

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

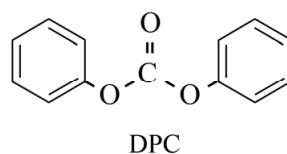
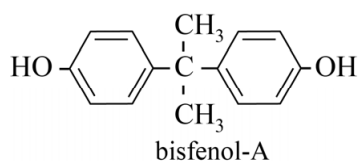
De synthese van polycarbonaat

Polycarbonaat is een kunststof die sterk en krasvast is en daarom wordt toegepast in veiligheidsglas, veiligheidsbrillen en auto-onderdelen.

In dit polymeer zijn zogeheten carbonaatgroepen $\sim\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\sim$ aanwezig, waarvan de naam polycarbonaat is afgeleid.

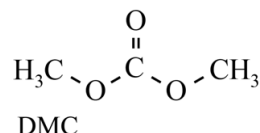
De synthese van polycarbonaat verloopt in een aantal stappen. Op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort is een vereenvoudigd en onvolledig blokschema voor deze synthese weergegeven.

De vorming van polycarbonaat is de laatste stap in het productieproces. In reactor 4 (R4) reageren de monomeren bisfenol-A en difenylcarbonaat (DPC) volledig met elkaar. In R4 ontstaan uitsluitend polycarbonaat en fenol (benzenol). Deze stoffen verlaten R4 als twee aparte stofstromen. De structuurformules van bisfenol-A en DPC zijn hieronder weergegeven.



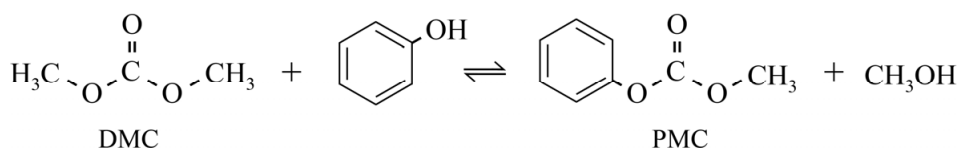
- 3p 1 Geef een gedeelte van een molecuul polycarbonaat in structuurformule weer. Dit gedeelte moet komen uit het midden van het molecuul en moet zijn ontstaan uit twee moleculen bisfenol-A en twee moleculen DPC.

Om DPC te bereiden wordt in R1 eerst dimethylcarbonaat (DMC) bereid uit CO, zuurstof en methanol. In R1 worden de beginstoffen volledig omgezet.



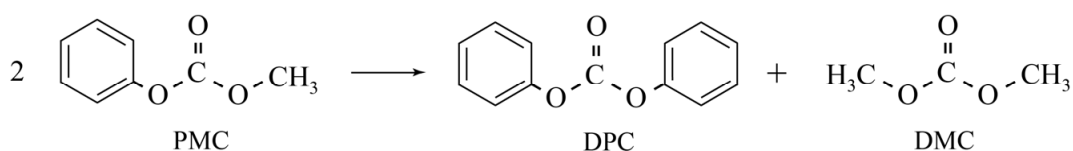
- 3p 2 Geef met behulp van deze gegevens en het blokschema de reactievergelijking voor de synthese van DMC in R1. Gebruik molecuulformules.
- 3p 3 Bereken de reactiewarmte van de reactie in R1 per mol DMC en geef aan of R1 moet worden verwarmd of gekoeld tijdens het proces. Maak onder andere gebruik van de volgende gegevens:
- het gevormde water komt vrij als gas;
 - de vormingswarmte van DMC bedraagt $-3,24 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.

In R2 reageert DMC met fenol (benzenol). In een evenwichtsreactie ontstaan fenylmethylcarbonaat (PMC) en methanol, zoals hieronder is weergegeven.



De omzetting in R2 wordt uitgevoerd als een zogeheten reactieve destillatie: er vindt zowel een chemische reactie als een destillatie plaats. Het destillaat bestaat uit methanol.

De uitstroom onder uit R2 bestaat uitsluitend uit fenol, PMC en een klein restant DMC. Dit mengsel wordt naar R3 gevoerd. Daar treedt de volgende reactie op:



Het in R3 ontstane mengsel wordt naar scheidingsruimte S gevoerd. Door destillatie wordt zuiver DPC verkregen dat naar R4 wordt geleid. In reactor 4 (R4) reageren de monomeren bisfenol-A en difenylcarbonaat (DPC) volledig met elkaar. De in R4 gevormde moleculen van polycarbonaat hebben aan de uiteindes een $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ groep. Hierdoor wordt in het gehele proces een kleine hoeveelheid fenol verbruikt.

