

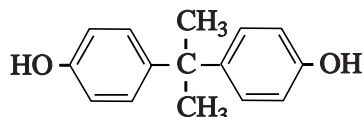
Grensvlakpolymerisatie

De kunststof lexaan wordt toegepast als coating van cd's en bijvoorbeeld als materiaal voor het venster in skibrillen. Lexaan is een zogeheten polycarbonaat. Lexaan wordt gemaakt uit twee monomeren. Eén van de monomeren van lexaan is het gas fosgeen (COCl_2). Fosgeen is een zeer giftig zenuwgas en wordt daarom niet in grote hoeveelheden opgeslagen voor gebruik, maar ter plekke gemaakt uit chloor en koolstofmonoïoxide. In de uitwerkbijlage die bij deze opgave hoort, is een vereenvoudigd en onvolledig blokschema voor de productie van lexaan weergegeven. In reactor 1 (R1) laat men een overmaat koolstofmonoïoxide reageren met chloor. Het chloor reageert hierbij volledig.

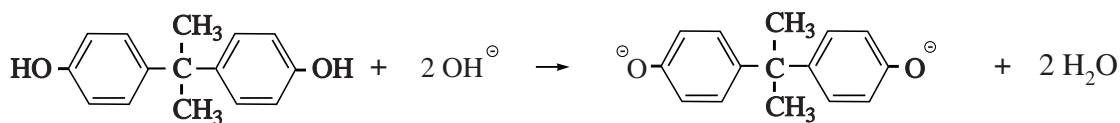
- 2p 1 Laat met een berekening zien of R1 moet worden verwarmd of gekoeld. De vormingswarmte van fosgeen bedraagt $-2,23 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.

Het gevormde fosgeen wordt vervolgens gescheiden van de overmaat koolstofmonoïoxide in scheidingsruimte S1. Fosgeen wordt onderin reactor R2 geleid. R2 bevat twee vloeistoffen die niet met elkaar mengen. De bovenste laag is natronloog. De onderste laag bevat dichloormethaan (CH_2Cl_2).

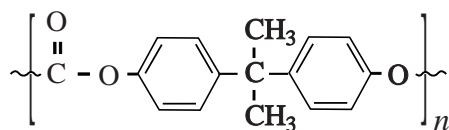
Behalve fosgeen wordt als grondstof voor lexaan bisfenol-A gebruikt, waarvan de structuurformule hieronder is weergegeven.



Bisfenol-A wordt bovenin R2 gebracht. Bisfenol-A reageert met het aanwezige natronloog tot bisfenolaationen, zoals hieronder is weergegeven.



De bisfenolaationen reageren vervolgens aan het grensvlak van beide vloeistoffen met fosgeen tot lexaan. Hieronder is een gedeelte van een polymeerketen van lexaan weergegeven.



De atomefficiëntie, ook wel atomeconomie genoemd, van de vorming van lexaan uit de grondstoffen, kan worden berekend op basis van de reacties die in R2 verlopen. Hierbij is onder andere de molecuulformule van de repeterende eenheid van lexaan nodig.

- 3p **2** Geef de beide reacties die verlopen in R2 in één vergelijking weer. Gebruik molecuulformules voor de organische stoffen.
- 2p **3** Bereken de atomefficiëntie van de vorming van lexaan in R2. De molaire massa van bisfenol-A bedraagt $228,3 \text{ g mol}^{-1}$.

Voor bepaalde toepassingen wordt een variant van het polymeer lexaan geproduceerd. Als aan R2 een bepaald percentage 1,3,5-benzeentriol wordt toegevoegd, ontstaat een netwerkpolymeer.

- 2p **4** Leg uit dat een netwerkpolymeer zal ontstaan als 1,3,5-benzeentriol in R2 wordt toegevoegd.

