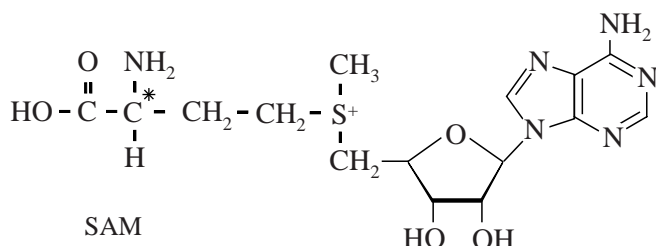


Lang houdbare appels

Een rijpe appel produceert etheen. Op de uitwerkbijlage bij vraag 5 staat de biosynthese van etheen in appels schematisch weergegeven in een reactieschema. In reactie I van het reactieschema wordt onder invloed van het enzym SAM-synthetase het deeltje SAM gevormd uit onder andere ATP en het aminozuur methionine.



Het methionine heeft maar één stereo-isomeer. Bij de vorming van SAM verandert de ruimtelijke bouw rondom het C*-atoom van methionine niet. Toch kunnen in reactie I twee stereo-isomeren van SAM worden gevormd. Dit wordt veroorzaakt doordat de groepen rondom het S-atoom in SAM, net als bij een koolstofatoom, op twee verschillende manieren kunnen zijn gerangschikt.

- 2p 1 Leg uit dat van SAM twee stereo-isomeren bestaan.
- Geef in je antwoord de Lewisstructuur van SAM.
 - Gebruik hierbij de aanduiding R₁ enzovoort als notatie voor de atoomgroepen rondom het S-atoom.

Uit onderzoek blijkt dat slechts een van beide stereo-isomeren van SAM wordt gevormd door SAM-synthetase.

- 1p 2 Leg uit waarom slechts een van beide stereo-isomeren van SAM wordt gevormd door SAM-synthetase.

In reactie II van het reactieschema wordt SAM onder invloed van het enzym ACC-synthase omgezet. De biosynthese van dit enzym verloopt in twee stappen. Op basis van de DNA-code wordt eerst een aminozuurketen gevormd van 473 aminozuren. Vervolgens wordt de aminozuurketen op twee plaatsen gehydrolyseerd, waardoor de ACC-synthase nog 421 aminozuren bevat. Een van de beide plaatsen waar hydrolyse optreedt, is tussen de aminozuren Gly-430 en Glu-431.

- 3p 3 Geef de hydrolyse van het gedeelte ~Gly – Glu~ in een reactievergelijking weer. Gebruik structuurformules.

Het in reactie II gevormde ACC (C₄H₇NO₂) wordt in reactie III onder invloed van het enzym ACC-oxidase omgezet tot onder andere etheen. Uit één molecuul ACC wordt hierbij één molecuul etheen gevormd.

- 2p 4 Geef de vergelijking van reactie III in molecuulformules. Gebruik informatie uit het reactieschema.

Uit het reactieschema is af te leiden dat de atomen in etheen, via SAM en ACC, uiteindelijk van methionine afkomstig zijn.

- 2p 5 Omcirkel op de uitwerkbijlage in de structuurformules van methionine, SAM en ACC de atomen die uiteindelijk in etheen terechtkomen.

Het etheen komt vrij uit de appel en bevordert de rijping van andere appels. Om appels lang houdbaar te maken, moet de vorming van etheen worden geremd. De biosynthese van etheen kan worden geremd met het gas 1-methylcyclopropeen (MCP).

Het effect van MCP op de activiteit van de enzymen ACC-synthase en ACC-oxidase is onderzocht. Hiertoe werden appels direct na de pluk in drie groepen verdeeld en 20 uur lang onder verschillende omstandigheden bewaard:

- groep 1: in gewone lucht
- groep 2: in lucht met MCP
- groep 3: in lucht met MCP en etheen

Hierbij was $[MCP]_{\text{groep2}} = [MCP]_{\text{groep3}} = [\text{etheen}]_{\text{groep3}}$.