- 5p 4 Maak het blokschema op de uitwerkbijlage compleet.
- Noteer ontbrekende pijlen en ontbrekende stoffen bij de pijlen.
 - Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen.

De moleculen van het polycarbonaat zijn zodanig lang dat de massa van de $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ groepen aan de uiteindes mag worden verwaarloosd. De formule van polycarbonaat kan daarom worden weergegeven met $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3)_n$.

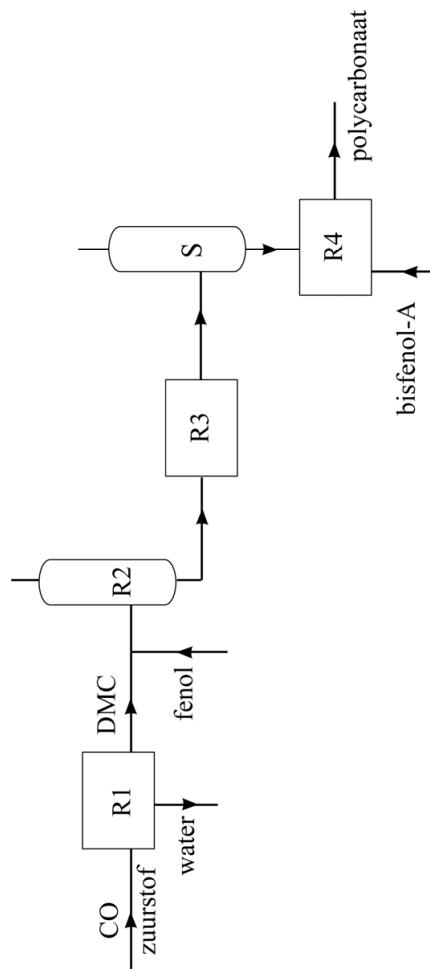
- 3p 5 Bereken de atomeconomie van de productie van polycarbonaat uit koolstofmonoïxide, zuurstof en bisfenol-A. De molaire massa van bisfenol-A bedraagt 228 g mol^{-1} .

Bij de industriële productie, die als een continu proces wordt uitgevoerd, wordt polycarbonaat in de vorm van korrels geproduceerd. Voorwerpen van polycarbonaat worden in andere fabrieken uit polycarbonaatkorrels geproduceerd volgens een batchproces.

- 2p 6 Leg uit of polycarbonaat tot de thermoplasten of tot de thermoharders behoort.

uitwerkbijlage

4



De gevormde vetzuurperoxides reageren vervolgens met het uit de ijzeren voorwerpen afkomstige Fe^{2+} , waarbij veel reactieproducten ontstaan. De omzettingen beginnen met een reactie van Fe^{2+} met vetzuurperoxide. Daarbij ontstaan deeltjes met een ongepaard elektron ($\text{R-O}\cdot$) en hydroxide-ionen. Deze reactie van Fe^{2+} met vetzuurperoxide is een redoxreactie, waarbij Fe^{3+} ionen ontstaan.

- 2p 9 Geef de vergelijking voor de reactie van Fe^{2+} met een vetzuurperoxide. Geef het vetzuurperoxidemolecuul weer met R-O-O-H en het vetzuur-radicaal met $\text{R-O}\cdot$.

Uiteindelijk ontstaat een mengsel van onder andere aldehyden en ketonen. Het zijn deze stoffen die de 'ijzergeur' veroorzaken. In het onderzoek werd een oppervlak van $0,31 \text{ dm}^2$ van de huid van een proefpersoon in contact gebracht met een oplossing van Fe^{2+} ionen en werden de vluchtige verbindingen die ontstonden, verzameld en geanalyseerd. In de tabel is opgenomen hoeveel mol van een aantal stoffen bij het experiment werd verzameld en geanalyseerd. In de tabel zijn ook de zogenoemde geurdrempels van de stoffen en de molaire massa's opgenomen. De geurdrempel van een stof is het laagste gehalte waarbij een mens die stof kan ruiken.

