

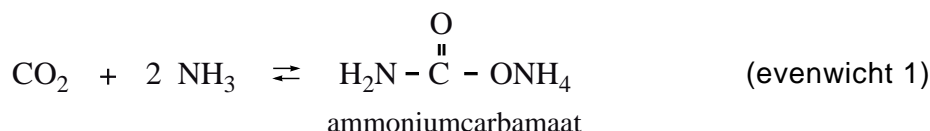
De productie van ureum

Ureum, $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$, en ammoniumnitraat zijn beide stikstofmeststoffen. Het gehalte stikstof in een meststof is van belang voor de dosering die de gebruiker moet toepassen.

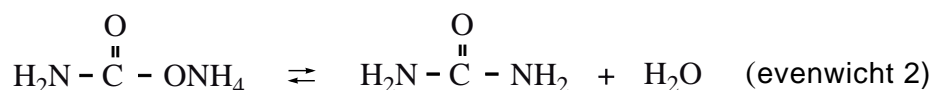
- 3p 1 Is het massapercentage N in ureum hoger dan, of gelijk aan, of lager dan het massapercentage N in ammoniumnitraat? Geef een verklaring voor je antwoord.

In de industrie wordt ureum gemaakt uit de grondstoffen koolstofdioxide en ammoniak. De synthese verloopt in twee reactiestappen.

In de eerste stap ontstaat, in een evenwichtsreactie, de stof ammoniumcarbamaat:



In de tweede stap wordt het ammoniumcarbamaat omgezet tot ureum en water. Ook dit is een evenwichtsreactie:



Beide stappen verlopen in één reactievat. De omstandigheden in het reactievat zijn zodanig dat ammoniumcarbamaat en ureum vloeibaar zijn.

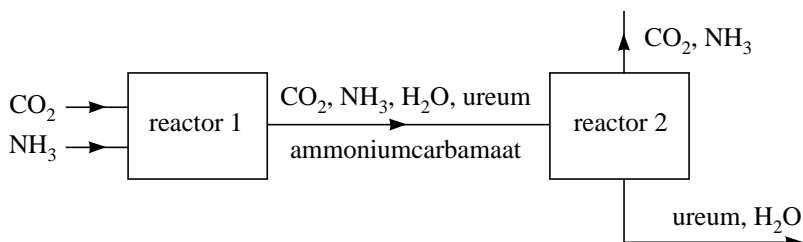
De reactie naar rechts van evenwicht 1 is exotherm.

De reactie naar rechts van evenwicht 2 is endotherm.

In een bepaald type ureumfabriek worden koolstofdioxide en ammoniak in de molverhouding $\text{CO}_2 : \text{NH}_3 = 1,00 : 2,95$ in de reactor geleid. Onder de omstandigheden die in de reactor heersen, wordt 60% van het koolstofdioxide omgezet.

- 2p 2 Bereken de molverhouding $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$ waarin deze stoffen de reactor verlaten.

Hieronder is een deel van het blokschema weergegeven van deze ureumsynthese. Dit blokschema is ook afgebeeld op de uitwerkbijlage die bij deze opgave hoort.



In reactor 1 vinden de beide hiervoor vermelde evenwichtsreacties plaats (evenwicht 1 en evenwicht 2). Vanwege de optredende evenwichten komt uit reactor 1 een mengsel van koolstofdioxide, ammoniak, water, ureum en ammoniumcarbamaat. De omstandigheden in reactor 2 zijn zodanig dat het ammoniumcarbamaat hierin wordt omgezet tot ammoniak en koolstofdioxide: evenwicht 1 loopt af naar links. Doordat de omstandigheden in reactor 2 verschillen van de omstandigheden in reactor 1, wordt ook de ligging van evenwicht 2 beïnvloed. De reacties van evenwicht 2 verlopen echter veel langzamer dan de reacties van evenwicht 1, daarom mag worden aangenomen dat de omzetting van ammoniumcarbamaat tot koolstofdioxide en ammoniak de enige reactie is die in reactor 2 plaatsvindt.

- 4p **3** Hoe moeten de omstandigheden wat betreft temperatuur en druk in reactor 2 zijn om te bewerkstelligen dat hierin het ammoniumcarbamaat wordt omgezet tot koolstofdioxide en ammoniak? Geef een verklaring voor je antwoord.

