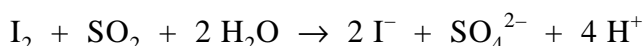


De bereiding van nikkel uit erts

Sommige soorten nikkelhoudend erts bevatten pentlandiet. Pentlandiet wordt vaak weergegeven met de formule $\text{Fe}_4\text{Ni}_5\text{S}_8$. Bij de industriële bereiding van nikkel uit pentlandiet zet men eerst het pentlandiet met zuurstof uit de lucht om tot nikkel(II)oxide. Het zwaveldioxide dat bij deze reactie tevens ontstaat, moet zoveel mogelijk worden verwijderd uit de gassen die de fabriek uitstoot. Daarom moet de concentratie van het zwaveldioxide in het uitgestoten gas steeds worden gecontroleerd. Bij zo'n bepaling worden de gassen eerst geleid in een oplossing van jood. Met zwaveldioxide treedt dan de volgende reactie op:



Vervolgens wordt de ontstane oplossing getitreerd.

- 3p 1 Beschrijf globaal hoe zo'n bepaling van de concentratie zwaveldioxide in de gassen die de fabriek uitstoot, kan worden uitgevoerd.
- Vermeld in je beschrijving of stoffen al dan niet in overmaat moeten worden toegevoegd en van welke stoffen en/of oplossingen de hoeveelheid en/of molariteit bekend moet zijn.
 - Noem in je beschrijving een oplossing waarmee kan worden getitreerd nadat de reactie met de joodoplossing heeft plaatsgevonden.
 - In je beschrijving hoef je niet te vermelden hoe het eindpunt van de titratie kan worden bepaald.

Bij de bereiding van zeer zuiver nikkel speelt de stof nikkeltetracarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, een belangrijke rol. Deze stof ontstaat als men nikkel laat reageren met koolstofmonoxide. Dit is een evenwichtsreactie:



Dit evenwicht ligt bij 330 K uiterst rechts en bij 500 K is het evenwicht vrijwel aflopend naar links. Op dit verschil in ligging van het evenwicht is de productie van zeer zuiver nikkel gebaseerd.

De waarde van de evenwichtsconstante van evenwicht 1 is afhankelijk van de temperatuur. Men kan de evenwichtsconstante bij 330 K aanduiden als K_{330} en bij 500 K als K_{500} .

- 3p 2 Geef de evenwichtsvoorwaarde voor evenwicht 1 en leg uit of K_{330} groter of kleiner is dan K_{500} .

Het nikkel(II)oxide dat uit het pentlandiet ontstaat, bevat nog verontreinigingen. Bij de omzetting van dit ruwe nikkel(II)oxide tot nikkel laat men het nikkel(II)oxide eerst reageren met waterstof. Het voor deze reactie benodigde waterstof verkrijgt men door methaan (aardgas) met stoom te laten reageren.

Hieronder is het proces voor de bereiding van nikkel uit ruw nikkel(II)oxide beschreven.