Direct na de pluk en na afloop van de bewaarperiode werd de activiteit van de beide enzymen gemeten. Ook werd het gehalte ACC in de appels bepaald. In de tabel zijn de resultaten van deze metingen weergegeven.

tabel

groep		activiteit ACC-synthase (nmol ACC per mg enzym per uur)	activiteit ACC-oxidase (nL etheen per mg enzym per uur)	gehalte ACC (nmol ACC per g appel)
	direct na pluk	1,0	40	2,1
1	gewone lucht	2,6	128	3,8
2	lucht met MCP	1,2	56	4,3
3	lucht met MCP en etheen	1,8	72	4,1

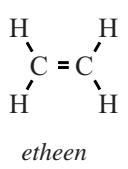
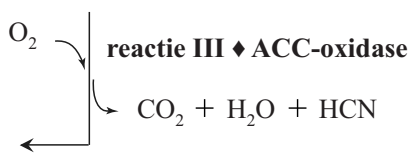
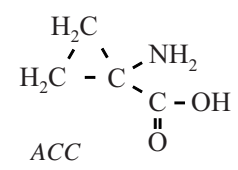
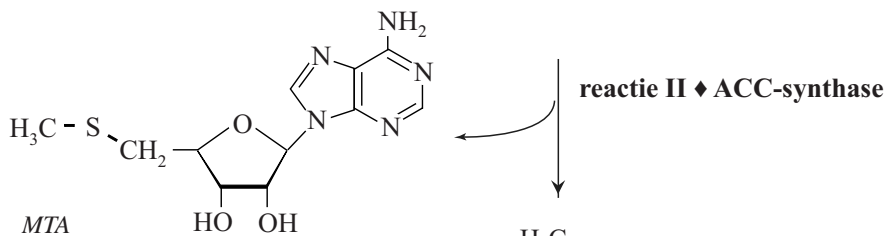
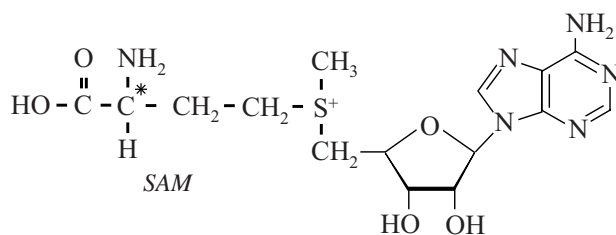
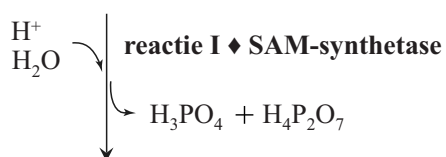
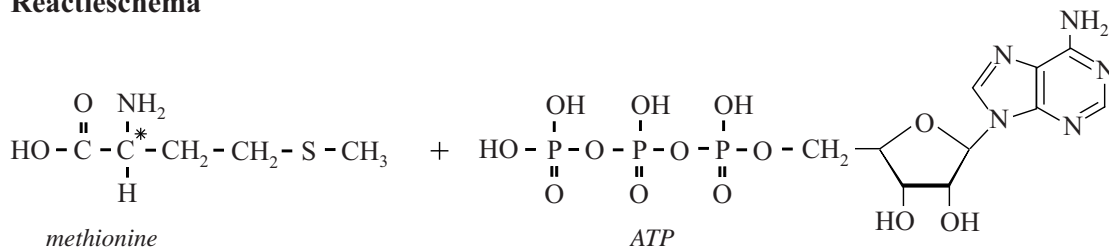
Uit deze resultaten is af te leiden dat de activiteit van beide enzymen door MCP wordt geremd.

- 2p 6 Leg uit aan de hand van gegevens uit de tabel van welk enzym de activiteit meer wordt geremd door MCP: van ACC-synthase of van ACC-oxidase.

uitwerkbijlage

5

Reactieschema

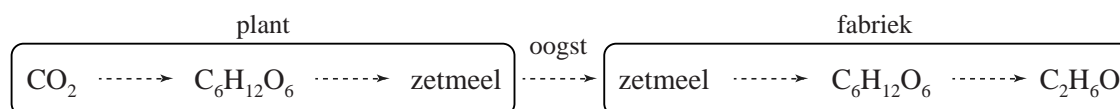


Zonnepanelen voor ethanol

Er is tegenwoordig veel vraag naar duurzame energiebronnen zoals bio-ethanol. Bio-ethanol wordt veel geproduceerd uit zetmeel van bijvoorbeeld aardappelen of mais.