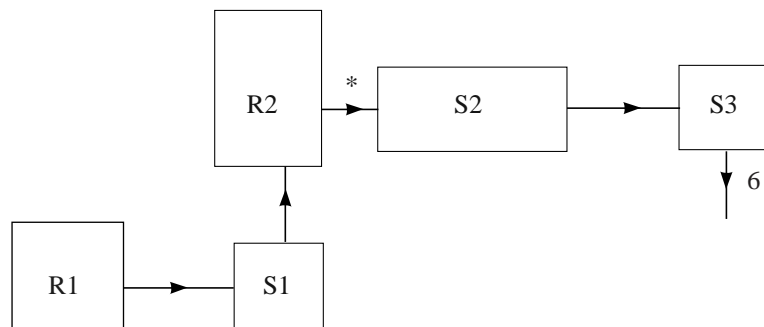
In scheidingsruimte S2 wordt het mengsel afkomstig van R2 gewassen met water. Hierbij worden het overgebleven bisfenol-A en natronloog afgescheiden van het lexaan en dichloormethaan. In S3 wordt lexaan ten slotte gescheiden van dichloormethaan. De overige stoffen afkomstig uit S2 worden opgeslagen.

- 4p **5** Maak het blokschema op de uitwerkbijlage compleet.
- Noteer ontbrekende pijlen en ontbrekende stoffen bij de pijlen. Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen. Hergebruik van de uit S2 afkomstige overige stoffen hoeft niet te worden aangegeven.
 - Bij de stofstroom aangeduid met een * hoef je niets in te vullen.
 - Geef de stofstromen in het schema weer met de volgende cijfers:

1	bisfenol-A / bisfenolaat	6	lexaan
2	chloor	7	natronloog
3	dichloormethaan	8	water
4	fosgeen	9	opgelost natriumchloride
5	koolstofmonoïxide		
 - Cijfers voor de verschillende stofstromen kunnen meerdere malen voorkomen.

uitwerkbijlage

5



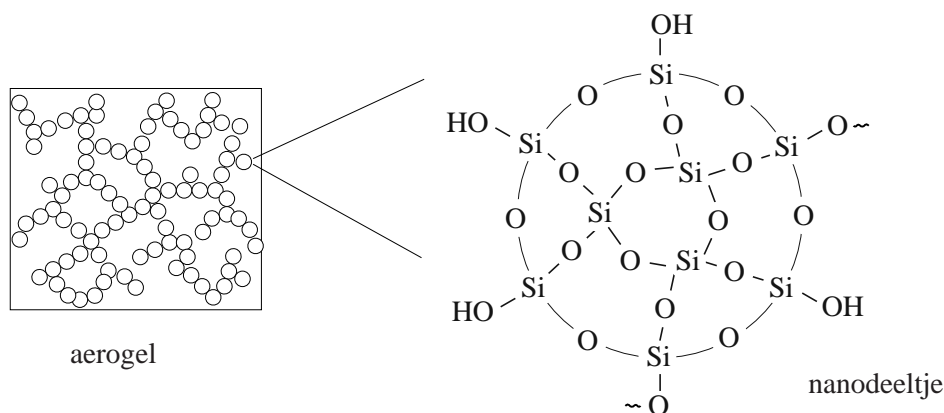
Water zuiveren met aerogel

Aerogels zijn materialen met een extreem lage dichtheid. Aerogels hebben een zeer groot inwendig oppervlak, wat ze zeer geschikt maakt als adsorptiemateriaal bij de zuivering van water.

De eerste aerogel werd gemaakt op basis van $\text{Si}(\text{OH})_4$. Deze stof werd gemaakt door natriumsilicaat (Na_2SiO_3) aan zoutzuur toe te voegen. Hierbij reageren de silicaationen met H_3O^+ tot de moleculaire stof $\text{Si}(\text{OH})_4$ en water.

- 2p 6 Geef de vergelijking van de vorming van $\text{Si}(\text{OH})_4$ uit silicaationen.

De vorming van een aerogel uit $\text{Si}(\text{OH})_4$ vindt plaats in een organisch oplosmiddel. In het begin van het proces reageren moleculen $\text{Si}(\text{OH})_4$ met elkaar, waarbij Si-O-Si bindingen worden gevormd onder afsplitsing van water. Hierbij worden in het begin alleen nanodeeltjes gevormd. Vervolgens reageren nanodeeltjes met elkaar via enkele OH groepen aan het oppervlak van de nanodeeltjes. Hierdoor ontstaat een netwerk van aan elkaar verbonden bolletjes. Door verdamping van het oplosmiddel wordt de aerogel verkregen. In het netwerk zijn moleculen uit lucht aanwezig. Hieronder is een schematische weergave van een aerogel en een nanodeeltje gegeven.