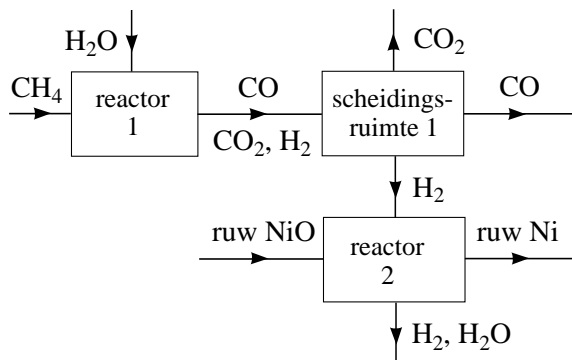
- Methaan en stoom laat men in een reactor (reactor 1) reageren. Hierbij ontstaan waterstof, koolstofmonoxide en koolstofdioxide.
- Het gasmengsel uit reactor 1 gaat naar een scheidingsruimte (scheidingsruimte 1). Bij de scheidingen die daar plaatsvinden, worden de drie gassen afzonderlijk verkregen.
- In een volgende reactor (reactor 2) laat men het ruwe nikkel(II)oxide reageren met waterstof. In deze reactor gebruikt men overmaat waterstof. Er ontstaan waterdamp en ruw nikkel. Dit ruwe nikkel bevat nog verontreinigingen.
- Het gasmengsel van waterdamp en niet-gereageerd waterstof wordt naar een scheidingsruimte (scheidingsruimte 2) geleid, waar het wordt afgekoeld.
- Het ruwe nikkel wordt naar de derde reactor (reactor 3) geleid. Daar laat men het bij 330 K reageren met koolstofmonoxide. In reactor 3 is constant overmaat koolstofmonoxide aanwezig. Alle nikkel wordt in deze reactor omgezet tot nikkeltetracarbonyl. De overgebleven verontreinigingen zijn vaste stoffen en worden als afval afgevoerd.
- Het nikkeltetracarbonyl en de overmaat koolstofmonoxide worden naar reactor 4 geleid. Daar wordt bij 500 K alle nikkeltetracarbonyl omgezet tot nikkel en koolstofmonoxide. Het ontstane nikkel is zeer zuiver.

Een onvolledig blokschema voor dit proces staat op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort.

- 4p **3** Maak het blokschema op de uitwerkbijlage compleet door het plaatsen van blokken voor scheidingsruimte 2 en reactor 3 en reactor 4. Teken in het blokschema ook de ontbrekende stofstromen. Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen; water dat uit scheidingsruimte 2 komt, wordt niet hergebruikt.

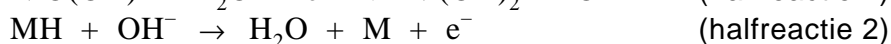
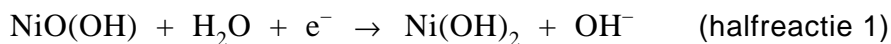
uitwerkbijlage

3

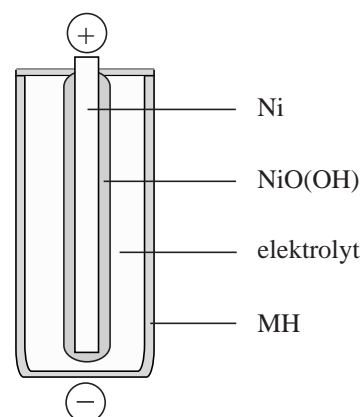


Nikkel-metaalhydride batterijen

Nikkel wordt tegenwoordig vaak toegepast in de zogenoemde nikkel-metaalhydride batterijen. De ene elektrode van zo'n batterij bestaat uit nikkel met daarop een laagje nikkeloxyhydroxide, NiO(OH). De andere elektrode is een legering van nikkel en een aantal andere metalen waarin waterstofatomen zijn gebonden. Deze elektrode wordt aangeduid met MH. Tijdens stroomlevering treden de volgende reacties op:



Hiernaast staat een vereenvoudigde weergave van een nikkel-metaalhydride batterij. In deze weergave is niet vermeld welke stof wordt gebruikt als elektrolyt.



- 1p **4** Geef de naam van een stof die in de nikkel-metaalhydride batterij als elektrolyt kan worden gebruikt.

Nikkel-metaalhydride batterijen zijn oplaadbaar.

- 2p **5** Leg uit, aan de hand van de reacties die tijdens het opladen optreden, dat deze batterij oplaadbaar is.

De ontwikkeling van dergelijke batterijen wordt gezien als een stap naar duurzamer omgaan met energie en grondstoffen. Ze zijn vele malen oplaadbaar, waardoor minder wegwerpbatterijen nodig zijn. Er is echter nog een aantal voorwaarden waaraan moet worden voldaan, voordat de toepassing van deze batterijen duurzaam kan worden genoemd.

- 2p **6** Noem nog twee voorwaarden, geen sociale of economische, waaraan moet worden voldaan zodat de productie en het gebruik van oplaadbare nikkel-metaalhydride batterijen duurzaam kan worden genoemd.