Uit het mengsel dat in reactor 2 ontstaat, zijn het koolstofdioxide en de ammoniak gemakkelijk te scheiden van het ureum en het water. Het koolstofdioxide en de ammoniak wil men terugvoeren naar reactor 1. Om technische redenen is het echter noodzakelijk om deze gassen eerst te scheiden en ze vervolgens afzonderlijk terug te voeren naar reactor 1. Om het koolstofdioxide en de ammoniak van elkaar te scheiden, leidt men deze gassen in een reactor, reactor 3. In deze reactor wordt tevens een oplossing van zwavelzuur geleid. De ammoniak reageert in deze oplossing, het koolstofdioxide niet.

De oplossing die in reactor 3 ontstaat, wordt naar een volgende reactor, reactor 4, geleid. In reactor 4 wordt tevens een oplossing van natriumhydroxide geleid. Bij de reactie die in reactor 4 optreedt, komt de ammoniak weer vrij.

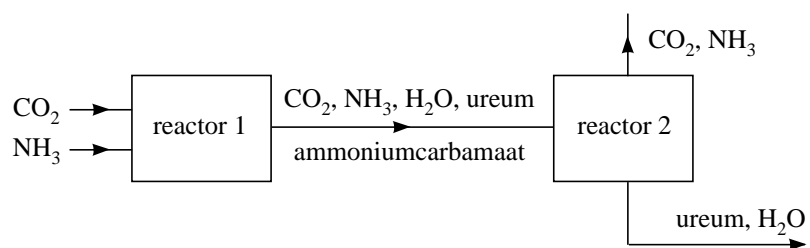
- 3p **4** Maak het blokschema af dat op de uitwerkbijlage bij deze opgave is gegeven.
- Gebruik daarvoor:
 - een blok voor reactor 3;
 - een blok voor reactor 4;
 - lijnen met pijlen voor de stofstromen die reactor 3 en reactor 4 ingaan en verlaten.
 - Zet bij de zelfgetekende stofstromen de formules van de stoffen of soorten deeltjes die bij die stofstromen horen.

Door het recyclen van het koolstofdioxide en de ammoniak, is het rendement van de productie van ureum uit beide stoffen 100%. Drie oorzaken bepalen echter dat de atomefficiëntie van het proces lager is dan 100%.

- 3p **5** Leg uit welke drie oorzaken bepalen dat de atomefficiëntie lager is dan 100%.

uitwerkbijlage

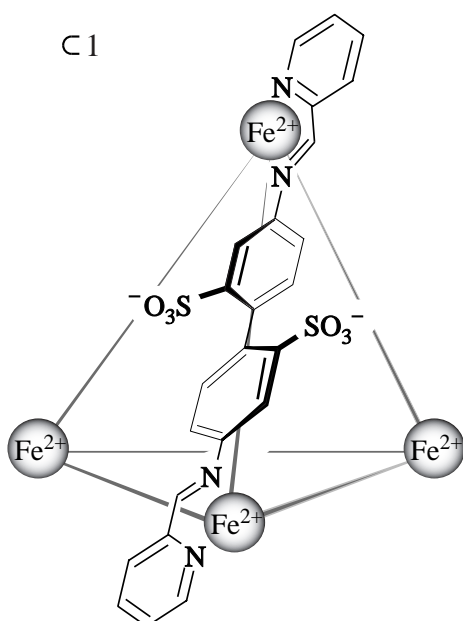
4



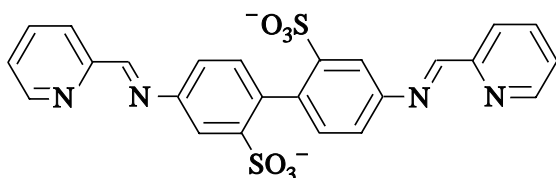
Gekooïd transport van geneesmiddelen

Britse en Finse geleerden hebben een nieuwe procedure ontwikkeld voor het transport van (kwetsbare of moeilijk oplosbare) stoffen. Deze methode zou kunnen worden toegepast om geneesmiddelen zo door het lichaam te transporteren dat ze 'ongeschonden' op de plaats van bestemming aankomen. Het principe van deze methode is dat moleculen van de geneesmiddelen worden opgesloten in een oplosbare kooi-structuur. Onderzocht is of het mogelijk is om cyclohexaan (C_6H_{12}) in onderstaand complex ion, aangeduid met C 1, op te sluiten en zo in water oplosbaar te maken.

