

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

Waterstofauto's die methaanzuur tanken

Omdat de opslag van waterstof een probleem is, wordt onderzoek gedaan naar manieren om waterstof om te zetten tot stoffen met een hogere dichtheid. Een voorbeeld van zo'n stof is methaanzuur (HCOOH).

Methaanzuur wordt momenteel industrieel bereid in drie stappen:

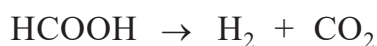
- 1 Waterstof reageert met koolstofdioxide tot methanol en water.
- 2 Methanol reageert met koolstofmono-oxide tot methylmethanoaat.
- 3 Methylmethanoaat reageert met water tot methaanzuur en methanol.

- 3p 1 Geef de reactievergelijking van stap 3 in structuurformules.

In totaal komt het proces neer op de omzetting van waterstof met CO_2 en CO tot methaanzuur en methanol. Methaanzuur en methanol ontstaan hierbij in de molverhouding 1 : 1.

- 4p 2 Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef de totaalvergelijking van het hele proces.
 - Bereken de atoomeconomie van deze productie van methaanzuur.

Als het technisch mogelijk is om methaanzuur in een auto om te zetten tot waterstof en koolstofdioxide, kan de auto de vrijgekomen waterstof gebruiken als brandstof. De omzetting van methaanzuur tot waterstof in een auto is hieronder weergegeven.



Een Hyundai-waterstofauto kan 594 km rijden op 5,64 kg waterstof.
De dichtheid van methaanzuur is $1,22 \text{ kg L}^{-1}$.

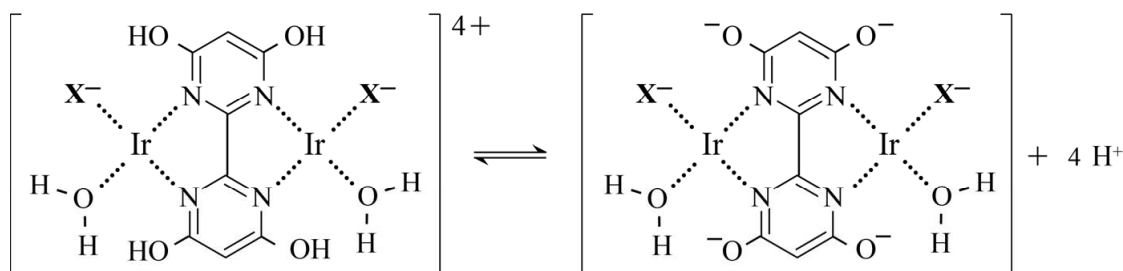
- 4p 3 Bereken het volume in L methaanzuur dat minstens nodig is om 5,64 kg waterstof te kunnen produceren. Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.

Twee onderzoeksgroepen hebben een katalysator ontwikkeld die de directe omzetting van H_2 en CO_2 tot methaanzuur katalyseert. Omdat deze omzetting in basisch milieu optreedt, wordt er geen methaanzuur gevormd, maar onder andere het zuurrest-ion van methaanzuur.

- 2p 4 Geef de reactievergelijking van deze omzetting.

Afhankelijk van de pH komen in oplossingen van de gebruikte katalysator voornamelijk deeltjes $[H_4kat]^{4+}$ of deeltjes $[kat]^0$ voor. In de figuur is het evenwicht tussen deze deeltjes weergegeven met structuurformules.

figuur



In elk katalysatordeeltje zijn twee iridium-ionen door elektrostatische interacties gebonden aan enkele omringende deeltjes. Deze interacties zijn in de figuur weergegeven met stippellijnen. In de figuur zijn alle formele ladingen aangegeven, behalve de lading van de iridium-ionen. Alle iridium-ionen in de figuur hebben dezelfde lading.

- 2p 5 Leg uit welke lading een iridium-ion in de figuur heeft.

Op de uitwerkbijlage is een Lewisstructuur van het deeltje X^- weergegeven. Een andere grensstructuur is onvolledig weergegeven.

