

Tenzij anders vermeld, is er sprake van standaardomstandigheden:
 $T = 298 \text{ K}$ en $p = p_0$.

'Groene' verf?

Om textiel te verven, worden pigmenten gebruikt die slecht in water oplossen. Deze pigmenten zijn apolaire vaste stoffen die zich tijdens het verven hechten aan het oppervlak van de textielvezels. Met een vezel wordt in deze opgave een bundel polymeerketens bedoeld.

Omdat het verven plaatsvindt in water, worden emulgatoren gebruikt om de pigmenten te mengen met het water. Na afloop van het verven komen deze milieubelastende emulgatoren in het afvalwater terecht.

Het Nederlandse bedrijf DyeCoo heeft een verftechniek ontwikkeld waarbij geen afvalwater vrijkomt. In het proces wordt superkritisch CO_2 gebruikt als oplosmiddel. Superkritisch CO_2 is CO_2 dat bij $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ is samengeperst tot $p = 300 \text{ bar}$. In deze opgave mag je aannemen dat het CO_2 zich dan als een vloeistof gedraagt.

Het superkritisch CO_2 is ook apolair, zodat de pigmenten in superkritisch CO_2 oplossen zonder gebruik van emulgatoren.

- 2p 1 Geef de structuurformule van CO_2 en leg daarmee uit dat CO_2 een apolaire stof is.

De verftechniek van DyeCoo is vooral geschikt voor het verven van polyester kledingmateriaal. Als het CO_2 in contact komt met polyester, zwellen de vezels op. Dit komt doordat de CO_2 -moleculen tussen de apolaire polymeerketens dringen.

Een gevolg van het opzwellen is dat een sterkere kleuring van polyester kan worden verkregen dan met de op water gebaseerde verfmethode.

- 1p 2 Geef aan waarom het opzwellen van de polyestervezels tot gevolg heeft dat een sterkere kleuring van het polyester kan worden verkregen.

Wanneer het polyester enige tijd is behandeld met de pigment-oplossing, wordt het polyester gescheiden van de pigment-oplossing.

Het mengsel van superkritisch CO_2 en het overgebleven pigment wordt gescheiden, zodat het pigment kan worden hergebruikt.

- 2p 3 Leg uit hoe men het superkritisch CO_2 van het overgebleven pigment kan scheiden.

Het proces van DyeCoo is met een aantal aanpassingen ook te gebruiken voor katoen. Het katoen wordt dan voorbehandeld met een oplossing van methanol in superkritisch CO_2 . Hierdoor zwelt het katoen op. Daarna wordt een stroom superkritisch CO_2 met een zogeheten reactief pigment doorgeleid.

Een reactief pigment wordt gevormd door een geschikt pigment te laten reageren met dichloortriazine. Het gevormde reactieve pigment reageert vervolgens met het katoen. Deze reactie is op de uitwerkbijlage schematisch en onvolledig weergegeven.

De reactie van het reactieve pigment met katoen is een substitutiereactie. Het O-atoom van een OH-groep van katoen valt als nucleofiel aan op één van de twee C-atomen waaraan een Cl-atoom is gebonden.

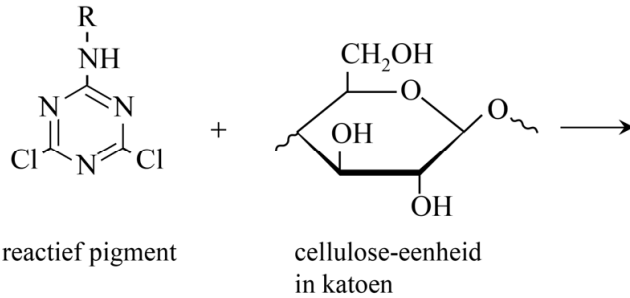
- 2p 4 Maak de reactievergelijking op de uitwerkbijlage compleet.
Gebruik schematische structuurformules zoals op de uitwerkbijlage.