Figuur 1: Het complexe ion C 1



Dit complex ion heeft een tetraëdervormige structuur, waarin elke ribbe wordt ingenomen door een groot ion. In de tekening is slechts één ribbe-ion weergegeven. Elk ribbe-ion bindt aan weerszijden met een Fe^{2+} ion. Om de tetraëder te kunnen vormen is het noodzakelijk dat in de ribbe-ionen de stikstofatomen op één lijn liggen, zoals in onderstaande structuurformule te zien is.



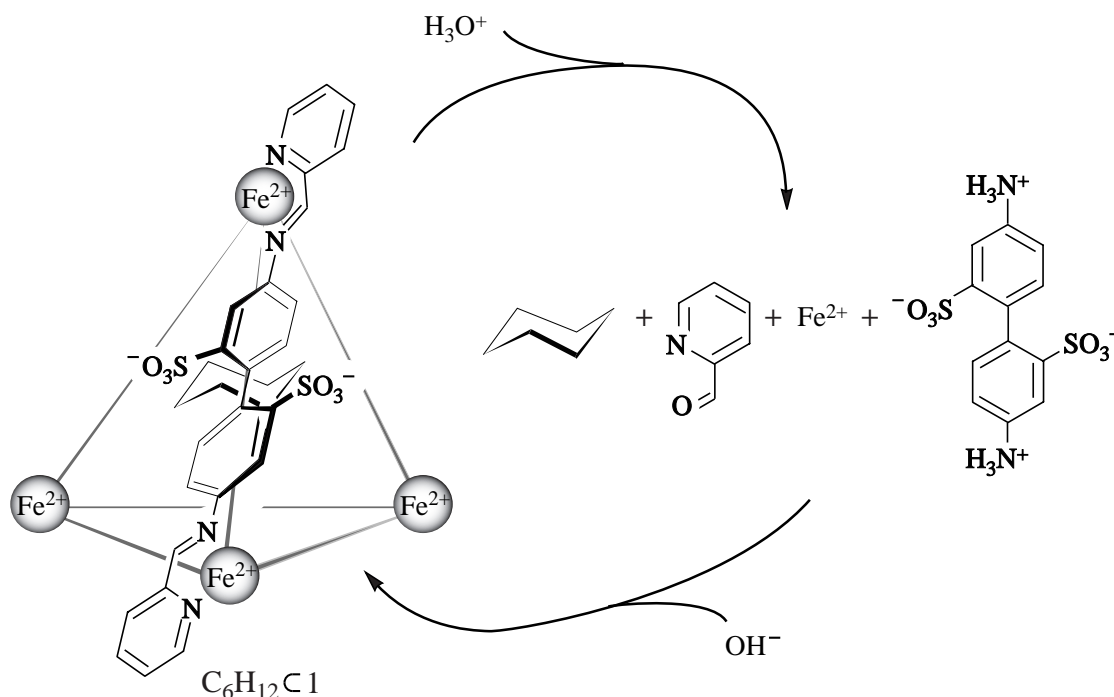
Elk ribbe-ion is in de tetraëder zo georiënteerd dat de beide sulfonaatgroepen (SO_3^-) uit de tetraëder naar buiten steken. De beide benzeenringen zijn hierdoor naar binnen gericht. Het zo gevormde C 1 is oplosbaar in water. Dat komt omdat deeltjes C 1 kunnen worden gehydrateerd.

2p 6 Leg uit waarom deeltjes C 1 kunnen worden gehydrateerd.

Een deeltje C1 kan één molecuul cyclohexaan opnemen. Het daarbij gevormde product wordt aangeduid met $C_6H_{12}C1$. De cyclohexaanmoleculen zijn nu als het ware opgesloten in een kooi. Cyclohexaan lost niet in water op, maar $C_6H_{12}C1$ wel. Door cyclohexaan om te zetten tot $C_6H_{12}C1$, is het dus mogelijk om cyclohexaanmoleculen door water te transporteren. Daarbij kunnen de cyclohexaanmoleculen niet uit de kooi ontsnappen.

- 3p 7 Geef een verklaring voor het feit dat in een oplossing met $C_6H_{12}C1$ de cyclohexaanmoleculen niet uit de kooi kunnen ontsnappen. Gebruik in je verklaring onder andere namen van bindingen.