De omzettingen die optreden bij de vorming van zetmeel in planten en de productie van bio-ethanol uit het zetmeel zijn in figuur 1 vereenvoudigd weergegeven.

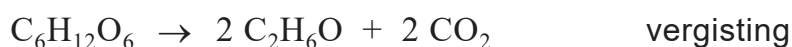
figuur 1



De gemiddelde opbrengst per hectare bedraagt in Nederland $4,5 \cdot 10^4$ kg aardappelen per jaar. Aardappelen bevatten gemiddeld 19 massa% zetmeel. Het zetmeel wordt in bioreactoren gehydrolyseerd tot glucose. De glucose wordt door vergisting omgezet tot koolstofdioxide en ethanol. Hierbij ontstaat twee mol ethanol per mol glucose.

- 4p 7 Bereken het volume in L ethanol dat maximaal per jaar kan worden geproduceerd per hectare aardappelen ($T = 293$ K).
- Neem aan dat zetmeel geheel uit amylose bestaat.

Om te kunnen berekenen wat de minimale hoeveelheid energie is die nodig is om ethanol te produceren uit CO_2 , wordt zetmeel weggelaten uit bovenstaande omzettingen. De resterende processen kunnen dan worden weergegeven met de volgende reactievergelijkingen:



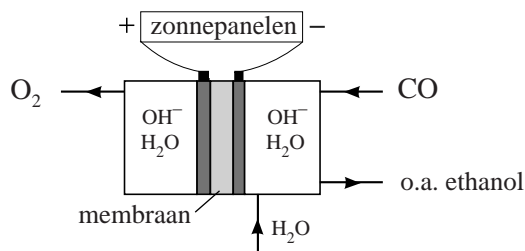
- 2p 8 Geef de totaalvergelijking voor deze vorming van ethanol uit CO_2 en H_2O .
- 2p 9 Bereken de reactiewarmte in joule per mol ethanol van deze vorming van ethanol ($T = 298$ K, $p = p_0$). Neem aan dat water en ethanol in vloeibare vorm voorkomen.

In het wetenschappelijk tijdschrift Nature is een artikel gepubliceerd over het gebruik van elektrische energie om ethanol te produceren uit CO_2 . Dit zou een alternatief kunnen zijn voor de genoemde productie van bio-ethanol.

Het elektrochemische proces bestaat uit twee stappen. In de eerste stap wordt CO_2 omgezet tot CO . In de tweede stap wordt CO door elektrolyse omgezet tot ethanol.

De elektrolyse-opstelling die wordt gebruikt, is in figuur 2 vereenvoudigd weergegeven. In beide halfcellen zijn OH^- -ionen en water aanwezig. Alleen OH^- -ionen en watermoleculen kunnen door het membraan tussen beide halfcellen bewegen.

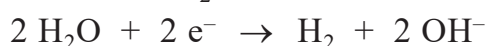
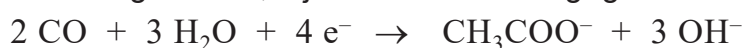
figuur 2



In de rechter halfcel worden acht elektronen opgenomen per molecuul ethanol dat wordt gevormd.

- 3p 10 Geef de vergelijking van de halfreactie van de vorming van ethanol in de rechter halfcel.
- 2p 11 Geef de vergelijking van de halfreactie die plaatsvindt in de linker halfcel en geef de totaalvergelijking.

Aan de negatieve elektrode worden behalve ethanol enkele bijproducten gevormd. Hierdoor is het rendement van de productie van ethanol nog laag. De twee belangrijkste bijproducten zijn ethanoaat en waterstof. De vergelijkingen van de halfreacties waarbij ethanoaat en waterstof worden gevormd, zijn hieronder weergegeven.



De onderzoekers vonden dat onder optimale omstandigheden 43% van de toegevoerde elektronen werd gebruikt voor de productie van ethanol en 13% voor de productie van ethanoaat. De rest werd gebruikt voor de productie van waterstof. Zowel ethanol als waterstof werd vervolgens gebruikt als brandstof.