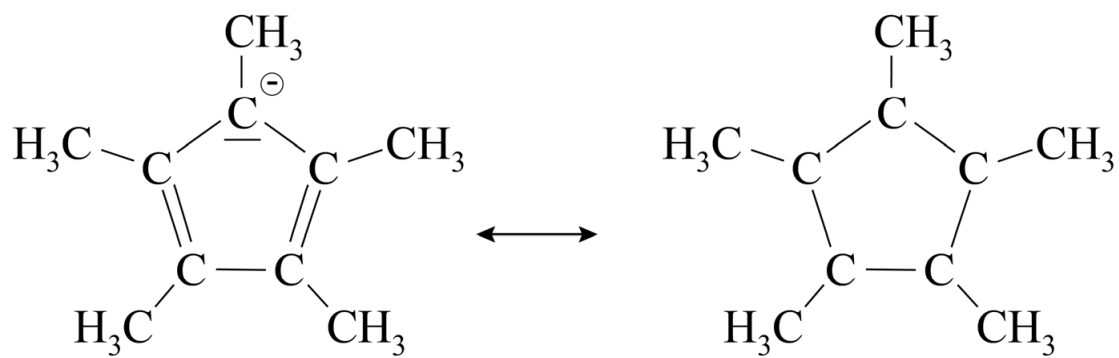
- 2p 6 Maak op de uitwerkbijlage de rechter grensstructuur van het deeltje X^- compleet.
- Geef de formele lading(en) aan.
 - De C-atomen in deze grensstructuur moeten voldoen aan de oktetregel.

De gebruikte katalysator is ook werkzaam bij de omzetting van methaanzuur tot H_2 en CO_2 in een auto. Deze omzetting treedt alleen op bij lage pH.

- 2p 7 Leg uit welk van beide katalysatordeeltjes uit de figuur overwegend aanwezig is bij lage pH.

uitwerkbijlage

6

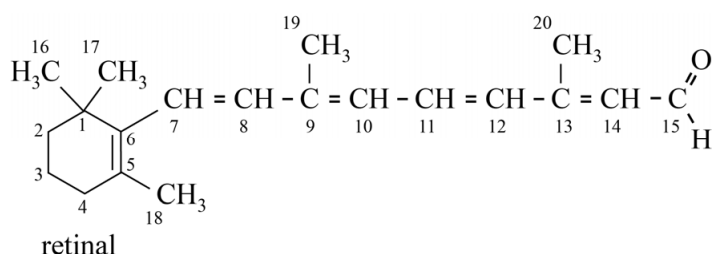


Retinal in het oog

In de cellen van het netvlies bevindt zich het eiwit opsine. In een holte van het opsine-molecuul is een molecuul retinal covalent gebonden aan de restgroep van de aminozuureenheid lysine. Bij absorptie van lichtenergie treedt in retinal op één plaats in het molecuul *cis/trans*-isomerisatie op. Als gevolg van deze verandering ontstaat uiteindelijk een signaal in de oogzenuw.

In figuur 1 is de structuurformule van retinal weergegeven. Hierbij is informatie over stereo-isomerie in retinal weggelaten.

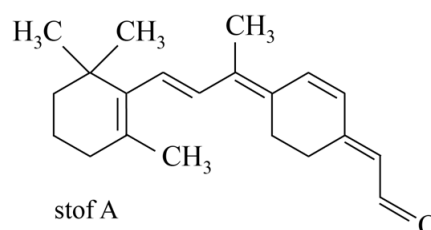
figuur 1



In een retinal-molecuul is *cis/trans*-isomerisatie op een aantal plaatsen mogelijk. De biochemicus George Wald (Nobelprijs 1967) heeft ontdekt dat uitsluitend de dubbele binding tussen C11 en C12 onder invloed van licht isomeriseert van het in opsine aanwezige *cis* naar *trans*; dit is de eerste stap van de waarneming van licht.

- 1p 8 Geef aan bij welke C=C-bindingen in retinal ook *cis/trans*-isomerisatie zou kunnen optreden.

In het onderzoek van Wald is gebruikgemaakt van retinal-analoga. Dit zijn stoffen waarbij in het retinal-molecuul op verschillende plaatsen de *cis/trans*-isomerisatie is geblokkeerd. Hiernaast is de structuurformule van zo'n stof (stof A) weergegeven.