Cyclohexaan blijkt onder specifieke omstandigheden wel vrij te kunnen komen uit $C_6H_{12}C1$. Eén manier is door een zuur aan de oplossing met $C_6H_{12}C1$ toe te voegen. Door vervolgens de oplossing weer neutraal of basisch te maken, ontstaat weer $C_6H_{12}C1$. Dit omkeerbare proces is hieronder schematisch weergegeven.



- 3p 8 Leid af in welke molverhouding $C_6H_{12}C1$ en H_3O^+ in deze reactie met elkaar reageren.

In hun publicatie hebben de onderzoekers de bereiding van $C_6H_{12}C1$ als volgt beschreven:

- voeg 107 mg C1 (0,032 mmol) samen met 3,0 mL water en een overmaat cyclohexaan;
- roer en verhit het mengsel en verwijder na afloop van de reactie de ontledingsproducten en de overmaat water en cyclohexaan.

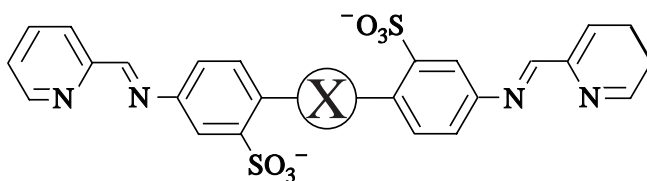
Na deze stappen bleek er 101 mg $C_6H_{12}C1$ te zijn gevormd.

3p **9** Bereken het rendement van deze omzetting.

Omdat de omgeving van een tumor vaak wat zuurder is dan elders, zou een dergelijke kooistructuur heel geschikt kunnen zijn om een geneesmiddelmolecuul bij een tumor te brengen. Een probleem is echter dat de meeste moleculen van geneesmiddelen groter zijn dan een molecuul cyclohexaan. Er moet dus een nieuw complex worden ontworpen waarin grotere moleculen passen. Dit complex wordt aangeduid met C2; een molecuul geneesmiddel opgesloten in C2 wordt aangeduid met geneesmiddel C2. Als C2 eenmaal is gemaakt, moet worden gecontroleerd of het daadwerkelijk het geneesmiddelmolecuul vasthoudt in basisch/neutraal milieu en loslaat in zuur milieu. Hiervoor dient eerst een zogenoemde *in vitro* test te worden uitgevoerd - dit is een test zonder proefdieren of proefpersonen.

2p **10** Beschrijf globaal hoe zo'n test moet worden uitgevoerd. Ga er vanuit dat geneesmiddel C2 in vaste vorm aanwezig is.

Een groter complex kan worden verkregen door grotere ribbe-ionen met een lineaire structuur te gebruiken. Zo'n groter ribbe-ion zou kunnen worden gemaakt door tussen de benzeenringen van het oorspronkelijke ribbe-ion een groep X aan te brengen. Zie onderstaande structuurformule:

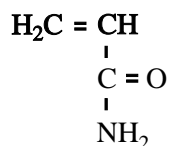


4p **11** Geef van elk van onderstaande groepen de ruimtelijke structuur en leg aan de hand daarvan uit of die groep in aanmerking komt om als groep X te gebruiken:

- $X = -(CH_2)_2-$
- $X = -(CH)_2-$
- $X = -C_2-$

Acrylamide

Acrylamide heeft de volgende structuurformule:

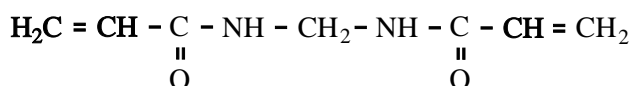


Acrylamide kan gemakkelijk polymeriseren. Door additiepolymerisatie ontstaat dan polyacrylamide. Polyacrylamide wordt onder andere als superabsorberend materiaal gebruikt. Er wordt beweerd dat polyacrylamide tot honderd maal zijn eigen massa aan water kan opnemen.

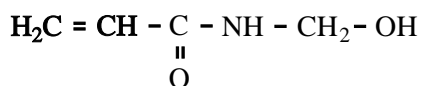
- 3p **12** Bereken hoeveel watermoleculen per acrylamide-eenheid zijn gebonden wanneer polyacrylamide honderd maal zijn eigen massa aan water heeft opgenomen. Geef je antwoord in twee significante cijfers.