tabel

	hexanal	heptanal	octanal	nonanal	decanal	oct-1- een-3-on
hoeveelheid (mol)	$73 \cdot 10^{-12}$	$48 \cdot 10^{-12}$	$234 \cdot 10^{-12}$	$407 \cdot 10^{-12}$	$140 \cdot 10^{-12}$	$24 \cdot 10^{-12}$
geurdrempel ($\mu\text{g m}^{-3}$)	30	250	5,8	4,5	1	0,03
molaire massa (g mol^{-1})	100,2	114,2	128,2	142,2	156,3	126,2

- 3p 10 Bereken het volume vluchtige verbindingen in cm^3 dat totaal per dm^2 is ontstaan in dit onderzoek ($T = 298 \text{ K}$, $p = p_0$). Ga er bij de berekening van uit dat:
- 1,0% van de ontstane verbindingen wordt verzameld;
 - andere dan de in de tabel genoemde vluchtige verbindingen mogen worden verwaarloosd.
 - Het molair volume van een gas is $2,45 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

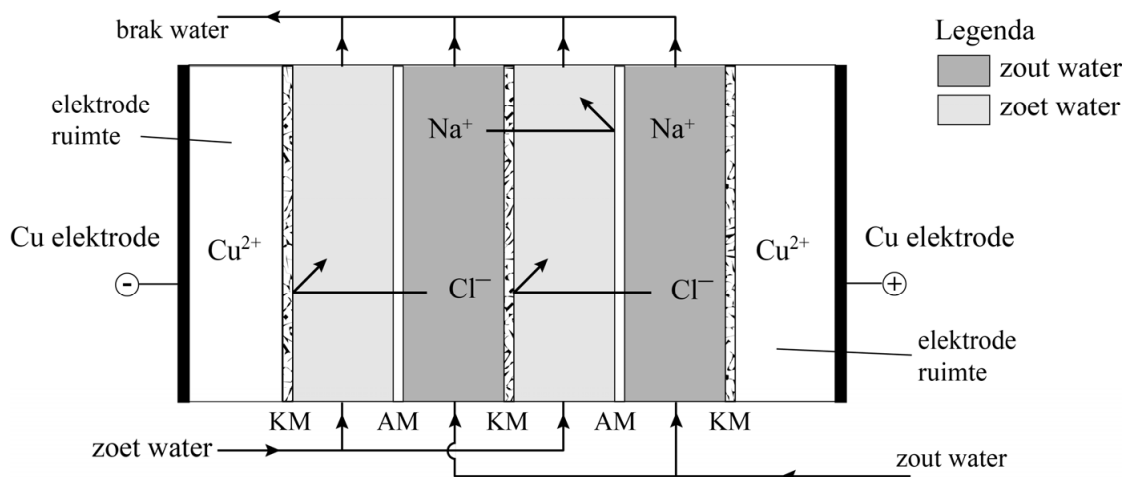
Met behulp van de gegevens uit de tabel is na te gaan welke stof de belangrijkste bijdrage levert aan de geur van het mengsel. Dat is de stof waarvan de verhouding tussen de gemeten massa en de geurdrempel het grootst is.

- 2p 11 Leg uit welke van de stoffen heptanal, nonanal of oct-1-een-3-on de grootste bijdrage aan de geur van het onderzochte mengsel levert.

RED: stroom uit zout water en zoet water

Het bedrijf REDStack uit Harlingen is sinds 2005 bezig een techniek te ontwikkelen om grootschalig energie op te wekken uit zout water en zoet water. Zij gebruiken hiervoor een bijzondere techniek: reverse electro-dialysis (RED). In het vooronderzoek naar deze techniek is een RED-opstelling gebruikt zoals die in de figuur vereenvoudigd is weergegeven.

figuur



De opstelling bevat door membranen gescheiden compartimenten waar zout water of zoet water wordt ingevoerd. De membranen zijn in de figuur aangegeven met AM en KM.