- 3p 12 Bereken de molverhouding waarin ethanoaat, ethanol en waterstof worden geproduceerd. Noteer je antwoord als volgt:
ethanoaat : ethanol : waterstof = 1,0 : ... : ...
- 2p 13 Laat met een berekening zien bij welke verbranding de meeste energie vrijkomt: bij de verbranding van de waterstof die bij de elektrolyse is geproduceerd of bij de verbranding van de geproduceerde ethanol.
- Het water dat wordt gevormd bij de verbrandingen, komt vrij als vloeistof.
 - Gebruik Binas-tabellen 56 en/of 57 of ScienceData-tabellen 8.7a en/of 9.2a.

Diesel uit houtafval

Bij de verwerking van hout tot bijvoorbeeld papier komt veel afvalwater vrij. In een onderzoek is gekeken of het mogelijk is om op industriële schaal dieselachtige koolwaterstoffen te produceren op basis van dit afvalwater. Afvalwater van de papierindustrie bevat een hoog gehalte xylose-oligomeren. Een xylose-oligomeer is een sacharide met de formule $H-(C_5H_8O_4)_n-OH$ met $3 \leq n \leq 20$.

Xylose ($C_5H_{10}O_5$) kan worden voorgesteld als een eenheid (α)D-glucose, waarbij de CH_2-OH -groep op C-atoom nummer 5 is vervangen door een H-atoom.

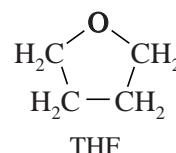
In een xylose-oligomeer zijn de xylose-eenheden aan elkaar verbonden door middel van de OH-groepen aan de C-atomen met nummers 1 en 4.

- 3p 14 Geef een gedeelte uit het midden van een xylose-oligomeer in structuurformule weer. Dit gedeelte moet zijn ontstaan uit twee eenheden xylose.
- Gebruik de notatie die ook in het informatieboek wordt gehanteerd.
 - Gebruik Binas-tabel 67F1 of ScienceData-tabel 13.1d.

De onderzoekers hebben op basis van het onderzoek een productieproces ontworpen. Op de uitwerkbijlage bij vraag 19 is het vereenvoudigde blokschema voor dit proces onvolledig weergegeven. Het proces start met de volledige hydrolyse van de xylose-oligomeren tot xylose. Hiertoe worden in reactor 1 (R1) zoutzuur en een oplossing van xylose-oligomeren geleid. Beide oplossingen worden zo gedoseerd, dat aan het begin van de reacties het gehalte xylose-oligomeren 2,1 massa% is. Er is dan 3,1 mol HCl aanwezig per mol xylose-eenheden.

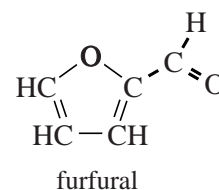
- 4p 15 Bereken de pH van het reactiemengsel ($T = 298 \text{ K}$).
- De dichtheid van de gebruikte xylose-oplossing is $1,08 \cdot 10^3 \text{ g L}^{-1}$.
 - De molaire massa van een xylose-eenheid is 132 g mol^{-1} .
 - Neem hier aan dat nog geen xylose is ontstaan.

Aan het mengsel wordt tevens THF toegevoegd. De structuurformule van THF is hiernaast weergegeven. Omdat de oplosbaarheid van THF in water laag is, ontstaan in R1 twee vloeistoflagen.



- 3p 16 Voer de volgende opdrachten uit:
- Leg uit op microniveau waardoor THF oplosbaar is in water.
 - Leg uit dat deze oplosbaarheid laag is.

In R1 verloopt ook de omzetting van xylose tot furfural en bijproducten. De structuurformule van furfural is hiernaast weergegeven.

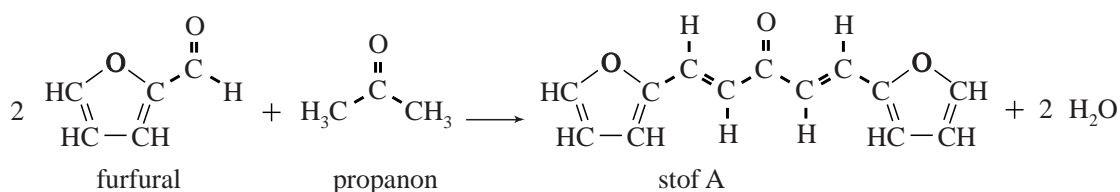


In R1 ontstaat 1 mol furfural uit 1 mol xylose. Het gevormde furfural lost op in de THF-laag, waardoor volgreacties van furfural met water worden beperkt.