Polyacrylamide is een ketenpolymeer. Maar wanneer acrylamide polymeriseert in aanwezigheid van de stof N,N-methyleen-bisacrylamide ontstaat een netwerkpolymeer.

- 2p **13** Geef een gedeelte van een molecuul polyacrylamide in structuurformule weer. Dit gedeelte moet komen uit het midden van het molecuul en bestaan uit drie acrylamide-eenheden.
- 2p **14** Leg uit dat een netwerkpolymeer ontstaat wanneer polymerisatie optreedt in een mengsel van acrylamide en N,N-methyleen-bisacrylamide. De structuurformule van N,N-methyleen-bisacrylamide is als volgt:



Netwerkpolymeren van acrylamide en N,N-methyleen-bisacrylamide worden sinds de jaren vijftig van de vorige eeuw veel in de bouw toegepast als voegmiddel in metselwerk. Al snel na de introductie van acrylamide ontdekte men dat deze stof schadelijk kan zijn voor het zenuwstelsel. Dit was de reden waarom men ertoe overging om acrylamide te vervangen door het minder schadelijke N-methylolacrylamide. De structuurformule van N-methylolacrylamide is als volgt:



N-methylolacrylamide kan worden verkregen door reactie van acrylamide met een stof X. Bij deze reactie is N-methylolacrylamide het enige reactieproduct.

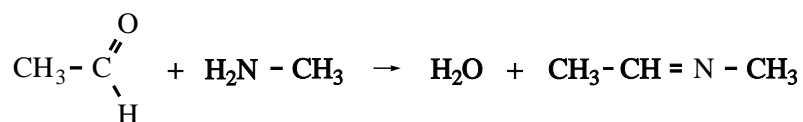
- 2p **15** Geef de structuurformule van de bedoelde stof X.

Tijdens de bouw van een spoorwegtunnel in Zweden kreeg men last van water dat door spleten in de tunnelwand lekte. Om deze spleten te dichten, injecteerde men ze met een mengsel van N-methylolacrylamide en N,N-methyleen-bisacrylamide en liet dat polymeriseren. Het lekken hield op, maar de tunnelarbeiders klaagden over 'verdovende prikkelingen in armen en benen'. Deze verschijnselen kwamen overeen met wat mag worden verwacht bij een acrylamide-vergiftiging.

Het mengsel van N-methylolacrylamide en N,N-methyleen-bisacrylamide werd door een Franse fabriek geleverd in vaten. Volgens de opgave van de fabrikant bevatte dit mengsel slechts een gering percentage acrylamide. Toen men echter de inhoud van de vaten in Zweden onderzocht, bleek dat het gehalte aan acrylamide in het mengsel aanzienlijk hoger was dan door de fabrikant was opgegeven.

- 1p **16** Geef een mogelijke chemische verklaring voor het feit dat het gehalte acrylamide hoger was dan door de fabriek was opgegeven. Neem aan dat zowel de Fransen als de Zweden het acrylamide-gehalte juist hebben bepaald en dat bij het vervoer van Frankrijk naar Zweden de vaten dicht zijn gebleven.
- 1p **17** Wat moet je onderzoeken aan het mengsel van N-methylolacrylamide en N,N-methyleen-bisacrylamide om je veronderstelling te toetsen?

Bij onderzoek bleek inderdaad dat de tunnelarbeiders te hoge gehalten aan acrylamide in hun bloed hadden. Ook werd een controlegroep van mensen onderzocht die niet was blootgesteld aan het mengsel van N-methylolacrylamide en N,N-methyleen-bisacrylamide. Tot veler verrassing bleek dat de mensen uit de controlegroep ook relatief hoge gehalten aan acrylamide in hun bloed hadden. Nader onderzoek toonde aan dat acrylamide voorkomt in veel zetmeelhoudende producten die gebakken, gegrild of gefrituurd waren, zoals patates frites, chips, koekjes en pepernoten. De grondstoffen voor deze voedingsmiddelen bevatten geen acrylamide. Het wordt naar alle waarschijnlijkheid gevormd in de zogenoemde Maillardreactie, een reactie tussen suikers en aminozuren die bij bakken, grillen en frituren zorgt voor onder andere de bruine kleur. De Maillardreactie verloopt in een aantal stappen. In de eerste stap reageert de aldehyde groep van een suikermolecuul met een NH₂ groep. Bij deze reactie ontstaan een zogenoemd imine en water. Een voorbeeld van de vorming van een imine is de reactie tussen ethanal en methaanamine:



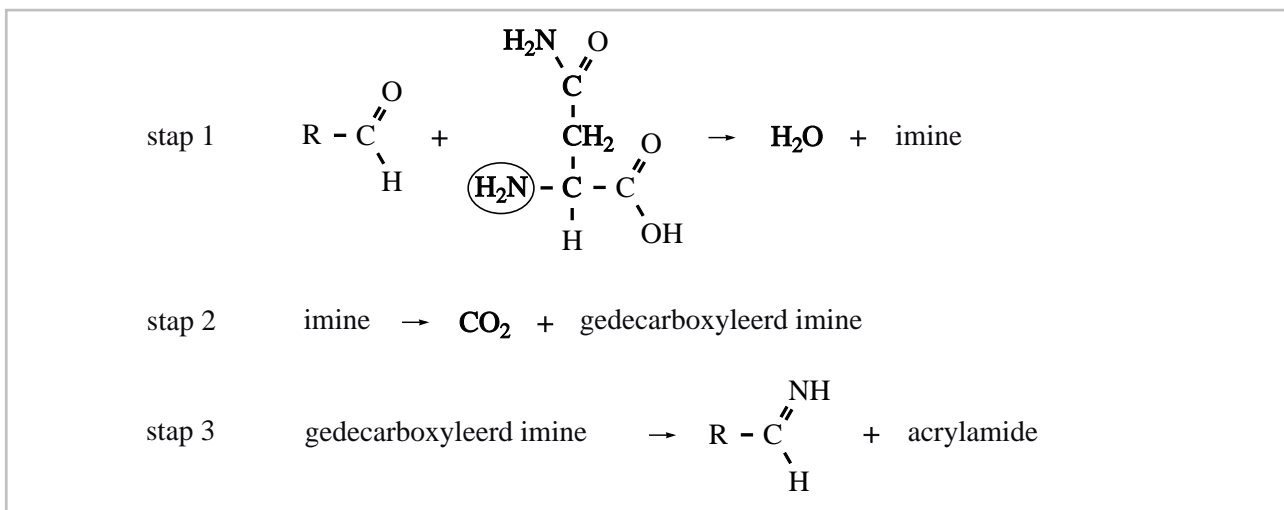
Men veronderstelt dat in de Maillardreactie waarbij acrylamide ontstaat, glucose reageert met het aminozuur asparagine. Glucosemoleculen komen behalve in de ringstructuur ook voor in een open ketenstructuur met een aldehyde groep.

Voor de vorming van acrylamide uit glucose en asparagine heeft men een aantal mechanismen bedacht. Eén van die mechanismen is hieronder

weergegeven. Voor het glucosemolecuul is hierin de notatie $R - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$ gebruikt.

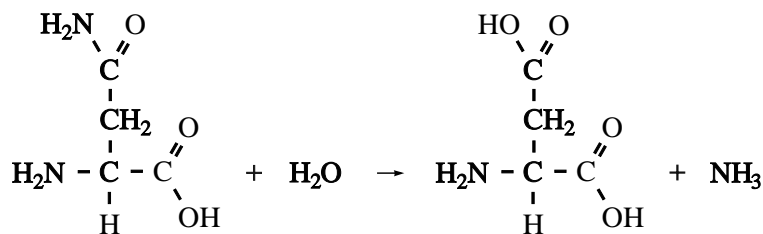
Omdat een asparaginemolecuul twee NH_2 groepen heeft, kan zo'n molecuul op twee manieren met een glucosemolecuul reageren. Alleen de reactie van een glucosemolecuul met de omcirkelde NH_2 groep leidt tot de vorming van een acrylamidemolecuul.

reactiemechanisme



- 3p 18 Geef de structuurformules van het imine en van het 'gedecarboxyleerde imine' die in respectievelijk stap 1 en stap 2 van de vorming van acrylamide worden gevormd. Gebruik voor de restgroep van het glucosemolecuul de notatie R. Noteer je antwoord als volgt:
 imine: ...
 gedecarboxyleerd imine: ...

Om na te gaan of inderdaad asparagine de bron is van het ontstaan van acrylamide heeft men een onderzoek uitgevoerd waarbij gebruik is gemaakt van het enzym asparaginase. Dit enzym katalyseert de volgende reactie:



Dit onderzoek is uitgevoerd met behulp van aardappelpuree die wordt gegrild bij een temperatuur die hoog genoeg is om de Maillardreactie te laten optreden.