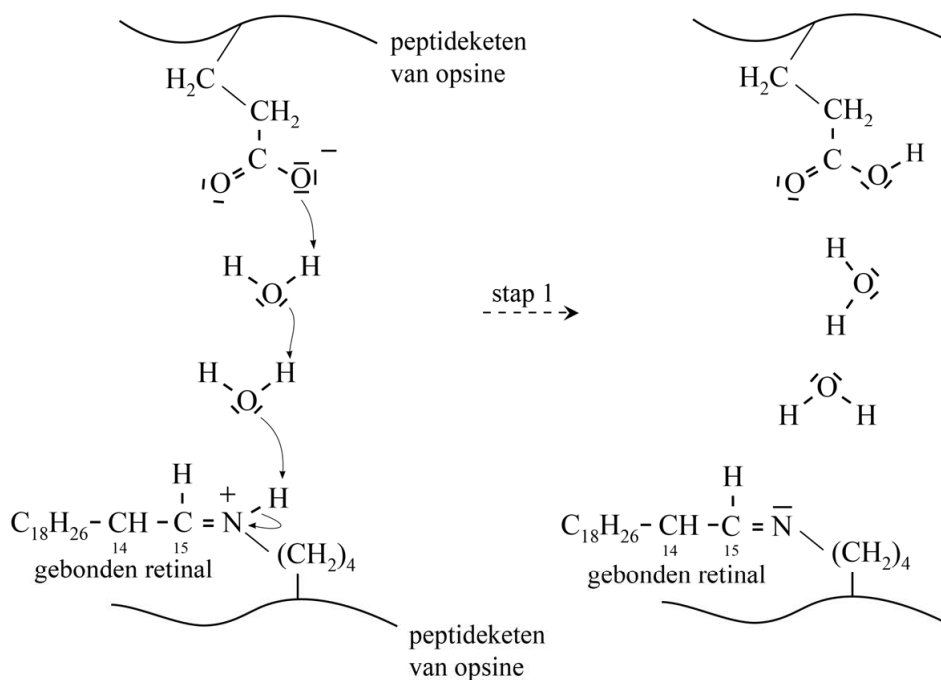


In het molecuul van stof A is *cis/trans*-isomerisatie van de dubbele binding tussen C11 en C12 onmogelijk. Dit molecuul kan worden opgevat als een molecuul retinal waarin onder andere een extra koolstofatoom in de structuur is opgenomen.

- 3p 9 Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef de nummers van de koolstofatomen van retinal waartussen dit extra koolstofatoom is opgenomen.
 - Leg uit of stof A is afgeleid van 11-*cis*-retinal of van 11-*trans*-retinal.

In figuur 2 is weergegeven hoe retinal is gebonden aan een restgroep van de peptideketen van opsine. Na de isomerisatie wordt retinal losgekoppeld van opsine. In figuur 2 is de eerste stap van het loskoppelen weergegeven. In deze eerste stap spelen twee watermoleculen een belangrijke rol.

figuur 2



In de holte van opsine is tegenover het gebonden retinal een restgroep van Glu aanwezig. Door de afstanden en aanwezige ladingen in de holte zijn de watermoleculen links van de pijl op een specifieke wijze georiënteerd ten opzichte van de restgroepen in opsine. Hierbij spelen waterstofbruggen en nog een andere soort binding een rol.

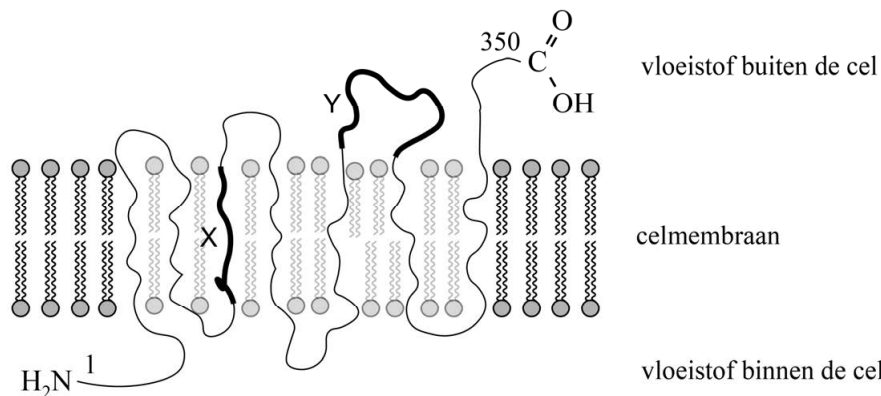
- 2p 10 Leg uit welke andere soort binding links van de pijl nog meer zorgt voor de oriëntatie van de watermoleculen ten opzichte van de restgroepen in opsine.