Na afloop van de reacties wordt natriumchloride toegevoegd aan het reactiemengsel. Hierdoor wordt THF volledig onoplosbaar in water en kan in scheidingsruimte 1 (S1) de THF-laag volledig worden gescheiden van de waterlaag. De waterlaag met daarin zoutzuur, natriumchloride en bijproducten wordt opgeslagen.

De THF-laag met daarin alleen furfural wordt doorgevoerd naar reactor 2 (R2). In R2 wordt aan het mengsel dat afkomstig is uit S1 één mol propanon per twee mol furfural toegevoegd en een overmaat natronloog.

In R2 worden furfural en propanon volledig omgezet tot stof A. De vergelijking voor deze omzetting is hieronder weergegeven.



De vorming van stof A verloopt via een aantal tussenstappen. Twee stappen uit het reactiemechanisme zijn op de uitwerkbijlage weergegeven. In stap 2 wordt stof B gevormd.

Hierbij neemt een OH^- -ion eerst een H^+ -ion op van het organische deeltje dat in het kader is weergegeven. Het OH^- -ion treedt in stap 2 op als katalysator.

- 2p 17 Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef op de uitwerkbijlage in het kader alle niet-bindende elektronenparen weer.
 - Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens stap 2.

In scheidingsruimte 2 (S2) wordt de THF-laag met daarin uitsluitend stof A volledig afgescheiden van de vloeistoflaag met daarin het natronloog. Omdat het natronloog geen organische stoffen bevat, kan het worden hergebruikt in het proces. Om de reactie in R2 telkens onder gelijke omstandigheden te laten verlopen, moet het natronloog in een ruimte Z worden bewerkt voordat het wordt teruggevoerd in R2.

- 2p 18 Leg uit welke bewerking in ruimte Z wordt uitgevoerd zodat het natronloog uit S2 geschikt is voor hergebruik.

Het mengsel van THF en stof A wordt doorgevoerd naar reactor 3 (R3). In R3 reageert stof A volledig met waterstof tot tridecaan ($C_{13}H_{28}$) en water. Het ontstane tridecaan is onvertakt.

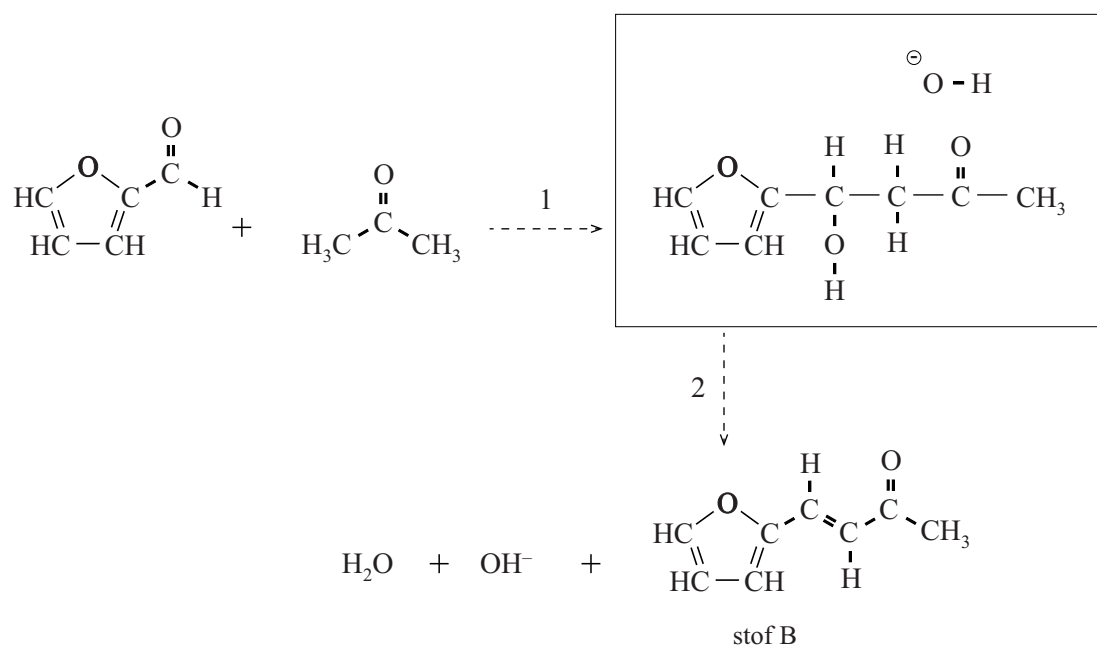
Het mengsel afkomstig uit R3 wordt ten slotte in scheidingsruimte 3 (S3) gescheiden in drie stromen: tridecaan, water en THF.