PKU

Het aminozuur fenylalanine wordt in het lichaam onder invloed van het enzym PAH (phenylalaninehydroxylase) omgezet tot het aminozuur tyrosine. Het begin van een molecuul PAH kan als volgt worden weergegeven:

Met - Ser - Thr ~.

De aminozuureenheid met nummer 1 heeft het NH_2 uiteinde van het molecuul.

- 3p **7** Geef het bovenbedoelde fragment van PAH in structuurformule weer.

Eén van de afwijkingen waarop pasgeboren baby's worden onderzocht, is PKU (**PhenylKetonUrie**). Bij mensen met PKU vindt de omzetting van fenylalanine tot tyrosine niet plaats. Fenylalanine hoopt zich dan op in het bloed, waardoor hersenbeschadigingen kunnen ontstaan.

Als PKU is vastgesteld, wordt een eiwitarm dieet voorgeschreven. Door het dieet wordt precies de hoeveelheid fenylalanine ingenomen die nodig is voor het functioneren van het lichaam, maar beslist niet meer. Bovendien moet dagelijks een fenylalanine-vrij voedingssupplement worden ingenomen. Dit voedingssupplement bevat, behalve een kleine hoeveelheid tyrosine, nog enkele andere aminozuren zoals leucine.

- 1p **8** Geef aan waarom leucine in het supplement aanwezig moet zijn.

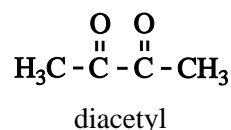
Op de verpakking van veel voedingsmiddelen staat de tekst 'bevat een bron van fenylalanine'. Dit is om te voorkomen dat mensen met PKU via de voeding ongemerkt fenylalanine binnen krijgen. Aspartaam, een kunstmatige zoetstof, is zo'n stof die bij inname een ongewenste verhoging van het fenylalanine-gehalte in het bloed kan bewerkstelligen. Bij de omzetting van aspartaam in het lichaam wordt namelijk fenylalanine gevormd. Hierbij ontstaat uit één mol aspartaam één mol fenylalanine.

Voor gezonde mensen is de ADI waarde van aspartaam tamelijk hoog. Maar wanneer mensen met PKU deze stof gebruiken, kan dat leiden tot een onaantvaardbare stijging van de concentratie fenylalanine in het bloed.

- 4p **9** Bereken de toename van het fenylalaninegehalte in het bloed van iemand die gedurende één dag de ADI aan aspartaam inneemt.
- Ga uit van iemand met een massa van 65 kg die 5,0 L bloed heeft.
 - Geef je antwoord in mg fenylalanine per dL bloed.
 - Neem aan dat alle fenylalanine zich tijdens die dag in het bloed ophoopt.
 - De molecuulmassa van aspartaam is 294,3 u.

Slechte smaak van bier

Eén van de angsten van bierbrouwers is dat hun product een slechte smaak heeft. Een slechte smaak kan worden veroorzaakt door diacetyl (zie de structuurformule hiernaast). Diacetyl geeft bier een botersmaak.



Met behulp van chromatografie kan worden aangetoond dat diacetyl in bier voorkomt.

- 2p **10** Beschrijf hoe je door middel van chromatografie kunt aantonen dat diacetyl in bier voorkomt. Geef ook aan waaruit blijkt dat in het onderzochte bier inderdaad diacetyl voorkomt.

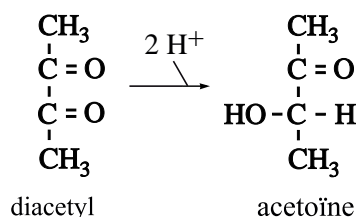
Tijdens het brouwen van bier wordt in gistcellen glucose in een aantal stappen enzymatisch omgezet. Daarbij wordt onder andere pyrodruivenzuur gevormd, een stof met de molecuulformule $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$. Een groot deel van het pyrodruivenzuur wordt door de gistcellen omgezet tot ethanol.

