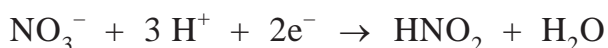


De grondstoffen van stanyl®

Stanyl® is een hittebestendig polymeer dat bij ongeveer 300 °C vloeibaar wordt. Het is een condensatiepolymeer van de monomeren hexaandizuur en 1,4-butaandiamine. Het 1,4-butaandiamine wordt in een aantal stappen bereid. In de laatste stap wordt 1,4-butaandiamine bereid uit waterstof en 1,4-butaandinitril ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$).

- 3p 1 Bereken hoeveel m^3 waterstof ($T = 298 \text{ K}$, $p = p_0$) minimaal nodig is om 1,0 ton 1,4-butaandiamine te produceren uit 1,4-butaandinitril. Een ton is 10^3 kg .

Hexaandizuur kan op meerdere manieren worden bereid. De bereiding van hexaandizuur door cyclohexanol ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$) te laten reageren met geconcentreerd salpeterzuur noemen we in deze opgave proces 1. De halfreactie van het salpeterzuur is hieronder gegeven.



- 3p 2 Geef de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van cyclohexanol tot hexaandizuur. Gebruik molecuulformules. In de vergelijking van de halfreactie komen ook H_2O en H^+ voor.
- 2p 3 Leid met behulp van beide halfreacties de vergelijking van de totaalreactie voor proces 1 af.

In proces 1 wordt HNO_2 gevormd. Deze stof ontleedt bij de procesomstandigheden tot onder andere NO . De atomefficiëntie (atoomeconomie) van proces 1 bedraagt 41,49%.

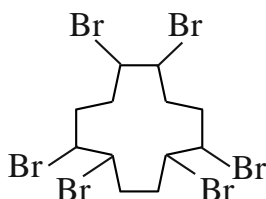
Een andere methode om hexaandizuur te maken (proces 2) is de reactie van cyclohexeen met waterstofperoxide (H_2O_2). Cyclohexeen reageert hierbij in een molverhouding van 1 : 4 met waterstofperoxide. Behalve hexaandizuur ontstaat hierbij alleen water.

- 3p 4 Bereken de atomefficiëntie (atoomeconomie) van proces 2.
- 2p 5 Geef twee argumenten die gebruikt kunnen worden als een keuze tussen proces 1 en 2 moet worden gemaakt. Geef argumenten gebaseerd op informatie uit deze opgave en/of Binas-tabel 97A.

Vlamvertragers in zeezoogdieren

1,2,5,6,9,10-hexabroomcyclododecaan, verder in de opgave HBCD genoemd, is een veelgebruikte vlamvertrager. Als aan producten HBCD is toegevoegd, wordt voorkomen dat producten snel vlam vatten en wordt de verspreiding van vuur vertraagd. Van HBCD bestaan veel verschillende stereo-isomeren. Een mengsel van drie van deze stereo-isomeren, alfa-, beta- en gamma-HBCD genoemd, wordt toegepast als vlamvertrager. In figuur 1 is de structuurformule van HBCD schematisch weergegeven.

figuur 1



Bij de synthese van HBCD vindt een reactie plaats tussen een onverzadigde cyclische koolwaterstofverbinding X en broom in de molverhouding 1:3.

- 2p 6 Geef de schematische structuurformule van verbinding X. Gebruik een vergelijkbare weergave als in figuur 1.

Als HBCD in oppervlaktewater terechtkomt, wordt de stof opgenomen door organismen zoals vissen en door visetende zoogdieren. Omdat HBCD sterk hydrofoob is, hoopt de stof zich op in het vetweefsel van deze dieren. Al bij een geringe vervuiling van het water met HBCD ontstaat zo een veel hogere concentratie HBCD in de vetweefsels van zeezoogdieren. Recent is aangetoond dat het HBCD een schadelijk effect heeft op het immuunsysteem en de voortplanting van zeezoogdieren.