Het tridecaan kan worden gebruikt als toevoeging aan diesel of een andere brandstof.

- 4p **19** Maak het blokschema op de uitwerkbijlage compleet.
- Noteer ontbrekende pijlen en stoffen bij de pijlen. Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen.
 - Wanneer bij een stofstroom al stofnamen zijn vermeld, hoeft niets te worden aangegeven.
- 3p **20** Geef de totaalvergelijking voor de vorming van tridecaan uit xylose. Gebruik molecuulformules.
- 2p **21** Bereken de atoomeconomie van deze vorming van tridecaan uit xylose.

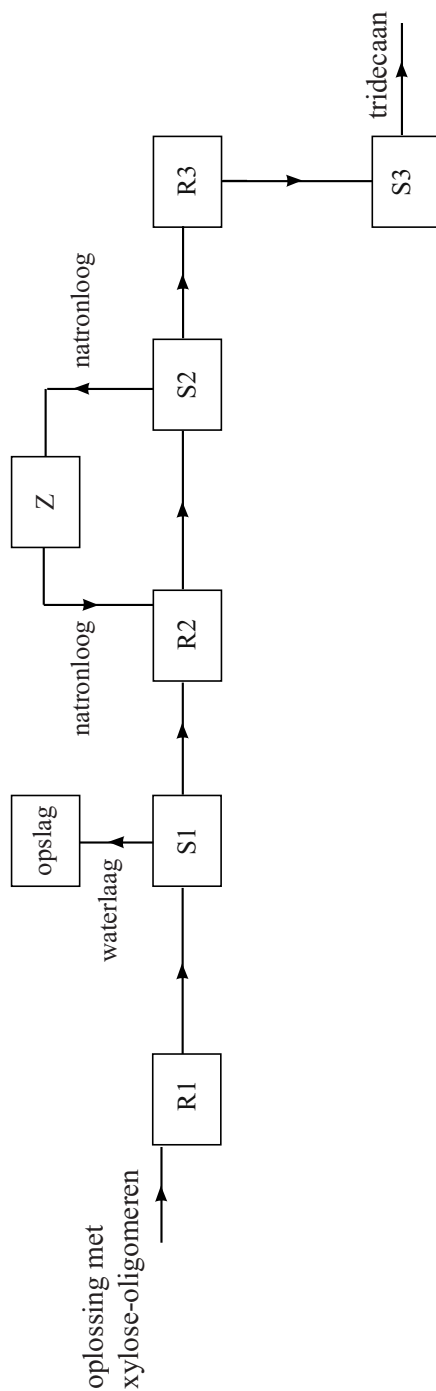
uitwerkbijlage

17



uitwerkbijlage

19

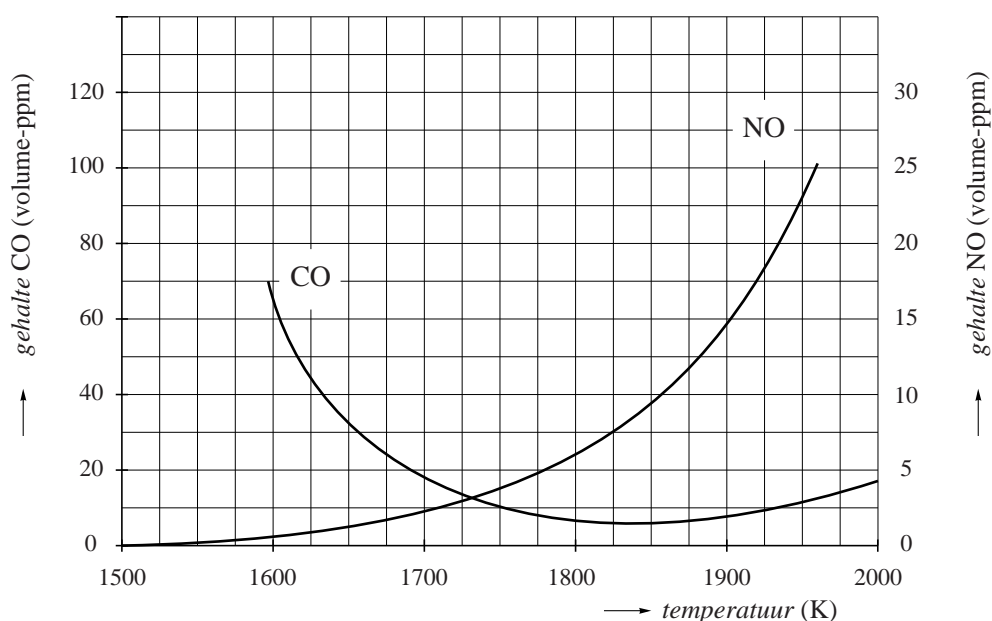