Het reactieve pigment wordt in ondermaat toegevoegd ten opzichte van de OH-groepen in het katoen. Wanneer methanol ook tijdens het verven wordt bijgemengd, blijkt dat het percentage pigmentmoleculen dat aan het katoen is gebonden, terugloopt.

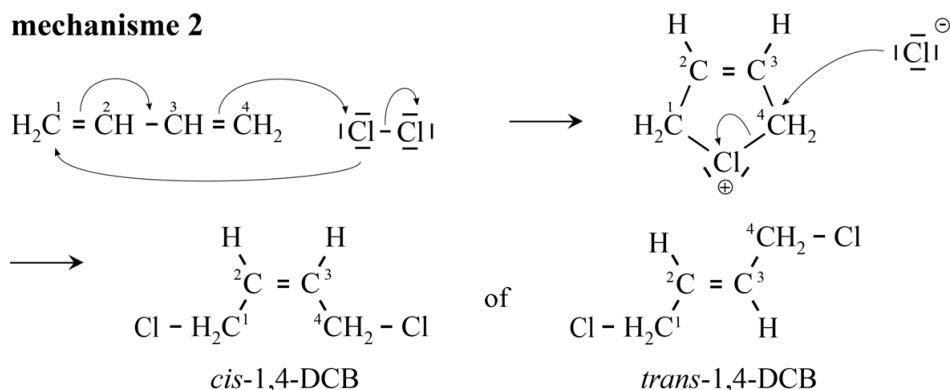
- 2p 5 Leg uit dat het percentage gebonden pigmentmoleculen lager is wanneer methanol ook tijdens het verven aanwezig is in het mengsel.

uitwerkbijlage

4



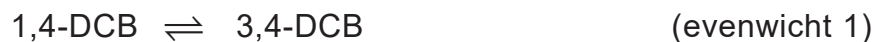
mechanisme 2



Het blijkt dat het gevormde 1,4-DCB voor 19% uit de *cis*-vorm en voor 81% uit de *trans*-vorm bestaat.

- 2p 7 Leg uit dat mechanisme 2 geen verklaring biedt voor de waargenomen verhouding van de stereo-isomeren bij de vorming van 1,4-DCB uit chloor en buta-1,3-dieen.

Op de uitwerkbijlage bij vraag 10 is het onvolledige blokschema van de productie van chloropreen weergegeven. In reactor 1 (R1) reageert buta-1,3-dieen met chloor. Het mengsel van 1,4-DCB en 3,4-DCB wordt na een scheidingsstap (S1) als vloeistofmengsel naar reactor 2 (R2) gevoerd. In R2 treedt evenwicht 1 op.



De temperatuur in R2 ligt tussen 125 °C en 150 °C. De temperatuur is zo gekozen dat eenvoudig een zo hoog mogelijke opbrengst aan 3,4-DCB kan worden bereikt.

Bij de druk in R2 is het kookpunt van 3,4-DCB 119 °C. De kookpunten van *cis*-1,4-DCB en *trans*-1,4-DCB liggen boven 152 °C.

- 2p 8 Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef de evenwichtsvoorwaarde voor evenwicht 1. Houd hierbij rekening met de omstandigheden die heersen in R2.
 - Leg uit dat onder deze omstandigheden een zo hoog mogelijke opbrengst aan 3,4-DCB kan worden bereikt.

In reactor 3 (R3) reageert ten slotte 3,4-DCB met natronloog tot chloropreen en een oplossing van natriumchloride. Op de uitwerkbijlage is het mechanisme van deze reactie onvolledig weergegeven.

- 3p 9 Voer op de uitwerkbijlage de volgende opdrachten uit:
- Maak de reactievergelijking compleet.
 - Geef de niet-bindende elektronenparen en formele lading(en) weer.
 - Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens de reactie.

Het gehele productieproces is hieronder samengevat.