De gistcellen zullen echter uit pyrodruivenzuur ook de stof α -acetomelkzuur vormen. Bij de vorming van α -acetomelkzuur uit pyrodruivenzuur ontstaat één andere stof. α -Acetomelkzuur heeft de molecuulformule $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$.

- 4p **11** Geef de reactievergelijking voor het ontstaan van α -acetomelkzuur uit pyrodruivenzuur. Noteer daarin pyrodruivenzuur en α -acetomelkzuur in structuurformule; gebruik daarbij de volgende gegevens:
- de systematische naam van pyrodruivenzuur is: 2-oxo-propaanzuur;
 - de systematische naam van α -acetomelkzuur is: 2-hydroxy-2-methyl-3-oxo-butaanzuur;
 - het voorvoegsel 'oxo' geeft aan dat in het molecuul de groep $\text{C}=\text{O}$ aanwezig is (zie Binas-tabel 66D).

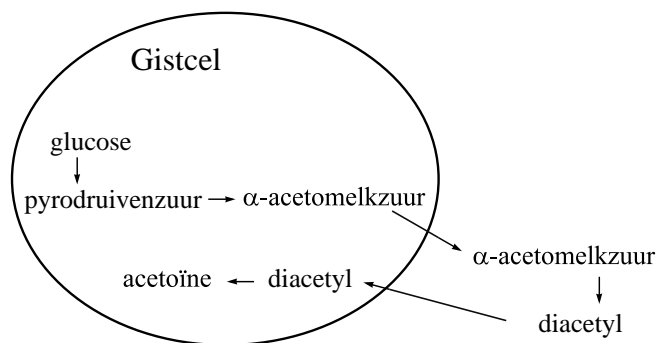
Een deel van het ontstane α -acetomelkzuur wordt buiten de gistcel omgezet tot diacetyl. Het gevormde diacetyl kan door de gistcellen weer worden opgenomen en enzymatisch worden omgezet tot acetoïne. Acetoïne is minder nadelig voor de smaak van het bier dan diacetyl.

In een artikel dat onder andere over de vorming en omzetting van diacetyl gaat, wordt de omzetting van diacetyl tot acetoïne als volgt schematisch weergegeven:



- 2p **12** Is de omzetting van diacetyl tot acetoïne een zuur-base reactie of een redoxreactie? Geef een verklaring voor je antwoord.

De hiervoor beschreven omzettingen van glucose tot diacetyl en acetoïne zijn hiernaast schematisch samengevat. Voor de omzettingen in de gistcel zijn enzymen nodig. De omzetting buiten de gistcel is een langzame reactie waarbij enzymen geen rol spelen.



Bij de bierproductie is het dus van belang dat het gistingsproces voldoende tijd krijgt. Een te korte gistingsduur kan nadelig zijn voor de smaak. De gistingsduur kan niet worden verkort door de temperatuur te verhogen, want gistcellen gaan boven 30 °C dood.

Op internet staat een eenvoudige test beschreven, de zogenoemde diacetyl-test, waarmee kan worden nagegaan of het gistingsproces lang genoeg heeft geduurd.

diacetyl-test

- neem twee monsters van het brouwsel en nummer deze 1 en 2
- plaats monster 1 gedurende 10 - 20 minuten in een waterbad van 60 - 70 °C
- bewaar monster 2 bij kamertemperatuur
- koel monster 1 af tot kamertemperatuur
- proef beide monsters
- noteer of een botersmaak is waar te nemen

In principe zijn er voor de uitkomst van de test vier combinaties, die in onderstaande tabel met de letters A, B, C en D zijn aangegeven. Een + in deze tabel betekent dat een botersmaak wordt waargenomen. Een – geeft aan dat geen botersmaak wordt waargenomen.

	A	B	C	D
monster 1 (verwarmd)	+	–	+	–
monster 2 (niet verwarmd)	+	–	–	+

Op de website wordt aan de combinatie die onder de letter D staat geen aandacht besteed. Het is namelijk zeer onwaarschijnlijk dat de test resultaat D oplevert. De andere drie combinaties kunnen wel optreden.