Stikstofmono-oxide en stikstofdioxide

Stikstofmono-oxide (NO) en stikstofdioxide (NO₂) zijn schadelijke gassen die ontstaan in het verkeer en bij grootschalige verbrandingsprocessen zoals bij de productie van elektriciteit.

In de afvalgassen van de gasturbine van een energiecentrale is gemeten hoe de uitstoot van onder andere CO en NO afhangt van de temperatuur in de turbine. In figuur 1 zijn de resultaten van deze metingen weergegeven.

figuur 1



- 2p **22** Geef een verklaring voor de stijging van de lijn van NO in figuur 1. Gebruik (een) gegeven(s) uit Binas of ScienceData.

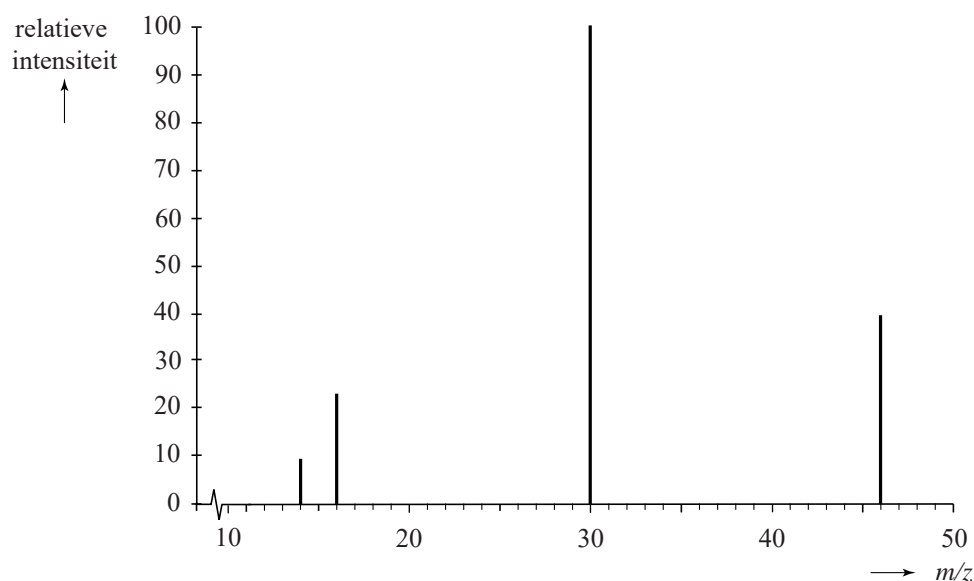
In een molecuul NO komen zeven niet-bindende elektronen voor.