- 2p 19 Beschrijf globaal hoe je zo'n onderzoek zou kunnen uitvoeren.

Sulfaat in afvalwater

In rioolwater en industrieel afvalwater komt sulfaat (SO_4^{2-}) voor. Onder anaërobe (zuurstofloze) omstandigheden kunnen bacteriën sulfaat omzetten tot het waterstofsulfide-ion (HS^-). HS^- is een deeltje dat in water reageert als zwak zuur maar ook als zwakke base. De K_z van HS^- bedraagt $1,1 \cdot 10^{-12}$ en de K_b van HS^- is $1,1 \cdot 10^{-7}$.

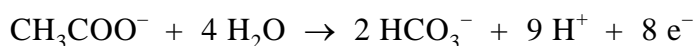
- 2p **20** Leg uit of een oplossing van natriumwaterstofsulfide (NaHS) in water zuur of basisch is.

Bij lage pH waarden zal in een oplossing waarin HS^- voorkomt H_2S ontstaan. Dit is een gas dat onaangenaam ruikt (rotte eieren) en bovendien giftig is. Het ontstaan van H_2S kan worden tegengegaan door de pH te verhogen van een oplossing waarin HS^- voorkomt. In de industrie wordt dit gedaan door kalkmelk aan afvalwater toe te voegen.

Kalkmelk kan men bereiden door een overmaat calciumoxide in water te brengen. Per liter water wordt dan 50 gram calciumoxide toegevoegd. Er zal dan een suspensie van calciumhydroxide ontstaan met een pH van 12,32 (298 K).

- 5p **21** Bereken hoeveel gram calciumhydroxide per liter in een dergelijke suspensie in vaste vorm aanwezig is. Je mag aannemen dat al het calciumoxide met water heeft gereageerd.

De door bacteriën uitgevoerde omzetting van SO_4^{2-} tot HS^- is een redoxreactie. Sulfaat reageert hierbij als oxidator. De reductor is in veel gevallen acetaat (ethanoaat). De vergelijking van de halfreactie van acetaat kan als volgt worden weergegeven:



- 3p **22** Geef de vergelijking van de halfreactie van sulfaat. In deze vergelijking komen behalve SO_4^{2-} en HS^- onder andere ook H^+ en H_2O voor.
- 2p **23** Leid met behulp van de vergelijkingen van beide halfreacties de totale reactievergelijking af voor deze bacteriële omzetting van SO_4^{2-} tot HS^- .

Van de atoomsoort zwavel komen in de natuur meerdere stabiele isotopen voor. In onderstaande tabel staan gegevens van de twee meest voorkomende zwavelisotopen. In het vervolg van deze opgave mogen andere zwavelisotopen buiten beschouwing worden gelaten.

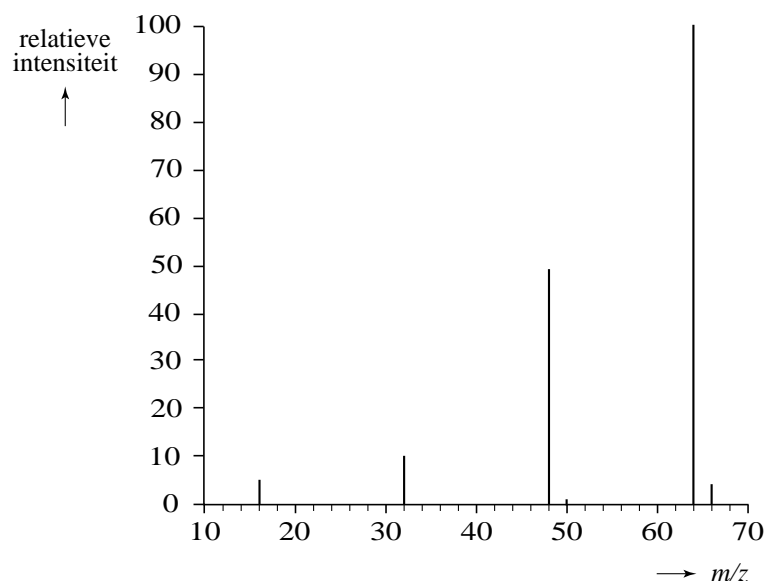
	^{32}S	^{34}S
atoommassa (u)	31,97207	33,96787
voorkomen in de natuur (%)	95,02	4,21