De HBCD-samenstelling, die door de industrie gebruikt wordt, bestaat voor ongeveer 12 massa% uit alfa-HBCD, voor 8 massa% uit bèta-HBCD en voor 78 massa% uit gamma-HBCD. Deze samenstelling vindt men ook terug in het oppervlaktewater.

Zeer verrassend blijkt dat de HBCD-samenstelling in het vetweefsel van zeezoogdieren voor ongeveer 90 massa% uit alfa-HBCD bestaat en voor de rest uit bèta-HBCD en gamma-HBCD.

Voor het relatief veel grotere aandeel van alfa-HBCD in zeezoogdieren in vergelijking met het aandeel alfa-HBCD in het oppervlaktewater kunnen verschillende hypothesen worden opgesteld. Hieronder staan twee van deze hypothesen.

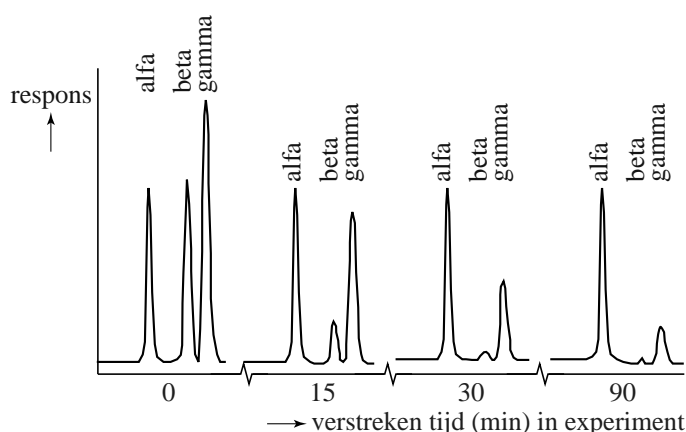
- 1 Het gamma-HBCD wordt in de lever van de zeezoogdieren via een isomerisatiereactie omgezet in alfa-HBCD.
- 2 Alfa-HBCD kan niet door de lever van de zeezoogdieren worden afgebroken en gamma-HBCD wel.

In een experiment werden geïsoleerde levercellen van proefdieren blootgesteld aan een oplossing van alfa-, bèta- en gamma-HBCD. Vervolgens werd op vier tijdstippen een monster genomen van het mengsel van de cellen en HBCD. Na het openbreken van de cellen werd met chromatografie bepaald wat de samenstelling van het mengsel van HBCD-isomeren is. Omdat de monsters vele stoffen bevatten, is door de onderzoekers voorafgaand aan het experiment een bepaling uitgevoerd met behulp van chromatografie. Uit de resultaten hiervan konden zij afleiden welke piek in de chromatogrammen van de monsters overeenkomt met alfa-, bèta- of gamma-HBCD.

- 2p 7 Leg uit welk experiment met behulp van chromatografie de onderzoekers hebben uitgevoerd. Geef aan welk resultaat / welke resultaten ze hebben gebruikt om vast te stellen welke piek afkomstig is van alfa-, bèta- of gamma-HBCD in de chromatogrammen van de monsters.

In figuur 2 zijn de chromatogrammen van de vier monsters uit het experiment in één figuur weergegeven. Op de y-as staat de respons van de detector. Dit is hier een maat voor de hoeveelheid van de betreffende stof.

figuur 2



- 2p 8 Leg voor beide hypothesen uit of de hypothese in overeenstemming is met de resultaten van deze experimenten.

