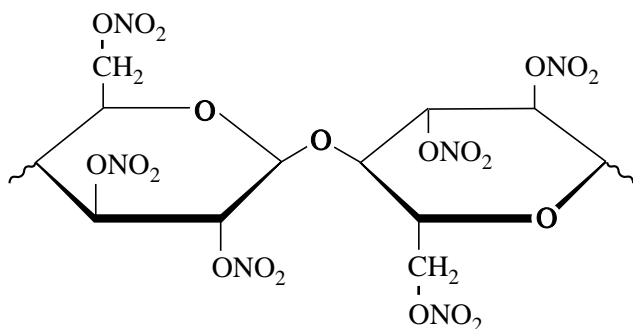
De inhoud van het titreervaatje wordt nog een keer getitreerd, nu met 0,85 M natronloog. Alle gebonden en vrije H^+ ionen reageren met de OH^- ionen tot watermoleculen. Ook hier wordt continu de temperatuur gemeten. Resultaat:



- 5p **18** Bereken zowel de molariteit van het zwavelzuur als van het salpeterzuur in het onderzochte nitreerzuur.

Oude films

Film bestaat uit een dragermateriaal en een beeldlaag. Oude films hebben voornamelijk cellulosenitraat als dragermateriaal. In deze opgave worden dergelijke films 'nitraatfilms' genoemd. Het cellulosenitraat wordt gemaakt door het polymeer cellulose te laten reageren met salpeterzuur. De hydroxylgroepen (OH groepen) worden daarbij vervangen door nitraatgroepen. Hieronder staat de schematische structuurformule van twee monomeereenheden van het polymeer dat is ontstaan wanneer alle hydroxylgroepen in cellulose zijn vervangen door nitraatgroepen.



Bij de bereiding van cellulosenitraat dat voor films wordt gebruikt, mogen niet alle hydroxylgroepen worden omgezet tot nitraatgroepen. Naarmate het aantal nitraatgroepen groter is, is de stof namelijk explosiever. Cellulosenitraat dat als drager voor filmmateriaal wordt gebruikt, mag daarom niet meer dan 12,6 massaprocent N bevatten.

Door bepaling van het massapercentage N kan worden berekend hoeveel hydroxylgroepen gemiddeld per monomeereenheid in cellulose zijn omgezet tot nitraatgroepen. In de formule voor cellulosenitraat kan dit aantal worden weergegeven met x ; x hoeft geen geheel getal te zijn.

Van een monster cellulosenitraat bleek het massapercentage N 12,1 te zijn.

- 1p **19** Geef de formule van een monomeereenheid in cellulosenitraat, waarbij x hydroxylgroepen zijn omgezet tot nitraatgroepen. Ga uit van de volgende formule van een monomeereenheid in cellulose: $C_6H_7O_2(OH)_3$.
- 4p **20** Bereken het gemiddelde aantal hydroxylgroepen (x) dat per monomeereenheid is omgezet tot nitraatgroepen wanneer het massapercentage N in cellulosenitraat 12,1% bedraagt.

Tijdens het vertonen van een film met behulp van een filmprojector kan de temperatuur behoorlijk oplopen. Daarbij kan het cellulosenitraat gemakkelijk in brand vliegen. Zo'n brand is erg lastig te doven omdat cellulosenitraat, anders dan de meeste brandbare materialen, geen zuurstof (O_2) nodig heeft om te blijven branden.

- 4p **21** Laat met behulp van een reactievergelijking zien dat voor deze 'verbranding' geen zuurstof (O_2) nodig is.
- Gebruik voor cellulosenitraat de formule $(C_6H_7O_{11}N_3)_n$.
 - Ga ervan uit dat bij de 'verbranding' uitsluitend koolstofdioxide, koolstofmonoxide, stikstof en water ontstaan.

Volgens brandbeveiligingsvoorschriften kan een in brand gevlogen nitraatfilm niet met schuim of water worden geblust. Toch gaat een dergelijke brand op den duur wel uit wanneer men met water blust.

- 1p **22** Leg uit waarom water toch geschikt is als blusmiddel voor een in brand gevlogen nitraatfilm.

Er is veel historisch interessant beeldmateriaal vastgelegd op nitraatfilms, dus is het belangrijk om die oude films goed te conserveren. Een probleem bij nitraatfilms is dat bij langdurige opslag de beelden kunnen vervagen. Dat komt doordat cellulosenitraat kan hydrolyseren. Bij deze hydrolyse worden de ONO_2 groepen omgezet tot OH groepen waarbij tevens salpeterzuur ontstaat. De hydrolyseproducten diffunderen langzaam door het dragermateriaal en kunnen in contact komen met de beeldlaag. Op de beeldlaag bevindt zich metallisch zilver dat de zwarting op de film veroorzaakt. Door reactie van één van de hydrolyseproducten van cellulosenitraat met het metallisch zilver vervagen de beelden.

Halverwege de vorige eeuw is men overgestapt op het gebruik van zogenoemde acetaatfilms. Hierin is cellulose-acetaat (cellulose-ethanoaat) het dragermateriaal. In cellulose-acetaat zijn de OH groepen van het cellulose veresterd met azijnzuur (ethaanzuur). Cellulose-acetaat is veel minder brandbaar dan cellulosenitraat. Bij langdurige opslag van films met cellulose-acetaat als dragermateriaal ('acetaatfilms') kan ook hydrolyse optreden van het cellulose-acetaat, maar dat leidt niet tot vervaging van de beelden op de film.

- 3p **23** Leg uit waarom nitraatfilms wel vervagen bij langdurige opslag en acetaatfilms niet. Vermeld in je uitleg het type reactie dat optreedt bij de vervaging van de nitraatfilms.