- Chloor en buta-1,3-dieen worden als gas in R1 geleid, waar 3,4-DCB en 1,4-DCB en nevenproducten worden gevormd. De omzetting van chloor en buta-1,3-dieen in R1 is niet volledig.
- Het mengsel afkomstig uit R1 is vloeibaar en wordt naar scheidingsruimte 1 (S1) geleid. In S1 wordt stikstof door het mengsel geblazen waardoor het ongereageerde chloor en buta-1,3-dieen uit de vloeistofstroom worden verwijderd. Het gasmengsel van stikstof, chloor en buta-1,3-dieen wordt boven uit S1 teruggeleid naar R1. Om ophoping van stikstof in het systeem te voorkomen wordt een deel van deze recycle-stroom afgetapt. De vloeistofstroom uit S1 wordt naar R2 geleid.
- In R2 wordt 1,4-DCB onvolledig omgezet tot 3,4-DCB. Uit R2 komen twee stofstromen. De ene stroom, met uitsluitend 3,4-DCB, wordt doorgevoerd naar R3.
- De andere stroom uit R2 bevat 1,4-DCB en de nevenproducten. Deze stroom wordt doorgevoerd naar een destilleerkolom (S2) waar het 1,4-DCB wordt afgescheiden en teruggeleid naar R2. De nevenproducten worden als vloeistofstroom afgevoerd.
- In R3 reageert ten slotte 3,4-DCB met een overmaat natronloog tot chloropreen en een oplossing van natriumchloride. Het chloropreen verlaat R3 als gasstroom.

4p 10 Maak het blokschema op de uitwerkbijlage compleet.

- Teken S2.
- Teken de ontbrekende pijlen en noteer de ontbrekende stoffen bij de pijlen.
- Geef de stofstromen in het schema weer met de volgende cijfers:

1	buta-1,3-dieen	6	natriumchloride-oplossing
2	chloor	7	natronloog
3	chloropreen	8	nevenproducten
4	3,4-DCB	9	stikstof
5	1,4-DCB		
- Cijfers voor de verschillende stofstromen kunnen meerdere malen voorkomen.

Het rendement van de omzetting van buta-1,3-dieen tot 3,4-DCB in R1 en R2 bedraagt in totaal 70%. Het rendement van de omzetting van 3,4-DCB tot chloropreen in R3 bedraagt 93%.

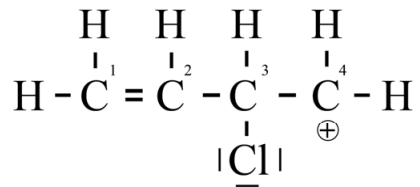
Het molair volume van een gas onder de heersende omstandigheden is $2,45 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

5p 11 Bereken hoeveel m^3 chloor minimaal nodig is voor de productie van 1,0 ton chloropreen. Een ton is 10^3 kg . Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.