- 2p **13** Leg uit waarom het zeer onwaarschijnlijk is dat de test resultaat D oplevert. Maak gebruik van in deze opgave verstrekte gegevens met betrekking tot de reacties die in en buiten de gistcel plaatsvinden.
- 2p **14** Geef twee mogelijke oorzaken voor de afwezigheid van een botersmaak in monster 2 en leg uit waarom men in dat geval ook het verwarmde monster moet proeven om na te gaan of het gistingsproces lang genoeg heeft geduurd. Verwerk in je uitleg gegevens met betrekking tot de reacties die in en buiten de gistcel plaatsvinden.

Analyse van stinkdiervloeistof

Wanneer stinkdieren worden belaagd, scheiden zij een vloeistof af met een zeer onaangename geur. De belagers slaan daardoor op de vlucht.

De samenstelling van stinkdiervloeistof is omstreeks 1895 voor het eerst onderzocht door T.B. Aldrich. De conclusie was dat stinkdiervloeistof één of meer zogenoemde thiolen bevat.

Een thiol is een organische verbinding met de karakteristieke groep –SH. Een thiol kan worden weergegeven met de formule R –SH; hierin stelt R een organische groep voor.

Aldrich maakte tijdens zijn onderzoek onder andere gebruik van het feit dat thiolen zwakke zuren zijn, en dat veel thiolen reageren met een oplossing van het zout lood(II)ethanoaat (lood(II)acetaat). Bij de reactie die optreedt als een thiol aan een oplossing van lood(II)ethanoaat wordt toegevoegd, ontstaat een geel neerslag van de stof lood(II)mercaptide, $\text{Pb}(\text{R} - \text{S})_2$. Tevens ontstaat ethaanzuur (azijnzuur).

- 3p **15** Geef de vergelijking van deze reactie. Gebruik voor de thiol en het lood(II)mercaptide de hierboven gegeven formules.

Aldrich hield een filtreerpapiertje, dat was bevochtigd met een oplossing van lood(II)ethanoaat, boven de stinkdiervloeistof. Het filtreerpapiertje kreeg een gele kleur (a).

Daarna loste hij wat stinkdiervloeistof op in overmaat kaliloog en hield een nieuw filtreerpapiertje met lood(II)ethanoaat boven de ontstane oplossing. Er trad geen verandering op het papiertje op (b).

Toen hij vervolgens overmaat verdund zwavelzuur toevoegde aan de oplossing van kaliloog en stinkdiervloeistof, was de gele kleur op het filtreerpapiertje weer te zien (c).

- 5p **16** Geef een verklaring voor de waarnemingen die hierboven met (a), (b) en (c) zijn aangegeven. Verwerk daarin de vergelijkingen van de reacties die optreden wanneer stinkdiervloeistof wordt toegevoegd aan kaliloog en vervolgens verdund zwavelzuur wordt toegevoegd.

Aldrich scheidde met behulp van destillatie de stinkdiervloeistof in een aantal fracties. Van deze fracties bepaalde hij de massapercentages C, H en S. Hierbij vond hij dat in de fractie met kooktraject tussen 100 °C en 110 °C (fractie α) een hoger massapercentage S voorkwam dan in de fractie (fractie β) met een kooktraject tussen 110 °C en 120 °C.

Onder andere op basis van de veronderstelling dat fractie α en fractie β uitsluitend uit thiolen bestaan, had Aldrich dat verwacht.

- 3p **17** Leg uit, gebruikmakend van begrippen op microniveau, waarom het te verwachten is dat het massapercentage S in fractie β lager is dan in fractie α . Ga er vanuit dat fractie α en fractie β uitsluitend uit thiolen bestaan.

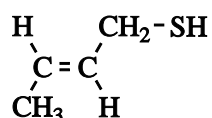
Uit zijn resultaten trok Aldrich de conclusie dat fractie α grotendeels uit 1-butaanthiol bestaat. De structuurformule van 1-butaanthiol is:



1-Butaanthiol is echter niet de enige thiol met de formule $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$.