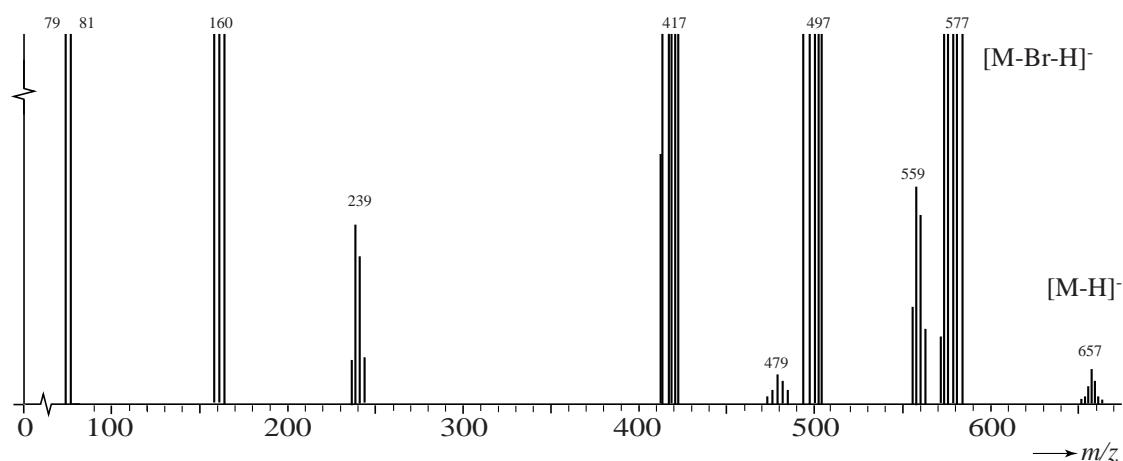
Na afloop van het experiment is uit de levercellen een stof M geïsoleerd. Stof M is door de levercellen gevormd uit HBCD. Het massaspectrum van de stof M is in figuur 3 weergegeven. Met de gebruikte techniek worden uitsluitend negatieve fragmentionen gevormd.

Boven een aantal pieken staat genoteerd aan welk fragmention de piek wordt toegeschreven. Hierbij staat bijvoorbeeld $[M-H]^-$ voor het negatief geladen fragmention waarbij aan het molecuul van de geïsoleerde stof M één H atoom ontbreekt.

Om kleine pieken zichtbaar te maken, is het spectrum sterk uitgegroot. Hierdoor ontbreekt de schaalverdeling op de y-as en zijn er geen verschillen in hoogte te zien bij de hogere pieken.

Waar bundels van pieken voorkomen is de m/z -waarde van de middelste piek aangegeven.

figuur 3



Rond $m/z = 160$ worden drie pieken waargenomen. Deze pieken verschillen in hoogte. De pieken zijn afkomstig van ionen Br_2^- .

- 3p 9 Leg uit dat rond $m/z = 160$ drie pieken aanwezig zijn, afkomstig van ionen Br_2^- en leg uit welke van de drie pieken de hoogste is. Gebruik Binas-tabel 25.

Op basis van het bovenstaande massaspectrum en de massa van een molecuul HBCD ($C_{12}H_{18}Br_6$) is na te gaan wat de molecuulformule is van de stof M. Van dit reactieproduct is ook bepaald dat de ringstructuur van HBCD behouden is en dat deze stof iets beter oplost in water dan HBCD.

- 3p 10 Leg uit mede met behulp van figuur 3 wat de molecuulformule is van de stof waarin HBCD is omgezet.
- 2p 11 Geef aan welke karakteristieke groep mogelijk gevormd is in stof M. Licht je antwoord toe.

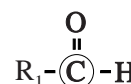
- 2p 13 Leg uit welk energiediagram uit figuur 2 het beste past bij het reactiemechanisme van de vorming van een imine.

Om de reactie te onderzoeken maakten de onderzoekers een poreus materiaal, opgebouwd uit grote moleculen die elk één NH_2 groep bevatten. De NH_2 groepen bevinden zich in holtes van het materiaal. Ze brachten het materiaal in contact met ethanal, waardoor hemiaminal-groepen werden gevormd. Omdat de hemiaminal-groepen zich in de holtes van het materiaal bevinden, worden ze afgeschermd van de omgeving en kan deelreactie 2 pas bij hogere temperatuur verlopen. De onderzoekers volgden de volgende vijf stappen.

- 1 Het poreuze materiaal werd bij een temperatuur van 215 K in contact gebracht met ethanal. Hierbij verliep deelreactie 1 volledig.
- 2 De temperatuur werd vervolgens verlaagd tot 90 K.
- 3 Het gevormde tussenproduct werd geanalyseerd met behulp van röntgenonderzoek.
- 4 Na het onderzoek werd de temperatuur verhoogd tot 270 K. Hierbij verliep deelreactie 2 volledig.
- 5 Het gevormde eindproduct werd geanalyseerd met behulp van röntgenonderzoek.