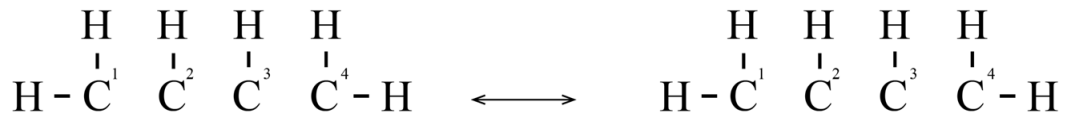
uitwerkbijlage

6

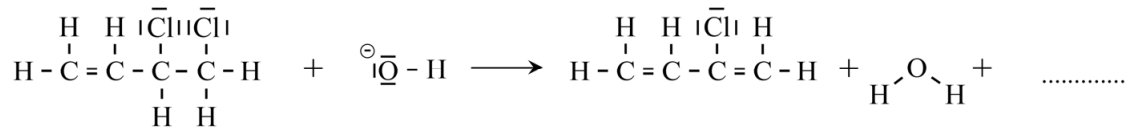
structuurisomeer 1



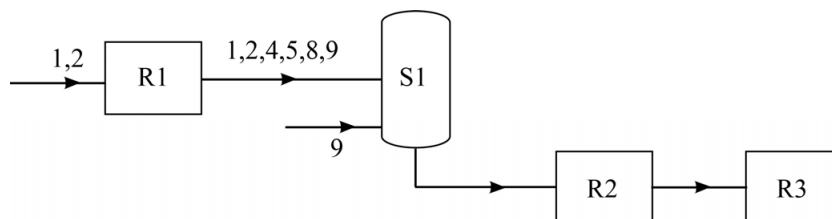
structuurisomeer 2



9



10



IJzerstapeling

Hemochromatose of ijzerstapeling is een erfelijke ziekte waarbij te veel ijzerionen uit de darminhoud worden opgenomen terwijl het lichaam niet in staat is de overmaat aan ijzerionen uit te scheiden. Deze ziekte wordt vaak veroorzaakt door een mutatie in het gen dat codeert voor het eiwit HFE. HFE speelt een rol bij de opname van ijzerionen.

Bij de synthese van HFE wordt in eerste instantie mRNA gevormd dat bestaat uit 2727 basen. De eerste 221 basen spelen echter geen rol bij de synthese van HFE. Het startcodon begint pas bij base nummer 222. Dit is tevens het codon voor het aminozuur met nummer 1.

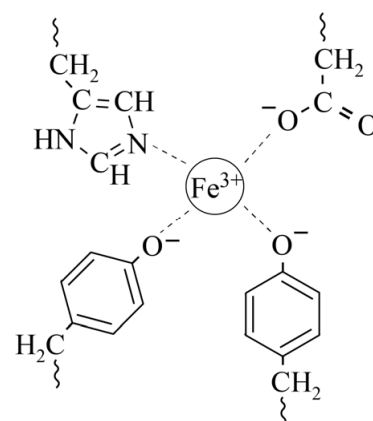
Hieronder is een deel van de mRNA-volgorde bij mensen zonder en mensen met hemochromatose weergegeven. De mutatie treedt op bij base nummer 1066.

	↓ 1066
mensen zonder hemochromatose	UACGUGCCAG
mensen met hemochromatose	UACGUACCAG

Met behulp van de 1-lettersymbolen van aminozuren kan men dit soort mutaties vereenvoudigd weergeven. Zo kan een mutatie waarbij op plaats 86 van een eiwit een glutaminezuur-eenheid is ingebouwd in plaats van een glutamine-eenheid, worden weergegeven als Q86E.

- 4p 12 Leid met behulp van het gegeven voorbeeld af wat de notatie is van de hierboven beschreven mutatie die hemochromatose veroorzaakt.

De uit de darminhoud opgenomen ijzerionen komen in het bloed terecht. Daar worden deze ionen gebonden door het eiwit transferrine en worden zo getransporteerd naar de lever en naar de plaatsen waar de productie van rode bloedlichaampjes plaatsvindt. Het binden en afstaan van de ijzerionen door transferrine is afhankelijk van de pH. Daarbij zijn de restgroepen van de aminozuren Tyr, Asp en His betrokken. Hiernaast is schematisch weergegeven hoe een Fe^{3+} -ion in een molecuul transferrine is gebonden.



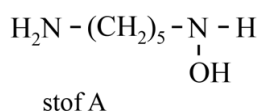
Bij de pH van bloed (7,4) zijn Fe^{3+} -ionen sterk gebonden aan transferrine. Op de plaatsen in het lichaam waar transferrine de gebonden Fe^{3+} -ionen moet afstaan, is de pH aanzienlijk lager. De Fe^{3+} -ionen komen dan vrij uit de moleculen transferrine.

- 2p 13 Leg uit dat bij lage pH Fe^{3+} -ionen vrijkomen uit de moleculen transferrine.