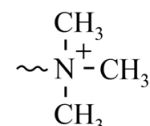
Omdat de concentraties van Na^+ en Cl^- in zout water veel hoger zijn dan in zoet water, zullen de ionen uit het zoute water door de membranen naar het zoete water bewegen. Omdat in de figuur een membraan AM alleen negatieve ionen doorlaat en KM alleen positieve ionen, bewegen de Cl^- ionen naar links en de Na^+ ionen naar rechts. Door de beweging van de ionen ontstaat een ladingsverschil. Om de opstelling neutraal te houden, treden reacties op aan de elektrodes en ontstaat een elektronenstroom van de linker elektrode naar de rechter elektrode. Op deze wijze wordt stroom opgewekt, die elders nuttig kan worden gebruikt. De membranen zijn gemaakt van het polymeer van X-fenyletheen.

In de structuurformule van X-fenyletheen bevindt zich op C atoom 4 van de benzeengroep een functionele groep X.

Het X-fenyletheen wordt gepolymeriseerd in aanwezigheid van een kleine hoeveelheid 1,3-diëthnylbenzeen. In de stof 1,3-diëthnylbenzeen zijn aan de benzeenring op plaats 1 en 3 etheengroepen gebonden.

- 3p 12 Geef een gedeelte van een molecuul van het gevormde polymeer in structuurformule weer. Dit gedeelte moet komen uit het midden van het molecuul en moet bestaan uit één eenheid X-fenyletheen en één eenheid 1,3-diëthnylbenzeen.
- 2p 13 Leg uit of het ontstane materiaal een netwerkpolymeer is.

Door de groep X in X-fenyletheen te variëren, kunnen de eigenschappen van het materiaal worden aangepast aan de eisen. In één van de twee membranen AM en KM zijn monomeereenheden aanwezig waarin de groep aanwezig is die hiernaast is weergegeven.

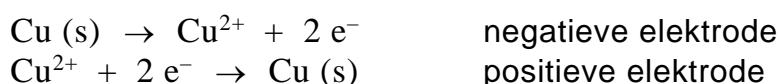


Een AM laat alleen negatieve ionen door, een KM alleen positieve ionen.

- 2p 14 Leg uit of de weergegeven monomeereenheid aanwezig is in het AM of in het KM.

Door de afwisseling van beide membranen ontstaat in de RED-opstelling een ionenstroom van Na^+ naar de positieve elektrode en Cl^- naar de negatieve elektrode. Aan de elektroden verlopen dan halfreacties, zodat de stroomkring wordt gesloten.

In het onderzoek was in beide elektrode-compartimenten een oplossing van NaCl en CuSO_4 aanwezig met elektroden van koper, zie de figuur. De vergelijkingen van de reacties die aan de elektroden verlopen zijn hieronder gegeven.



In het onderzoek werd onder andere gemeten hoeveel lading werd overgedragen per m^2 .

Bij gebruik van deze opstelling werd gemiddeld per seconde 50 C per m^2 overgedragen. De gebruikte koperelektrode werd hierbij in een week meer dan een millimeter dikker.

Een mol elektronen heeft een lading van $9,65 \cdot 10^4$ C.

- 5p 15 Bereken de toename van de dikte van de koperelektrode in mm gedurende deze week.
Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.

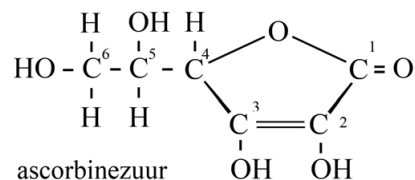
Omdat de koperen elektroden meedoen in de reacties moeten deze zo nu en dan worden vervangen. Hierdoor is het niet mogelijk om continu stroom op te wekken. Het bedrijf REDStack gebruikt een vergelijkbare opstelling, maar dan met onaantastbare elektroden en een andere oplossing in de elektroderuimtes. Gekozen is om in beide elektroderuimtes een oplossing te gebruiken waarin de ionen Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ en Cl^- aanwezig zijn. De oplossingen in de elektroderuimtes worden continu rondgepompt tussen beide elektroderuimtes. Hierdoor is het mogelijk om continu stroom op te wekken.

- 2p 16 Leg uit dat het rondpompen van de beide oplossingen tussen beide elektroderuimtes ervoor zorgt dat er continu stroom kan worden opgewekt.

Ascorbinezuur

Vanaf het begin van de twintigste eeuw is geprobeerd om de structuur op te helderen van ascorbinezuur ($C_6H_8O_6$), bekend als vitamine C.