Door andere beginstoffen te kiezen, kan men de grootte van de nanodeeltjes beïnvloeden. Als beginstoffen worden dan $\text{Si}(\text{OH})_4$ en $\text{RSi}(\text{OH})_3$ gebruikt. Een belangrijke voorwaarde voor de keuze van de groep R is dat deze niet met andere groepen R of met OH groepen kan reageren. Alleen dan zullen deze groepen aan het oppervlak van de nanodeeltjes terecht komen. Als voor de molverhouding $\text{RSi}(\text{OH})_3 : \text{Si}(\text{OH})_4$ een grotere waarde wordt gekozen, worden kleinere nanodeeltjes gevormd.

- 2p 7 Geef een verklaring voor de waarneming dat kleinere nanodeeltjes worden gevormd wanneer de molverhouding $\text{RSi}(\text{OH})_3 : \text{Si}(\text{OH})_4$ groter wordt.

De verhoudingsformule voor een dergelijke aerogel kan worden weergegeven als $R_xSi_yO_z$. De waarden van x , y en z in deze verhoudingsformule hangen af van de molverhouding waarin $Si(OH)_4$ en $RSi(OH)_3$ worden gemengd.

- 3p **8** Leid af wat de waarden voor x , y en z zijn wanneer $Si(OH)_4$ en $RSi(OH)_3$ in de molverhouding 1 : 2 reageren. Ga ervan uit dat alle H atomen worden opgenomen in watermoleculen.

Wanneer voor de groep R propylamine $\sim C_3H_6-NH_2$ wordt genomen, is de aerogel geschikt om metaalionen te binden. Bij aerogels met propylaminegroepen aan het oppervlak hangt de hoeveelheid metaalionen die gebonden wordt, sterk af van de zuurgraad.

- 2p **9** Leg uit op microniveau (deeltjesniveau) waarom aerogels met propylaminegroepen aan het oppervlak, geschikt zijn om metaalionen te binden.
- 3p **10** Leg uit of te verwachten is dat bij een lage pH-waarde van de oplossing de metaalionen beter, even goed of slechter gebonden zullen worden dan bij een neutrale pH.

De mercaptopropylgroep ($\sim C_3H_6-SH$) is ook geschikt om metaalionen te binden. In een experiment is gemeten hoeveel procent van de aanwezige metaalionen uit een oplossing werd gebonden aan deze aerogel. Bij dit experiment werden oplossingen gebruikt die $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ of $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ bevatten. Uit de resultaten van dit experiment bleek dat voor het volledig uit de oplossing verwijderen van deze ionen per mL oplossing ongeveer drie keer zoveel aerogel nodig is voor het verwijderen van de Cu^{2+} ionen als voor de Hg^{2+} ionen.

- 2p **11** Leg uit waarom per mL oplossing ongeveer drie keer zoveel aerogel nodig is voor het verwijderen van Cu^{2+} als voor Hg^{2+} . Neem aan dat Cu^{2+} en Hg^{2+} op eenzelfde manier aan de mercaptopropylgroepen binden.

Voor het verwijderen van de kwikionen uit 1,0 mL oplossing was in het experiment 0,60 mg aerogel nodig. De verhoudingsformule van de gebruikte aerogel is $(C_3H_7S)Si_4O_7$. Eén kwik(II)ion bindt aan twee mercaptopropylgroepen.

- 4p **12** Bereken hoeveel procent van het maximale aantal bindingsplekken in deze aerogel bezet is, wanneer de kwik(II)ionen uit 1,0 mL van een oplossing van $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ zijn verwijderd. Neem aan dat 100% van de kwik(II)ionen is verwijderd.

Chloordioxide

Rond 1944 had het drinkwater nabij de Niagara watervallen in de staat New York na de gebruikelijke behandeling met chloor een ziekenhuisachtige bijmaak. Onderzoek naar de oorzaak van de bijmaak leverde op dat in het gezuiverde water een zeer geringe hoeveelheid 2-chloorbenzenol aanwezig was.

- 2p 13 Beschrijf hoe je door middel van chromatografie kunt aantonen dat 2-chloorbenzenol in gezuiverd water voorkomt. Geef ook aan waaruit blijkt dat in het onderzochte water inderdaad 2-chloorbenzenol voorkomt.