Patiënten met hemochromatose kunnen worden behandeld met desferrioxamine, een stof die in opgeloste vorm met behulp van een infuus wordt toegediend. Desferrioxamine bindt Fe^{3+} . Via de nieren wordt de ontstane verbinding uitgescheiden.

Een molecuul desferrioxamine ontstaat uit één molecuul ethaanzuur (E), twee moleculen butaandizuur (B) en drie moleculen van een stof A.

De structuurformule van stof A is hieronder weergegeven.



Deze zes moleculen worden in de volgorde A – B – A – B – A – E gekoppeld. Daarbij worden alleen C–N-bindingen gevormd. Per ontstane C–N-binding wordt één molecuul water afgesplitst.

- 3p 14 Geef de structuurformule van het fragment ~ B – A – E van een molecuul desferrioxamine.

Om te onderzoeken of iemand hemochromatose heeft, wordt bloedonderzoek gedaan. Voor het onderzoek is een bufferoplossing bereid. Deze oplossing is bereid door per liter achtereenvolgens 0,338 mol NaHCO_3 en $3,4 \cdot 10^{-2}$ mol waterstofchloride (HCl) op te lossen. In de uiteindelijke oplossing zijn onder andere deeltjes H_2CO_3 en HCO_3^- aanwezig.

- 5p 15 Bereken de pH van de uiteindelijke oplossing. Neem hierbij aan dat geen gasvormig CO_2 uit de oplossing ontwijkt. Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.

Van een patiënt wordt bloed afgenomen, waarna het bloedserum wordt afgescheiden van de rode bloedlichaampjes. Het bloedserum bevat alle transferrine. Bij het vaststellen of iemand hemochromatose heeft, is onder andere de vrije ijzerbindende capaciteit CF van belang. Dit is het aantal mol Fe^{3+} dat per liter bloedserum nog aan het transferrine kan worden gebonden.

Bij gezonde mensen bevat het bloedserum gemiddeld 3,0 g transferrine per liter en is gemiddeld 30% van de bindingsplaatsen van het transferrine bezet met Fe^{3+} -ionen. Per molecuul transferrine kunnen twee Fe^{3+} -ionen worden gebonden. De molaire massa van transferrine is $8,0 \cdot 10^4$ g mol⁻¹.

- 3p 16 Bereken met behulp van de bovenstaande gegevens de gemiddelde CF in mol L⁻¹ bij gezonde mensen.

Suikerbatterij

Een suikerbatterij maakt gebruik van glucose als energiebron. In de eerste suikerbatterij die is gemaakt, werd glucose met behulp van enzymen geoxideerd tot onder andere ethaanzuur. De totaalvergelijking van deze omzetting is hieronder weergegeven.



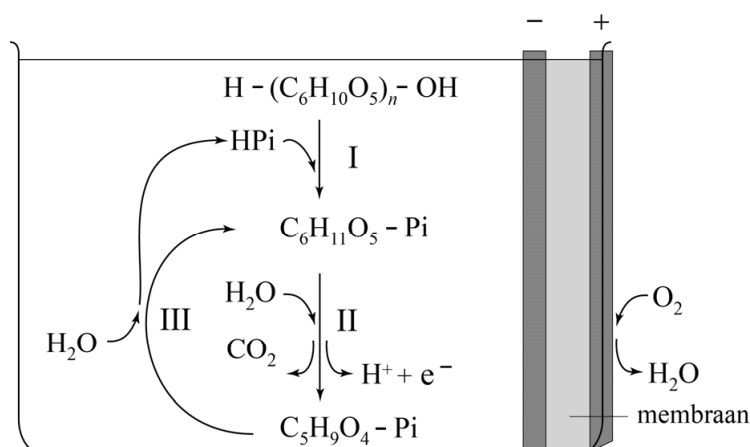
De maximale energie per mol glucose die in een batterij vrij kan komen, is gelijk aan de verbrandingsenergie van glucose, dat is de energie die vrijkomt bij de volledige verbranding.