De na stap 1 weergegeven watermoleculen blijven aanwezig in de holte van opsine. Ze zijn hierbij onder andere met waterstofbruggen gebonden aan restgroepen van de peptideketen.

- 1p 11 Teken op de uitwerkbijlage een waterstofbrug tussen een molecuul water en een van de weergegeven restgroepen van de peptideketen.

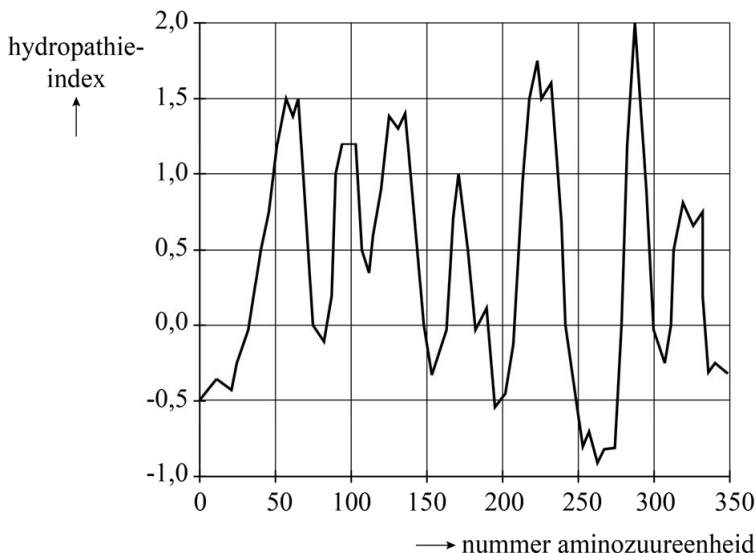
Opsine bevindt zich deels in het celmembraan.
 In figuur 3 is vereenvoudigd weergegeven hoe opsine zich volgens onderzoekers in het celmembraan bevindt. Voor de duidelijkheid is een deel van het celmembraan lichter weergegeven.

figuur 3



De onderzoekers hebben de modelvoorstelling onder andere gebaseerd op de hydrophatie-index. Deze index wordt modelmatig berekend en geeft aan in hoeverre een aminozuureenheid in een peptideketen hydrofiel of hydrofoob is. Hoe hoger de hydrophatie-index, hoe meer de hydrofobe eigenschappen overheersen. In figuur 4 is de hydrophatie-index van alle aminozuureenheden van opsine weergegeven.

figuur 4



In figuur 3 zijn twee gebieden uit opsine vetgedrukt en aangeduid met de letters X en Y. Deze gebieden bevatten een aantal aminozuureenheden. De nummers van deze aminozuureenheden kunnen met behulp van figuur 4 worden geschat.

- 2p 12 Geef met behulp van figuur 3 en figuur 4 een schatting van de nummers van de aminozuureenheden die horen bij de gebieden X en Y.
 Noteer je antwoord als volgt:
- gebied X: nummers ... t/m ...
 - gebied Y: nummers ... t/m ...

In het menselijk oog komen drie verschillende varianten van opsine voor. De peptideketen van elke opsine heeft een iets andere ruimtelijke bouw. Hierdoor treedt de isomerisatie van retinal op bij verschillende kleuren licht, zoals rood en groen. De genen voor de 'rode' en 'groene' opsine zijn voor een groot deel aan elkaar gelijk.

In figuur 5 is een gedeelte van het coderende DNA van beide varianten weergegeven vanaf de base met nummer 826. De genetische code van beide opsines begint hierbij bij base nummer 1. Het startcodon codeert voor de aminozuureenheid met nummer 1.

figuur 5

↓ 826

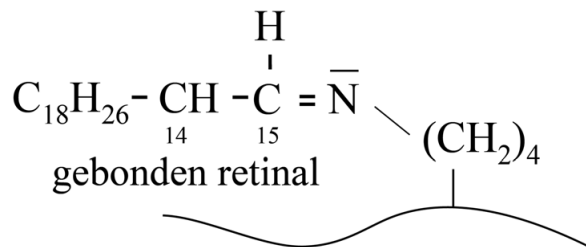
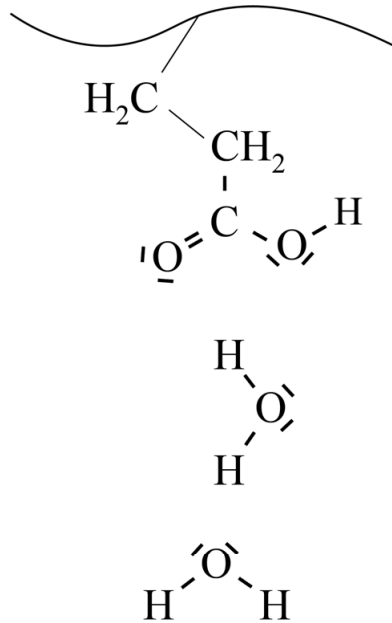
'rode' opsine	GCGTACTGCGTCTGC ...
'groene' opsine	GCA TTCTGCT TCTGC ...