In 1932 werd de structuur van ascorbinezuur geheel opgehelderd. De structuurformule van ascorbinezuur is hiernaast weergegeven.



Ascorbinezuur is een zwak zuur. Van andere stoffen was al bekend dat de zure eigenschap kan worden veroorzaakt door de aanwezigheid van een carbonzuurgroep in het molecuul, maar ook door een zogeheten enolgroep. Een enolgroep is een $C=C-OH$ groep.

Om uitsluitel te krijgen over de aanwezigheid van een carbonzuurgroep dan wel een enolgroep in het molecuul, voerde men de volgende twee reacties uit.

1 Reactie met diazomethaan.

Diazomethaan zet OH groepen van uitsluitend carbonzuren en enolgroepen om tot $O-CH_3$ groepen. Bij de reactie van ascorbinezuur met diazomethaan ontstond één reactieproduct met de molecuulformule $C_8H_{12}O_6$. Deze stof noemde men dimethylascorbinezuur. De ontstane stof had geen zure eigenschappen meer.

2 Hydrolyse van het reactieproduct in basisch milieu.

Onder deze omstandigheden worden alleen esterbindingen verbroken. Het bleek dat hierbij slechts één koolstofverbinding ontstond.

- 3p 17 Geef de vergelijking van deze hydrolyse. Gebruik structuurformules. Neem aan dat de hydrolyse van een cyclische ester op dezelfde manier verloopt als de hydrolyse van een ester.

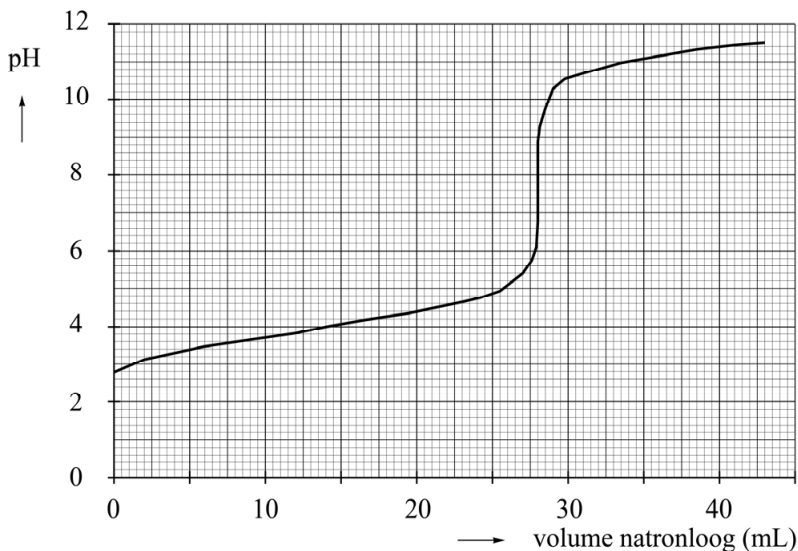
Op basis van de beschreven reacties trok men de volgende conclusies over ascorbinezuur:

- een molecuul ascorbinezuur bevat geen carbonzuurgroep;
- een molecuul ascorbinezuur bevat een cyclische esterbinding;
- ascorbinezuur heeft zure eigenschappen vanwege de aanwezigheid van enolgroepen in het molecuul.

- 3p 18 Leg uit hoe men deze conclusies heeft kunnen trekken. Noteer je antwoord als volgt:
- Als een molecuul ascorbinezuur een carbonzuurgroep had bevat, dan was er in reactie 2 ...
 - Als een molecuul ascorbinezuur een niet-cyclische ester had bevat, dan was er in reactie 2 ...
 - De zure eigenschappen van ascorbinezuur worden veroorzaakt door de aanwezigheid van enolgroepen in het molecuul, want na reactie ... bleek dat ...

De zuurconstante van ascorbinezuur is in 1935 bepaald door een titratie met natronloog. In figuur 1 is het pH-verloop van deze titratie weergegeven. Op het punt dat de lijn uit figuur 1 het steilst is, is alle ascorbinezuur omgezet. Uit figuur 1 is op te maken dat ascorbinezuur in deze titratie reageert als een eenwaardig zuur.

figuur 1



Met behulp van de grafiek kan worden berekend wat de waarde is van de K_z van ascorbinezuur. Hiertoe lazen de onderzoekers de waarde van de pH af, op het punt dat de helft van alle ascorbinezuur met natronloog heeft gereageerd.