Onder andere door dit probleem wordt sinds 1944 chloordioxide (ClO_2) gebruikt. Het 2-chloorbenzenol was gevormd uit benzenol afkomstig van industrieel afvalwater. Als benzenol in zuur milieu met chloordioxide reageert, wordt het in een halfreactie omgezet tot buteendizuur en ethaandizuur. De chloordioxidemoleculen worden daarbij in een halfreactie omgezet tot chloride-ionen en water.

- 4p 14 Geef de vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van benzenol tot buteendizuur en ethaandizuur. Behalve de formules van de genoemde stoffen komen in de vergelijking ook H^+ en H_2O voor. Gebruik voor de koolstofverbindingen structuurformules. Je hoeft geen rekening te houden met stereo-isomerie.

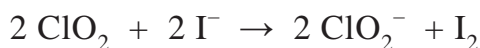
In waterzuiveringsinstallaties wordt ClO_2 in een beperkte voorraad opgeslagen. Het ClO_2 gehalte in een voorraadvat wordt regelmatig gecontroleerd. Dat gebeurt door middel van een jodometrische titratie. Voor deze titratie wordt een oplossing met $\text{pH} = 7,00$ gebruikt. In deze oplossing zijn zowel deeltjes monowaterstoffosfaat als diwaterstoffosfaat aanwezig.

- 3p 15 Bereken de molverhouding waarin de deeltjes monowaterstoffosfaat en diwaterstoffosfaat in de oplossing met $\text{pH} = 7,00$ voorkomen. Geef de uitkomst van je berekening weer als:
monowaterstoffosfaat : diwaterstoffosfaat = ... : ...

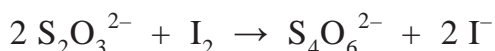
Hieronder staat een beschrijving van een dergelijke controle.

Neem 25,0 mL ClO_2 oplossing en voeg de oplossing met $\text{pH} = 7,00$ toe. Voeg hieraan een grote overmaat KI oplossing toe. Titreer met een oplossing van natriumthiosulfaat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Er vormt zich eerst jood volgens onderstaande reactievergelijking:



Tijdens de titratie treedt de volgende reactie op:



Vlak voor het bereiken van het eindpunt wordt een kleine hoeveelheid van een indicatoroplossing toegevoegd.

Het eindpunt bij de bepaling van het gehalte ClO_2 van een monster vloeistof uit een voorraadvat werd bereikt nadat 17,1 mL 0,050 M natriumthiosulfaat was toegevoegd.

- 2p 16 Geef aan welke indicatoroplossing wordt toegevoegd en geef aan welke kleurverandering zichtbaar is bij het eindpunt van deze bepaling.
- 2p 17 Bereken het gehalte ClO_2 in het voorraadvat in g L^{-1} .

Nanomotors

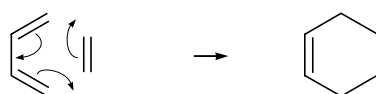
Nanomotors zijn apparaatjes van enkele nanometers lang die in staat zijn zichzelf voort te bewegen. Een groep wetenschappers heeft een nanomotor gemaakt die kan voortbewegen als gevolg van de polymerisatie van norborneen. Norborneen wordt gemaakt uit een alkaadien en etheen.



norborneen

In figuur 1 is met schematische structuurformules weergegeven hoe 1,3-butadien met etheen reageert. Met pijltjes is aangegeven hoe elektronenparen zich verplaatsen tijdens de reactie. De stof waaruit norborneen gevormd wordt, reageert op vergelijkbare wijze met etheen.

figuur 1

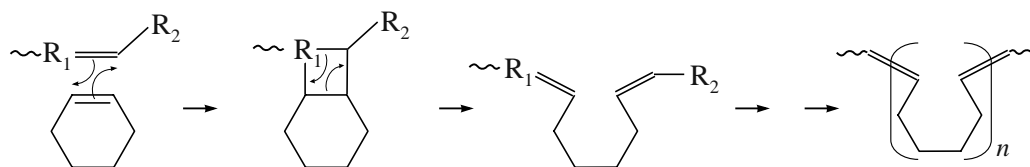


- 2p 18 Geef de schematische structuurformule van de stof waaruit norborneen ontstaan is.