De vormingswarmte van glucose is $-12,61 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.

- 4p 17 Bereken hoeveel procent van de maximale energie vrijkomt wanneer glucose in deze suikerbatterij wordt omgezet.
- Het gevormde water komt vrij als vloeistof.
 - Gebruik Binas-tabel 56 en 57 of ScienceData-tabel 8.7.a en 9.2.

Een groep onderzoekers heeft een batterij ontwikkeld waarbij de polysaccharide maltodextrine volledig werd omgezet tot CO_2 en H_2O . Maltodextrine is opgebouwd uit glucose-monomeereenheden en kan worden weergegeven als $\text{H}-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n-\text{OH}$ met $3 < n < 20$. Voor de volledige omzetting van maltodextrine tot CO_2 en H_2O hebben de onderzoekers enzymen uit verscheidene micro-organismen gebruikt. In de figuur is de gebruikte opstelling vereenvoudigd weergegeven. Met reacties I, II en III zijn de verlopende (half)reacties bij stroomlevering schematisch aangegeven.

figuur



Door de (half)reacties I t/m III wordt de maltodextrine uiteindelijk volledig omgezet. Elektronen komen uitsluitend vrij in reactie II.

Reactie I: maltodextrine reageert met een deeltje dat in de oplossing aanwezig is. Dit deeltje wordt in deze opgave weergegeven met H-Pi. Hierbij ontstaat onder andere glucose-6-fosfaat ($C_6H_{11}O_5\text{-Pi}$). De keten van maltodextrine wordt in reactie I één glucose-eenheid korter. De vergelijking van reactie I is hieronder gegeven.



Reactie II: in een halfreactie wordt $C_6H_{11}O_5\text{-Pi}$ omgezet tot onder andere ribulose-5-fosfaat ($C_5H_9O_4\text{-Pi}$).

- 3p **18** Geef met behulp van de figuur de vergelijking voor halfreactie II.

Reactie III: het ontstane $C_5H_9O_4\text{-Pi}$ wordt weer omgezet tot $C_6H_{11}O_5\text{-Pi}$ en H-Pi. Het $C_5H_9O_4\text{-Pi}$ is hierbij de enige bron van koolstofatomen.

- 2p **19** Geef met behulp van de figuur de vergelijking voor reactie III.

Marquis-reagens voor alkaloiden

De politie controleert regelmatig op bezit van harddrugs. Voor een snelle test is onder andere het Marquis-reagens ontwikkeld. Aan een zakje van dit reagens voegt men wat van het te onderzoeken monster toe. Als het monster drugs bevat, ontstaat een kenmerkende kleur.



Het Marquis-reagens wordt bereid door oplossingen van zwavelzuur en methanal te mengen in de volumeverhouding 20 : 1,0. In de tabel staan enkele gegevens van de gebruikte oplossingen.

tabel

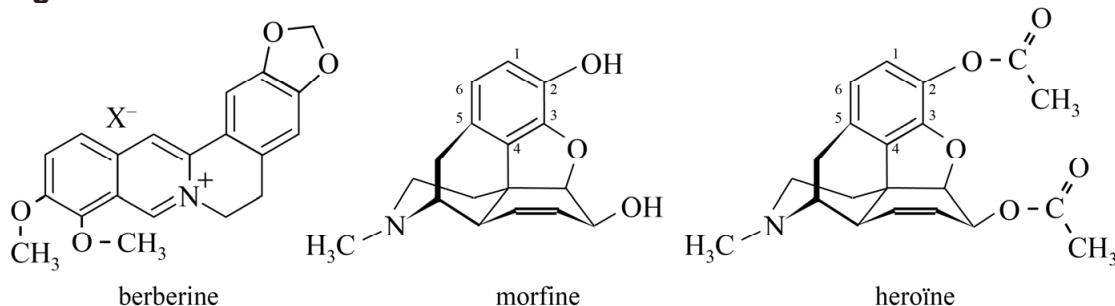
	gehalte (massa%)	dichtheid (g mL ⁻¹)
zwavelzuur-oplossing	98	1,84
methanal-oplossing	37	1,09

- 4p **20** Bereken de molverhouding tussen methanal en zwavelzuur in Marquis-reagens.