Als gevolg van het voorkomen van deze zwavelisotopen bestaan er dus sulfaationen met ^{32}S en met ^{34}S . Uit onderzoek is gebleken dat bij de bacteriële omzetting van SO_4^{2-} tot HS^- zogenoemde isotoopfractionering optreedt. Bacteriën blijken van één van de twee isotopen meer te gebruiken dan van de andere. Dit betekent dat wanneer aan bacteriën een sulfaatoplossing wordt aangeboden waarin SO_4^{2-} met een bepaalde $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding voorkomt, deze isotoopverhouding in het niet omgezette SO_4^{2-} na verloop van tijd zal zijn veranderd. Bovendien is dan ook de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding in het ontstane HS^- anders dan de oorspronkelijke verhouding in het SO_4^{2-} .

Bij een experiment om deze isotoopfractionering te onderzoeken, werd een Na_2SO_4 oplossing aan een bacteriekweek aangeboden. Op verschillende tijdstippen werd een monster van de bacteriekweek genomen. Het eerste monster werd direct na toevoeging van de Na_2SO_4 oplossing genomen ($t = 0$). Het tweede monster werd enige tijd later genomen ($t = 1$). Aan de monsters werd een BaCl_2 oplossing toegevoegd, waardoor al het aanwezige SO_4^{2-} als BaSO_4 werd neergeslagen. Het ontstane mengsel werd vervolgens gefiltreerd en het BaSO_4 in het residu werd in een aantal stappen omgezet tot gasvormig SO_2 . Het ontstane gas werd onderzocht in een massaspectrometer.

Hieronder is het massaspectrum gegeven van het gas dat ontstond na de behandeling van het eerste monster ($t = 0$).

massaspectrum



De $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding werd afgeleid uit de verhouding van de hoogtes van de pieken bij $m/z = 66$ en $m/z = 64$. De $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding is echter niet gelijk aan de verhouding van de hoogte van de pieken bij $m/z = 66$ en $m/z = 64$.

Dat komt omdat de piek bij $m/z = 66$ niet alleen wordt veroorzaakt door deeltjes waarin ^{34}S voorkomt, maar ook door deeltjes waarin deze isotoop niet voorkomt. De verhouding van de piekhoogtes moet hiervoor worden gecorrigeerd.

- 2p **24** Geef de isotopensamenstelling van een deeltje dat geen ^{34}S bevat, maar dat in het massaspectrum van het ontstane gas wel bijdraagt aan de hoogte van de piek bij $m/z = 66$. Neem aan dat het onderzochte gas uitsluitend uit SO_2 bestond.

De verhouding $\frac{\text{piekhoogte bij } m/z = 66}{\text{piekhoogte bij } m/z = 64}$ in de twee onderzochte monsters is in

onderstaande tabel weergegeven. In deze tabel is de correctie voor de aanwezigheid van andere isotopen dan ^{34}S reeds toegepast.

	$t = 0$	$t = 1$
$\frac{\text{piekhoogte bij } m/z = 66}{\text{piekhoogte bij } m/z = 64}$	0,0443	0,0452

- 2p **25** Leg op grond van deze resultaten uit wat bacteriën meer omzetten: $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ of $^{34}\text{SO}_4^{2-}$.

In bovengenoemd experiment is de verandering van de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding bepaald door het SO_4^{2-} te analyseren na een neerslagreactie. De verandering van de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding kun je ook achterhalen door het HS^- , dat bij de bacteriële omzetting is ontstaan, te onderzoeken. Dit gaat echter niet eenvoudig met een neerslagreactie, omdat de meeste waterstofzouten en dus ook de zouten met HS^- goed oplosbaar zijn. Om toch het HS^- in een bacteriekweek via een neerslagreactie en vervolgens met massaspectrometrie van SO_2 te onderzoeken, moeten enkele bewerkingen worden uitgevoerd.

- 3p **26** Beschrijf een methode om, uitgaande van het HS^- in de bacteriekweek, een vast zout te verkrijgen waarmee in een vervolgonderzoek de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding kan worden bepaald. Vermeld in je beschrijving ook de namen van de stoffen en/of oplossingen die moeten worden gebruikt.