- 3p **23** Geef twee grensstructuren van stikstofmono-oxide. Geef formele ladingen aan als deze voorkomen.

Stikstofdioxide wordt in de turbine gevormd door de reactie van stikstofmono-oxide met zuurstof. Een molecuul stikstofdioxide heeft een niet-cyclische structuur. Voor de volgorde van de atomen in het molecuul zijn twee mogelijkheden: NOO en ONO. Met behulp van massaspectrometrie kan worden bepaald welke van de twee mogelijkheden de juiste is.

Het massaspectrum van NO_2 is in figuur 2 weergegeven.

figuur 2



In dit massaspectrum zijn pieken waarin de isotopen N-15, O-17 en O-18 voorkomen niet weergegeven.

Uit de vier pieken in het massaspectrum kan geen conclusie worden getrokken over de volgorde van de atomen in NO_2 .

- 2p **24** Leg uit waarom de piek in het massaspectrum van NO_2 met $m/z = 30$, geen uitsluitsel geeft over de volgorde van de atomen in het molecuul NO_2 .

Doordat bij een bepaalde m/z -waarde in het massaspectrum een piek ontbreekt, kan toch worden bepaald of de volgorde NOO of ONO is.

- 2p **25** Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef deze m/z -waarde van die piek.
 - Leg uit waarom op grond van die piek wél een uitspraak kan worden gedaan of de volgorde NOO of ONO is.

De vorming van stikstofdioxide uit stikstofmono-oxide en zuurstof is hieronder weergegeven.



De snelheid s_1 van reactie 1 is gedefinieerd als het aantal mol NO_2 dat per seconde per liter reactiemengsel ontstaat.

Bij het onderzoek naar de snelheid van reactie 1 werd in twee experimenten een aantal metingen uitgevoerd met verschillende beginconcentraties van NO en O_2 .

De resultaten van het onderzoek zijn weergegeven in de tabel.

tabel

exp	meting	$[\text{NO}]_0$ (mol L ⁻¹)	$[\text{O}_2]_0$ (mol L ⁻¹)	s_1 op t_0 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	1.1	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-8}$
	1.2	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
	1.3	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
	1.4	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
2	2.1	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	2.2	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
	2.3	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
	2.4	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$

Op basis van de vergelijking van reactie 1 verwachtte men dat voor de snelheid van reactie 1 de volgende reactiesnelheidsvergelijking geldt:

$$s_1 = k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (\text{snelheidsvergelijking 1})$$

De constante k_1 wordt de reactieconstante genoemd.

- 2p **26** Leg uit dat snelheidsvergelijking 1 in overeenstemming is met de gegevens in de tabel.

Lange tijd heeft men gedacht dat de reactie tussen NO en O₂ verloopt doordat twee moleculen NO en één molecuul O₂ op hetzelfde moment tegen elkaar botsen. De kans op zo'n botsing tussen drie moleculen is echter uiterst klein. Nader onderzoek leverde op dat tijdens de reactie deeltjes met de formule N₂O₂ worden gevormd. Op grond van dit gegeven werd voor de reactie een mechanisme voorgesteld dat uit twee stappen bestaat.

In de eerste stap stelt zich evenwicht 1 in.



De evenwichtsvoorwaarde voor evenwicht 1 is $K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$.

In de tweede stap verloopt reactie 2.



De snelheid van reactie 2 kan worden weergegeven door:

$$s_2 = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] \quad (\text{snelheidsvergelijking 2})$$

Mede met behulp van de evenwichtsvoorwaarde van evenwicht 1 en snelheidsvergelijking 2 kan de experimenteel gevonden snelheidsvergelijking 1 worden afgeleid.

Hierbij moet worden aangenomen dat de snelheid van reactie 2 sterk verschilt van de snelheid waarmee evenwicht 1 zich instelt.

Op deze manier heeft men aangetoond dat het bovenbeschreven mechanisme voor reactie 1 juist kan zijn.

- 3p **27** Leg uit dat het reactiemechanisme via het gevormde deeltje N₂O₂ in overeenstemming is met de experimenteel gevonden snelheidsvergelijking 1.
Gebruik in je uitleg de evenwichtsvoorwaarde van evenwicht 1 en snelheidsvergelijking 2.