Norborneen polymeriseert volgens een zogeheten ROMP-reactie. Deze polymerisatie van norborneen verloopt hierbij op vergelijkbare wijze als de polymerisatie van cyclohexeen. De polymerisatie van cyclohexeen volgens een ROMP-reactie is in figuur 2 schematisch weergegeven.

De atoomgroep $\sim R_1-CH=CH-R_2$ katalyseert de polymerisatie.

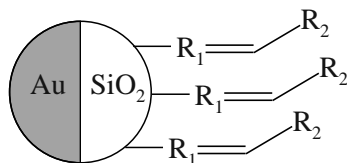
figuur 2



- 3p 19 Geef een gedeelte uit het midden van een molecuul polynorborneen in schematische structuurformule weer. Dit gedeelte moet zijn ontstaan uit twee norborneen-eenheden.

In figuur 3 is een onderzochte nanomotor weergegeven. Een nanomotor bestaat uit een klein bolletje siliciumdioxide. Op 50% van het oppervlak zijn de katalysatormoleculen bevestigd waar zich polymeerketens vormen. Het andere deel is bedekt met goud. De polymerisatiereactie zorgt voor de voortbeweging van de nanomotor.

figuur 3



Een student brengt een hoeveelheid nanomotors in een oplossing van norborneen. Na verloop van 25 seconden analyseert hij het gevormde polymeer en stelt vast dat de gemiddelde ketenlengte van de polymeerketens $3,6 \cdot 10^2$ eenheden bedraagt.

- 2p 20 Bereken de gemiddelde molecuulmassa van de gevormde polymeerketens. Neem aan dat de massa van de katalysatordeeltjes verwaarloosd mag worden.

De omzettingfrequentie geeft aan hoeveel moleculen norborneen er per seconde worden gekoppeld per nanomotor. Hoe hoger de omzettingfrequentie, hoe sneller de motor kan bewegen.

- 3p 21 Bereken de gemiddelde omzettingfrequentie voor de onderzochte nanomotor tussen 0 en 25 seconden.

Maak gebruik van eerder in deze opgave verstrekte gegevens en onderstaande gegevens.

- Het totale oppervlak van het siliciumbolletje is $2,90 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$
- Er bevindt zich $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ katalysatoren op het SiO_2 deel van een nanomotor.

Afbraak van vetzuren

Vetten zijn triglyceriden. Vetten uit voeding worden in het lichaam afgebroken. Dit gebeurt in twee stappen. Eerst vindt de hydrolyse van vetten tot onder andere vetzuren plaats. Zo wordt glyceryltripalmitaat bij volledige hydrolyse omgezet tot onder andere palmitinezuur ($C_{15}H_{31}COOH$).

- 3p 22 Geef de reactievergelijking van de volledige hydrolyse van glyceryltripalmitaat.
- Noteer de koolwaterstofstaart van het palmitinezuur en palmitaat als $C_{15}H_{31}$.
 - Gebruik structuurformules voor de organische stoffen en maak gebruik van Binas-tabellen 67B1 en 67B2.

Na deze hydrolyse worden de vetzuren verder afgebroken. Vetten vormen een belangrijke energiebron voor het lichaam. Tijdens de afbraak in het lichaam komt veel energie vrij. Een gram vet levert bij afbraak beduidend meer energie dan een gram koolhydraat of eiwit. De grootste hoeveelheid energie komt hierbij vrij door de afbraak van de vetzuren.

Het mechanisme van de afbraak van vetzuren is lange tijd onduidelijk gebleven. De reden was dat de reactieproducten van tussenstappen snel worden afgebroken en daarom niet konden worden aangetoond. De wetenschapper Franz Knoop bedacht hiervoor in 1904 een oplossing. Knoop mengde carbonzuren met het voer van honden. Dit waren carbonzuren die van tevoren dusdanig waren bewerkt dat aan het koolstofatoom dat het verst verwijderd was van de carbonzuurgroep, een benzeenring was gekoppeld. De benzeenring zorgde ervoor dat het carbonzuurmolecuul niet volledig kon worden afgebroken. Er bleef steeds een gedeelte (met een benzeenring) over.

Hij voerde de proef uit met carbonzuren waarvan de moleculen verschillende ketenlengtes hadden. Hij verzamelde de urine van de honden gedurende 24 uur en analyseerde deze.