Noteer de verhouding als volgt: zwavelzuur : methanal = : 1,0.

Marquis-reagens wordt voornamelijk gebruikt om alkaloiden van elkaar te onderscheiden. Veel alkaloiden zijn afgeleid van een aminozuur. In de figuur zijn drie alkaloiden weergegeven die zijn ontstaan uit het aminozuur tyrosine. De oorspronkelijke structuur van tyrosine is nog in de drie structuren te herkennen.

figuur



Op de uitwerkbijlage is de structuurformule van morfine nogmaals weergegeven.

- 2p **21** Omcirkel op de uitwerkbijlage het deel van het molecuul morfine dat van het aminozuur tyrosine afkomstig is. Neem aan dat alle C-atomen van tyrosine in morfine zijn opgenomen.

In alle alkaloiden zijn stikstofatomen aanwezig. Als zo'n stikstofatoom een niet-bindend elektronenpaar heeft, kan het atoom een H^+ -ion binden waardoor het alkaloid als base kan reageren.

- 2p **22** Leg uit welke van de drie alkaloiden uit de figuur niet als base reageert.

Heroïne en morfine geven beide met Marquis-reagens een paars-violette kleur. Om toch onderscheid te kunnen maken tussen deze twee stoffen, voert men nog een ander experiment uit.

Er treedt nu een reactie op, waarbij in moleculen van beide stoffen het H-atoom op C1 wordt vervangen door een NO_2 -groep. Morfine geeft nu een oranje kleur en heroïne een gele kleur.

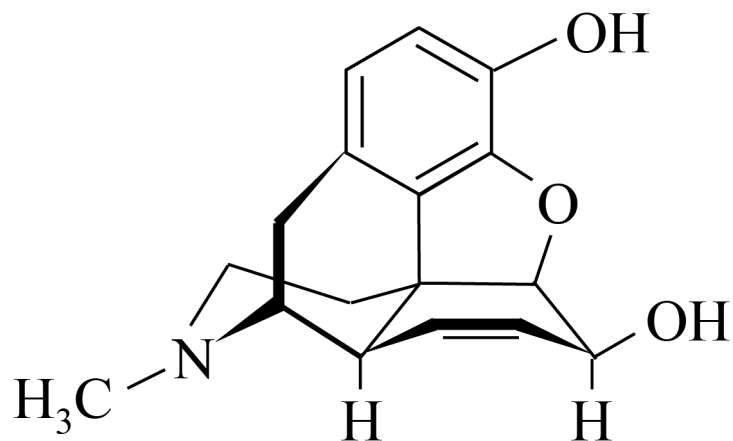
De oorzaak van dit kleurverschil wordt toegeschreven aan het optreden van een intramoleculaire interactie die bij morfine wel en bij heroïne niet optreedt. Deze interactie kan worden opgevat als een waterstofbrug waarbij een O-atoom van de NO_2 -groep is betrokken.

Op de uitwerkbijlage is een deel van het molecuul van de omgezette morfine weergegeven. Hierbij zijn de bindende elektronenparen in de NO_2 -groep onvolledig weergegeven.

- 2p **23** Voer op de uitwerkbijlage de volgende opdrachten uit:
- Geef de bindende elektronenparen in de NO_2 -groep weer.
 - Geef de formele en partiële lading(en) aan.
 - Geef de waterstofbrug weer met een stippellijn.

uitwerkbijlage

21



23