Uit de basenvolgorde in figuur 5 valt het nummer af te leiden van de eerste aminozuureenheid die in 'rode' opsine anders is dan in 'groene' opsine.

- 2p 13 Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef het nummer van de eerste aminozuureenheid die in 'rode' opsine anders is dan in 'groene' opsine.
 - Geef aan welke aminozuureenheid zich op die plaats in de peptideketen van 'rode' opsine bevindt en welke zich in de peptideketen van 'groene' opsine bevindt.

uitwerkbijlage

11

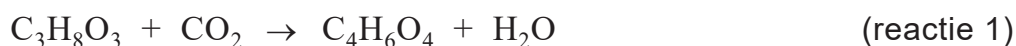


Slim gebruik van glycerol

Biodiesel wordt geproduceerd door methanol toe te voegen aan plantaardige olie of dierlijk vet. Hierbij treedt een reactie op waarbij esters van methanol en vetzuren worden gevormd. Tevens wordt hierbij glycerol (propaan-1,2,3-triol) gevormd.

- 3p 14 Geef de reactievergelijking van de vorming van biodiesel uit vet.
- Gebruik structuurformules.
 - Noteer de koolwaterstofrest van een vetzuur als C_xH_y .

Door de toename van de biodieselproductie is een overschot aan glycerol op de wereldmarkt ontstaan. Dit heeft geleid tot onderzoek naar de omzetting van glycerol met behulp van micro-organismen tot waardevolle chemicaliën. Een van deze chemicaliën is butaandizuur. De bacterie *Anaerobiospirillum succiniciproducens* kan onder zuurstofloze omstandigheden glycerol omzetten tot butaandizuur ($C_4H_6O_4$). De vergelijking van deze omzetting is hieronder weergegeven.



De bacterie kan ook glucose omzetten tot butaandizuur. In deze reactie (reactie 2) reageert glucose met koolstofdioxide tot butaandizuur, ethaanzuur en water.

In reactie 2 ontstaat 4 mol butaandizuur uit 3 mol glucose.

- 3p 15 Geef de vergelijking van reactie 2 in molecuulformules.

Reactie 1 verloopt traag. Reactie 2 verloopt sneller, maar door de bacteriën worden dan meer bijproducten gevormd.

Een groep onderzoekers heeft onderzocht of de productie van butaandizuur uit glycerol kan worden geoptimaliseerd door de bacteriën gelijktijdig glycerol en glucose te laten omzetten.

Ze voerden een serie experimenten uit waarbij zij de bacteriën lieten groeien in een mengsel met enkel glycerol en in mengsels van glycerol met wisselende gehalten glucose.

Bij een mengsel met een startgehalte van $5,00 \text{ g L}^{-1}$ glycerol en $1,25 \text{ g L}^{-1}$ glucose werd uiteindelijk $7,3 \text{ g L}^{-1}$ butaandizuur geproduceerd.

- 4p 16 Bereken het rendement van deze vorming van butaandizuur.
- Neem aan dat alle beginstof geheel werd omgezet.
 - Gebruik gegevens van reactie 1 en 2.

Reacties 1 en 2 zijn beide exotherm. De vrijgekomen energie wordt door de bacteriën gebruikt voor groei.

De vormingswarmte van butaandizuur is $-9,40 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ en die van glycerol is $-6,64 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.

De reactiewarmte van reactie 2 is $-1,82 \cdot 10^5 \text{ J}$ per mol butaandizuur.

Bij de gebruikte omstandigheden wordt 85% van het butaandizuur gevormd uit reactie 1.

- 4p 17 Bereken de totale reactiewarmte in joule per kg butaandizuur dat wordt gevormd volgens reacties 1 en 2. In de reacties komt water voor als vloeistof.