- 3p **18** Leg uit hoeveel thiolen er, behalve 1-butaanthiol, bestaan met formule $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$. Houd hierbij ook rekening met eventuele stereo-isomerie. Licht je antwoord toe met structuurformules.

Nader onderzoek heeft uitgewezen dat de meest voorkomende stof in stinkdiervloeistof de volgende structuurformule heeft:



Van deze stof bestaat een stereo-isomeer. Alleen de stereo-isomeer met de getekende structuurformule is in de stinkdiervloeistof aanwezig.

- 2p **19** Leg uit waarom van de stof met de hierboven afgebeelde structuurformule een stereo-isomeer bestaat.
- 2p **20** Geef een mogelijke verklaring waarom slechts één van de stereo-isomeren in de stinkdiervloeistof voorkomt.

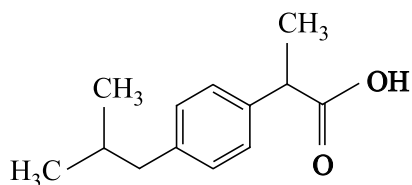
In Noord-Amerika worden huisdieren soms door stinkdieren besproeid. Ze verspreiden daarna gedurende een lange tijd een ondraaglijke stank. Om die stank te laten verdwijnen, kunnen de huisdieren worden gewassen met een basische oplossing van waterstofperoxide.

In het basische milieu van de wasvloeistof komen de thiolen voor als mercaptide-ionen (R-S^-). De geur van de stinkdiervloeistof verdwijnt doordat de mercaptide-ionen door waterstofperoxide worden omgezet tot sulfonaationen (R-SO_3^-), de zurrestionen van sulfonzuren ($\text{R-SO}_3\text{H}$).

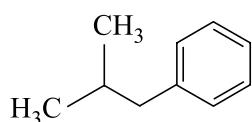
- 3p **21** Geef de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van het mercaptide in basisch milieu. In deze vergelijking komen behalve de formules R-S^- en R-SO_3^- ook nog H_2O , OH^- en e^- voor.
- 2p **22** Geef de vergelijking van de halfreactie van het waterstofperoxide en leid met behulp van de vergelijkingen van beide halfreacties de totale reactievergelijking af voor de reactie tussen mercaptide en waterstofperoxide in basisch milieu.

Twee syntheses van ibuprofen

Ibuprofen is een pijnstillert, die in grote hoeveelheden wordt gemaakt. Hieronder is de schematische structuurformule van ibuprofen weergegeven.



Er bestaan verschillende methodes om ibuprofen te synthetiseren. In de zestiger jaren van de vorige eeuw is de zogenoemde 'Brown-synthese' ontwikkeld. Deze synthese bestaat uit zes reactiestappen en heeft als belangrijkste beginstof iso-butylbenzeen, waarvan de schematische structuurformule als volgt is:



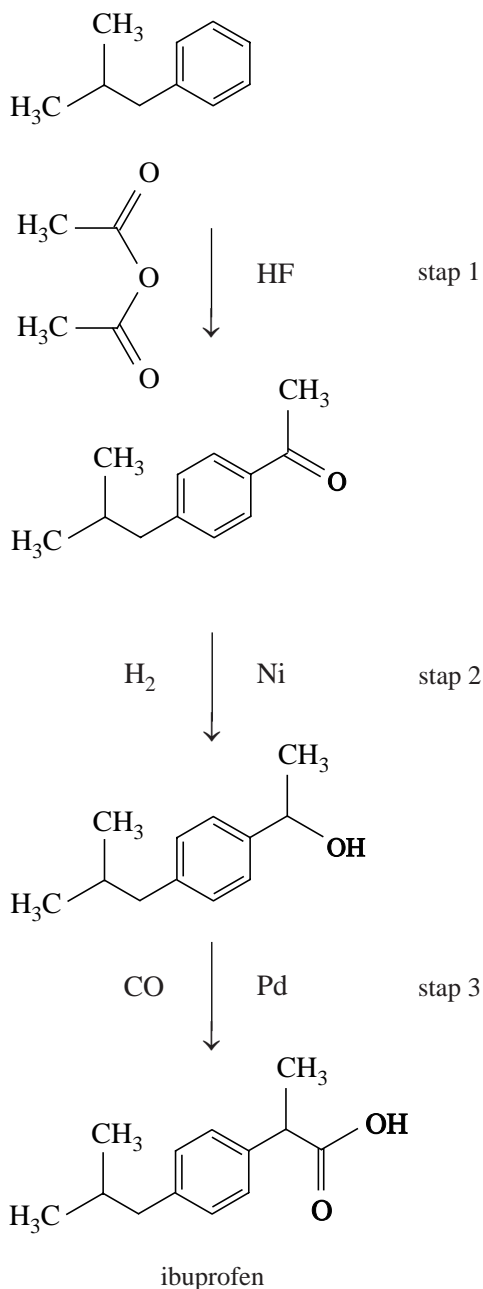
Een belangrijk aspect van een synthese is het rendement van het proces. Wanneer een proces uit meerdere reactiestappen bestaat, heeft dat vaak een verlaging van het rendement tot gevolg. Zo is het totale rendement van de Brown-synthese 53%.

- 3p **23** Bereken hoeveel gram ibuprofen kan worden bereid uit 50,0 g iso-butylbenzeen, als het rendement van het gehele proces 53% is. Neem aan dat alle andere beginstoffen in overmaat aanwezig zijn en dat de molverhouding iso-butylbenzeen : ibuprofen gelijk is aan 1 : 1.

Een ander belangrijk kenmerk van een synthese is de zogenoemde atomefficiëntie, ook wel atomeconomie genoemd. De atomefficiëntie van de Brown-synthese is vrij laag.

Een synthese met een duidelijk hogere atomefficiëntie is de zogenoemde BHC-synthese. Ook in deze synthese is iso-butylbenzeen de beginstof. De BHC-synthese is korter dan de Brown-synthese: hij bestaat uit drie reactiestappen die hierna schematisch zijn weergegeven.

BHC-synthese



In deze weergave van de BHC-synthese zijn schematische structuurformules gebruikt. Links naast de reactiepijlen staan de reactanten weergegeven en rechts de katalysatoren (HF, Ni en Pd). Alle reactanten reageren in de molverhouding 1 : 1.

In het schema is één stof, die tijdens één van de reactiestappen ontstaat, niet aangegeven.

- 2p **24** Geef aan in welke stap van de BHC-synthese die stof ontstaat en geef de structuurformule van die stof. Noteer je antwoord als volgt:
 In stap ... ontstaat ook nog ...

In de BHC-synthese van ibuprofen ontstaat een mengsel van twee stereo-isomeren.

- 2p **25** Leg uit in welke stap van de BHC-synthese van ibuprofen voor het eerst een mengsel van stereo-isomeren ontstaat.

De BHC-synthese van ibuprofen heeft een veel hogere atomefficiëntie dan de Brown-synthese. Dat is één van de redenen waarom de BHC-synthese als een 'groene' synthese wordt aangeduid.

- 3p **26** Bereken de atomefficiëntie van de BHC-synthese van ibuprofen.

Twee leerlingen, Julia en Thomas, doen in het kader van een werkstuk over 'Groene chemie' een literatuuronderzoek naar beide syntheses (de Brown-synthese en de BHC-synthese) van ibuprofen. In dat werkstuk vergelijken ze onder andere de rendementen en atomefficiënties van beide processen. Ze stellen zich daarbij de volgende vragen:

„Als een proces een hoge atomefficiëntie heeft, heeft het dan ook een hoog rendement?” en omgekeerd: „Als een proces een hoog rendement heeft, is de atomefficiëntie dan ook hoog?”

- 4p **27** Geef een beschouwing waarin je een onderbouwd antwoord geeft op beide bovenstaande vragen.