Hij vond de volgende resultaten:

Experiment nummer	Aan de honden toegediend	Uitgescheiden via de urine
1	C_6H_5COOH	C_6H_5COOH
2	$C_6H_5CH_2COOH$	$C_6H_5CH_2COOH$
3	$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	C_6H_5COOH
4	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$	$C_6H_5CH_2COOH$
5	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$	C_6H_5COOH

Knoop stelde op basis van dit experiment de hypothese op dat de afbraak van vetzuren gefaseerd plaatsvindt: de koolstofketens van de vetzuurmoleculen worden telkens twee koolstofatomen of een veelvoud daarvan korter.

- 2p **23** Leg uit dat de hypothese, dat de koolstofketens van de vetzuurmoleculen telkens twee koolstofatomen of een veelvoud daarvan korter worden, aansluit bij de resultaten van het bovenbeschreven experiment.

Knoop had hiermee een belangrijke stap in de ontrafeling van het afbraakmechanisme gezet. Later werd het afbraakmechanisme van vetzuren volledig opgehelderd. Daarbij bleek dat de stof co-enzym A een belangrijke rol in dit mechanisme speelt. In de structuurformule van co-enzym A is $-S-H$ de reactieve groep. In het vervolg van de opgave wordt co-enzym A daarom als $CoA-SH$ weergegeven. In figuur 1 is het afbraakmechanisme schematisch weergegeven. In figuur 1 wordt een aantal stoffen met hun afkortingen aangeduid. Aan het begin van het afbraakmechanisme reageert een molecuul van het vetzuur met een molecuul co-enzym A tot een molecuul acyl-CoA. Vervolgens wordt in vier stappen de koolstofketen twee koolstofatomen korter gemaakt. Eén van de eindproducten van deze vier stappen is een nieuw molecuul acyl-CoA met een koolstofketen die twee koolstofatomen minder bevat dan de koolstofketen van het oorspronkelijke acyl-CoA. Dit nieuwe molecuul acyl-CoA ondergaat dezelfde vier stappen. Deze reeks van vier stappen wordt steeds herhaald, totdat in de laatste stap twee moleculen acetyl-CoA ontstaan.

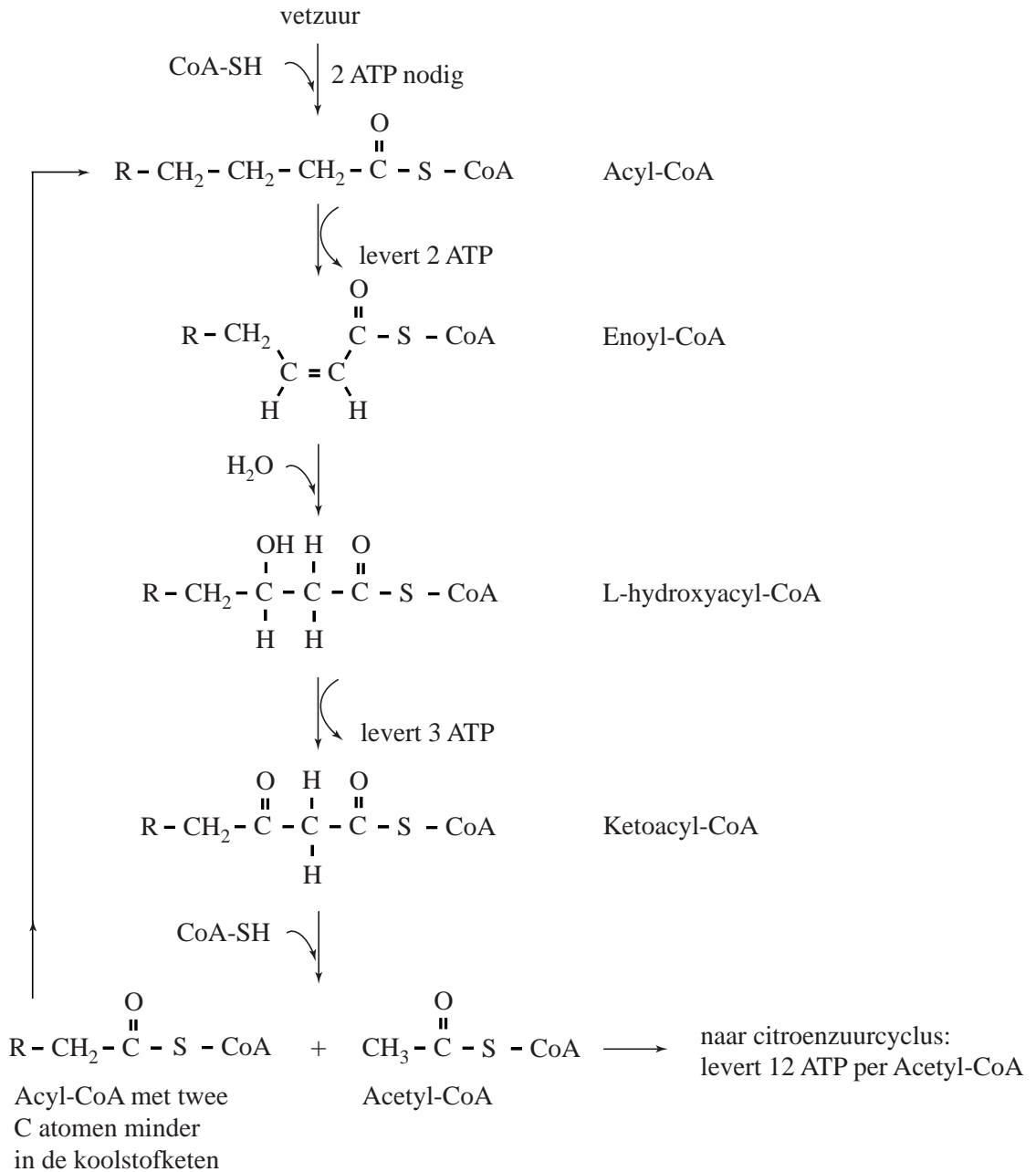
Van de stof enoyl-CoA is een stereo-isomeer mogelijk. In het afbraakmechanisme blijkt alleen de getekende stereo-isomeer van enoyl-CoA te ontstaan.