De vorming van butaandizuur zorgt voor een verlaging van de pH van het reactiemengsel. Om de pH constant te houden, wordt gedurende het experiment natronloog aan het mengsel toegevoegd. Hierdoor vormt zich uiteindelijk een buffer in het reactiemengsel.

- 2p 18 Leg uit dat zich gedurende het experiment een buffer vormt in het reactiemengsel.

Bij het experiment met uitsluitend glycerol bleek dat de opbrengst aan butaandizuur maximaal was als het gehalte glycerol in de reactor constant werd gehouden.

De hoeveelheid glycerol die tijdens het verloop van het experiment moet worden aangevuld, kon worden bepaald door te meten hoeveel NaOH er nodig was om de pH constant te houden.

Bij de gebruikte pH was het door de bacteriën gevormde butaandizuur ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) voor 87% omgezet tot $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ en voor 13% tot $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4^-$.

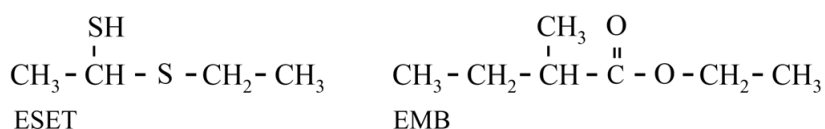
In het experiment had in totaal 7,50 mL 2,00 M natronloog gereageerd.

- 4p 19 Bereken de massa in g glycerol die is omgezet.
- Neem aan dat het butaandizuur uitsluitend via reactie 1 wordt gevormd.
 - Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.

Doerian, een delicatessen?

Doerian is een vrucht met een kenmerkende geur. De een houdt ervan terwijl de ander de geur weerzinwekkend vindt. Uit onderzoek is gebleken dat in doerians vooral twee verbindingen geurbepalend zijn: ESET en EMB. Als een van beide verbindingen ontbreekt, is de kenmerkende doerian-geur er niet. De structuurformules van deze verbindingen zijn weergegeven in figuur 1.

figuur 1



Gebleken is dat van ESET twee stereo-isomeren voorkomen in doerians.

- 1p 20 Teken op de uitwerkbijlage de twee stereo-isomeren van ESET.

Uit eerder onderzoek was de aanwezigheid van een groot aantal stoffen in doerians al bekend. Om de gehalten van deze stoffen te kunnen bepalen, zijn van deze stoffen analoga gemaakt.

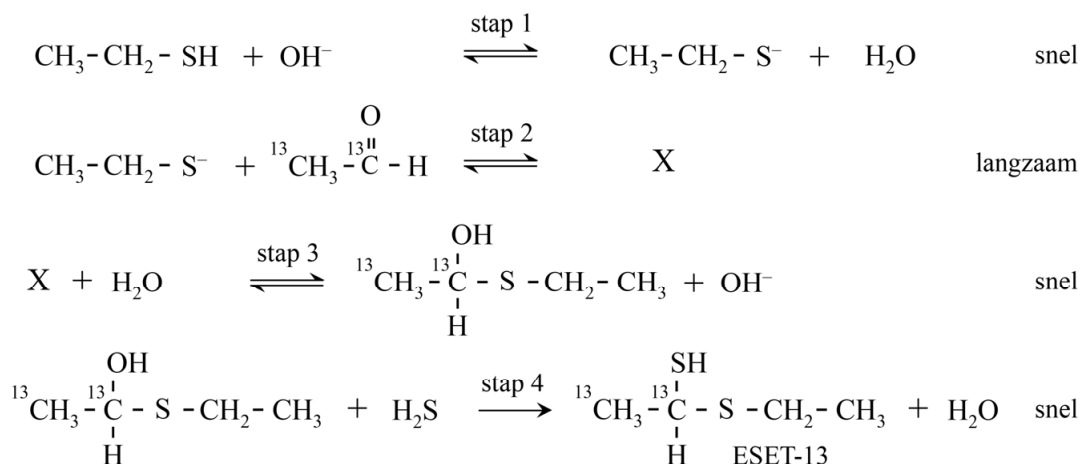
Dit zijn stoffen waarbij in de moleculen een of meer atomen zijn vervangen door bijvoorbeeld ^2H en ^{13}C .

In ESET werden twee ^{12}C -atomen vervangen door ^{13}C -atomen.

De gevormde stof wordt in het vervolg aangeduid met ESET-13.