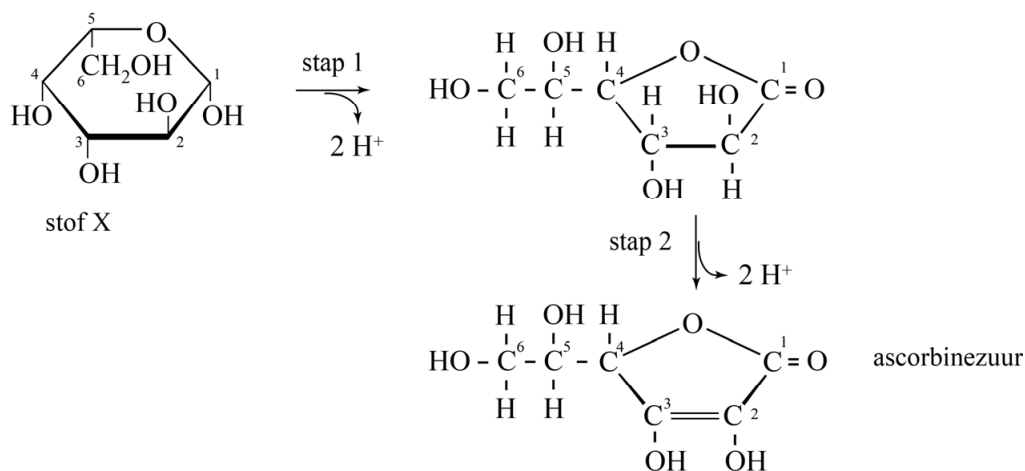
- 5p 19 Bereken de waarde van de K_z van ascorbinezuur, zoals de onderzoekers die hebben bepaald. Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.

Slechts één van de OH groepen op C-2 en C-3 kan in zuur-basereacties een H^+ ion afstaan. Dit kan worden verklaard met behulp van Lewisstructuren. In één van beide zuurrestionen treedt namelijk mesomerie op en in het andere zuurrestion niet. Op de uitwerkbijlage staan twee onvolledige Lewisstructuren weergegeven van de zuurrestionen die gevormd zouden worden als van ascorbinezuur een OH groep op C-2 dan wel op C-3 een H^+ ion afstaat.

- 2p **20** Maak op de uitwerkbijlage de Lewisstructuur van de weergegeven zuurrestionen compleet met de ontbrekende elektronenparen.
- 2p **21** Geef op de uitwerkbijlage de andere mesomere grensstructuur van het zuurrestion dat ontstaat als ascorbinezuur een H^+ ion afstaat. Gebruik Lewisstructuren en geef formele lading(en) aan.

In later onderzoek is onderzocht hoe ascorbinezuur wordt gesynthetiseerd door planten. Het bleek dat ascorbinezuur wordt gesynthetiseerd uit de beginstof (α)D-glucose. In een aantal stappen wordt glucose eerst omgezet tot stof X. Vervolgens treden de reacties op die zijn weergegeven in figuur 2.

figuur 2



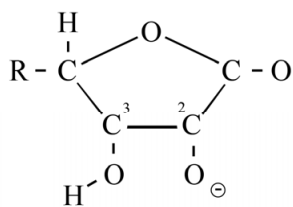
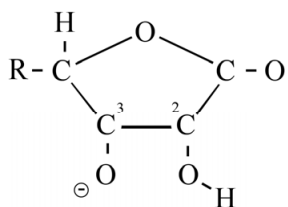
- 2p **22** Leg uit of stof X in stap 1 van figuur 2 met een oxidator of een reductor moet reageren.

Beide omzettingen uit figuur 2 worden gekatalyseerd door enzymen. In stap 1 en 2 wordt in planten slechts één mogelijke stereo-isomeer van de ontstane stoffen gevormd. De omzetting van stap 2 kan in het laboratorium ook worden uitgevoerd zonder enzym.

- 2p **23** Leg uit of in stap 2 ook nog andere stereo-isomeren van ascorbinezuur kunnen ontstaan als de reactie wordt uitgevoerd zonder het enzym.

uitwerkbijlage

20



21