- 1p **24** Teken de structuurformule van de andere stereo-isomeer van enoyl-CoA. Gebruik hiervoor een vergelijkbare schematische weergave als in figuur 1, met R en $S-CoA$.

De vorming van hydroxyacyl-CoA uit enoyl-CoA is een additiereactie. In principe kunnen vier additieproducten ontstaan. In dit afbraakmechanisme ontstaat er maar één.

- 2p **25** Leg uit dat in principe vier producten in deze additiereactie mogelijk zijn.
- 1p **26** Geef een verklaring voor het feit dat in dit afbraakmechanisme bij de vorming van hydroxyacyl-CoA uit enoyl-CoA slechts één additieproduct ontstaat.

figuur 1



De omzetting van L-hydroxyacyl-CoA tot ketoacyl-CoA is een redoxreactie.

- 2p 27 Leg aan de hand van de gegeven structuurformules van L-hydroxyacyl-CoA en ketoacyl-CoA uit of bij deze omzetting L-hydroxyacyl-CoA als oxidator of als reductor reageert.

In de biochemie wordt de hoeveelheid energie die bij een omzetting is betrokken vaak uitgedrukt in zogenoemde ATP-eenheden. Dit is de hoeveelheid energie die nodig is voor de omzetting van een eenheid ADP (adenosinedifosfaat) tot een eenheid ATP (adenosinetrifosfaat), dan wel de energie die ontstaat als ATP wordt omgezet tot ADP.

Voor de eerste stap in het afbraakmechanisme van een vet, de vorming van acyl-CoA, worden per vetzuurmolecuul twee eenheden ATP aan energie opgenomen. Vervolgens wordt acyl-CoA volgens figuur 1 in een aantal stappen volledig omgezet tot acetyl-CoA.

Als bij een stap in figuur 1 niet is aangegeven of deze ATP levert of kost, dan mag worden aangenomen dat geen energie nodig is of vrijkomt in de vorm van ATP.

Alle gevormde acetyl-CoA wordt ten slotte via de zogenoemde citroenzuurcyclus in het lichaam verder afgebroken, waarbij per eenheid acetyl-CoA twaalf ATP-eenheden ontstaan.

- 4p **28** Bereken hoeveel ATP-eenheden worden gevormd als 1 molecuul palmitinezuur ($C_{15}H_{31}COOH$) volledig wordt afgebroken volgens de stappen in figuur 1.