ESET-13 werd gemaakt door gebruik te maken van ethanal, waarin twee ^{13}C -atomen aanwezig zijn. In figuur 2 zijn de hierbij verlopende reacties weergegeven.

figuur 2

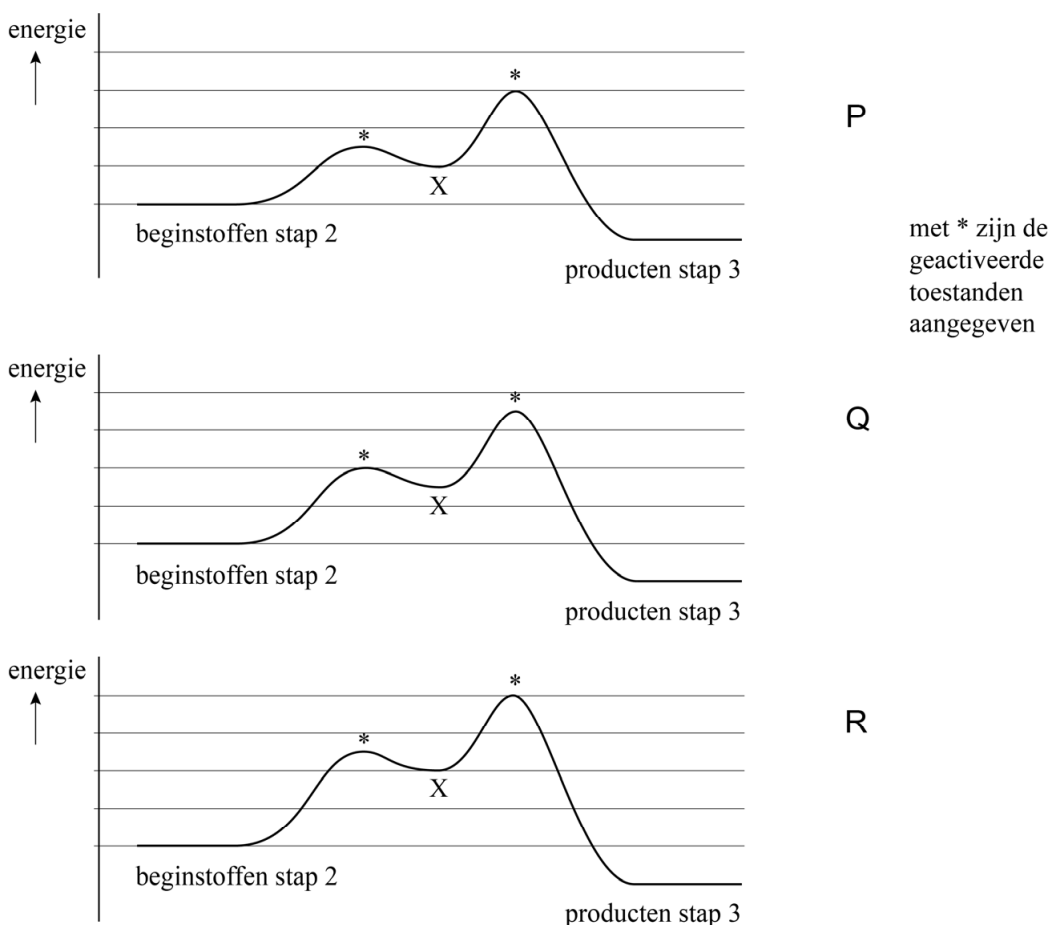


In stap 2 wordt uitsluitend deeltje X gevormd. Het mechanisme van de reactie in stap 2 is op de uitwerkbijlage onvolledig weergegeven.

- 3p 21 Maak op de uitwerkbijlage het mechanisme van de reactie in stap 2 compleet.
- Geef rechts van de pijl de structuurformule van deeltje X.
 - Geef in alle deeltjes de niet-bindende elektronenparen aan.
 - Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens deze reactie.
 - Geef formele ladingen weer wanneer die voorkomen.

Van de weergegeven omzettingen in figuur 2 is stap 2 de snelheidsbepalende stap. Van stap 2 en 3 zijn drie mogelijke energiediagrammen weergegeven in figuur 3.

figuur 3

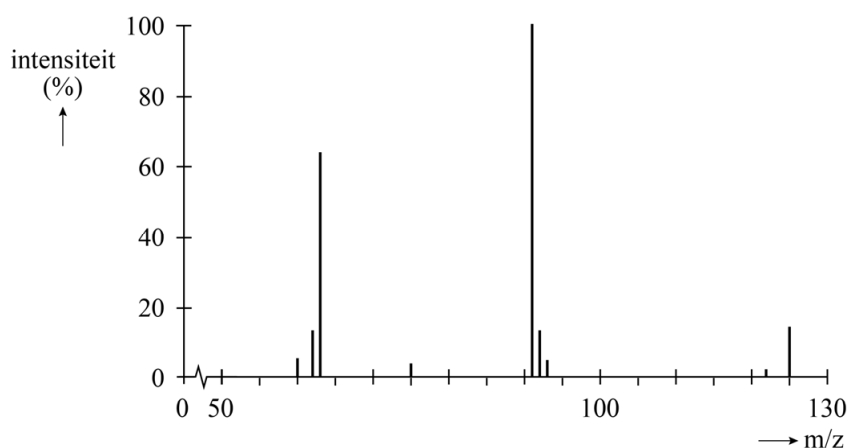


- 2p 22 Leg uit welk van de diagrammen (P, Q of R) in overeenstemming is met de gegevens over de relatieve snelheden van stap 2 en stap 3 in figuur 2.

Na de reacties die zijn weergegeven in figuur 2, is uit het reactiemengsel een stof geïsoleerd met hetzelfde kookpunt als dat van ESET. Om te onderzoeken of deze stof inderdaad ESET-13 is, is van de stof een massaspectrum genomen.

Bij de gebruikte techniek worden H^+ -ionen opgenomen, waarbij het molecuul-ion $[M-H]^+$ wordt gevormd. Uit het molecuul-ion worden vervolgens fragmenten gevormd. In figuur 4 is het massaspectrum van ESET-13 weergegeven.

figuur 4



De piek bij $m/z = 91$ kan worden verklaard uit het afsplitsen van een neutraal deeltje van het molecuul-ion.

2p 23 Leg uit welk neutraal deeltje is afgesplitst.

In het massaspectrum van ESET-13 komt een piek voor bij $m/z = 63$. Deze piek wordt veroorzaakt door een fragment dat is ontstaan na het verbreken van één atoombinding in ESET-13.

2p 24 Leg uit welke atoombinding dat is.

Om van alle aanwezige stoffen het gehalte te kunnen bepalen, wordt doerian-pulp enkele malen geëxtraheerd. Na de extracties wordt het verkregen mengsel met behulp van GC-MS geanalyseerd. Dat houdt in dat het mengsel met behulp van gaschromatografie (GC) wordt gescheiden, waarna elke afzonderlijke stof in een massaspectrometer (MS) wordt geleid.

Van twee doerians is het gehalte EMB bepaald met behulp van gaschromatografie. Ook is met proefpersonen onderzocht welke doerian een sterkere geur had. Een sterkere geur wordt vooral bepaald door een hoger gehalte van EMB.

Bij dit onderzoek is een interne standaard gebruikt. De signaalsterkte van de interne standaard is recht evenredig met het ingespoten volume.

Wanneer in het onderzoek verschillende volumes zijn ingespoten, kunnen zo de resultaten toch met elkaar worden vergeleken.

In de tabel zijn de meetgegevens van beide doerians weergegeven.

tabel

signaalsterkte	interne standaard	EMB
doerian 1	520	7250
doerian 2	320	5610

- 2p **25** Leg met behulp van de tabel uit welke doerian een sterkere geur heeft.

Als interne standaard is een oplossing van thiofeen bereid met een molariteit van $1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Vervolgens werd $10,0 \mu\text{L}$ van deze oplossing toegevoegd aan $10,0 \text{ mL}$ pulp van een doerian.

Bij deze doerian bleek de molverhouding EMB : thiofeen = $1,0 : 0,18$.

De molaire massa van EMB is 130 g mol^{-1} .

Bij de gebruikte gaschromatograaf is de signaalsterkte recht evenredig aan de hoeveelheid stof.

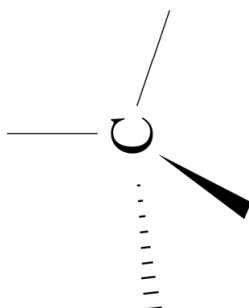
- 2p **26** Bereken het gehalte EMB in de pulp in g L^{-1} .

uitwerkbijlage

20

C

en



21