Dat in stap 1 inderdaad een hemiaminal gevormd was, kon aannemelijk worden gemaakt met behulp van röntgenonderzoek. Met röntgenonderzoek kan namelijk de grootte van bindingshoeken tussen atoombindingen worden onderzocht.

Uit het röntgenonderzoek in stap 3 bleek dat de bindingshoeken van het hiernaast omcirkelde C atoom met andere atomen tijdens de reactie waren veranderd.



Uit het röntgenonderzoek in stap 5 bleek dat deze bindingshoeken opnieuw waren veranderd. De onderzoekers zagen hierin een aanwijzing dat na stap 1 het hemiaminal aanwezig was.

- 2p 14 Leg uit waarom deze veranderingen van bindingshoeken rond het omcirkelde C atoom een aanwijzing zijn voor de vorming van het hemiaminal. Noem in je antwoord de grootte van de bindingshoeken rond het omcirkelde C atoom:
- vóór de vorming van het hemiaminal;
 - nadat het hemiaminal is gevormd;
 - nadat er een imine is gevormd.

Het aantonen van het hemiaminal in stap 3 was een doorbraak voor de Japanse onderzoekers. Toch vonden ze het noodzakelijk om ook stap 4 en 5 uit te voeren.

- 2p 15 Leg uit voor stap 4 én voor stap 5 waarom deze stappen noodzakelijk zijn om vast te kunnen stellen dat het aangetoonde hemiaminal een tussenproduct is in de vorming van een imine.

Thermoplastisch zetmeel

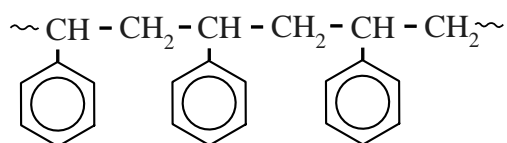
Thermoplastisch zetmeel (in deze opgave verder TPS genoemd) is een kunststof die onder andere als verpakkingsmateriaal voor groenten wordt gebruikt. TPS wordt bereid uit aardappelzetmeel, water en een weekmaker. In een extruder wordt het zetmeel grondig gemengd met water en de weekmaker. De gemiddelde molaire massa van zetmeel neemt hierbij door hydrolyse af van $3,7 \cdot 10^7 \text{ g mol}^{-1}$ tot $1,9 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ in TPS. Het gevormde TPS kan worden gesmolten en verwerkt.

- 2p 16 Bereken het gemiddelde aantal monomeereenheden in een molecuul zetmeel met een gemiddelde molaire massa van $3,7 \cdot 10^7 \text{ g mol}^{-1}$. Ga er bij de beantwoording van deze vraag van uit dat zetmeel alleen uit amylose bestaat.
- 4p 17 Bereken hoeveel gram water wordt verbruikt als 100 g zetmeel wordt omgezet tot TPS.

Eén van de weekmakers die in TPS wordt gebruikt, is glycerol (1,2,3-propaantriol). Moleculen glycerol nestelen zich tussen polymeerketens en vormen daar waterstofbruggen mee. Door de aanwezigheid van glycerol tussen de polymeerketens is TPS beter te vervormen dan zetmeel met een vergelijkbare ketenlengte. Een deel van twee polymeerketens van TPS is op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort, weergegeven.

- 2p 18 Teken op de uitwerkbijlage een molecuul glycerol tussen de twee getekende delen van ketens van TPS. Geef in de tekening met stippellijntjes aan hoe het glycerolmolecuul met waterstofbruggen aan beide ketens is gebonden.
- 2p 19 Leg uit met behulp van begrippen op deeltjesniveau hoe toevoeging van glycerol aan TPS het polymeer beter te vervormen maakt.

TPS kan worden toegepast als verpakkingsmateriaal. Veel verpakkingen zijn gemaakt van polystyreen. Hieronder is een gedeelte uit het midden van een polystyreenketen weergegeven.



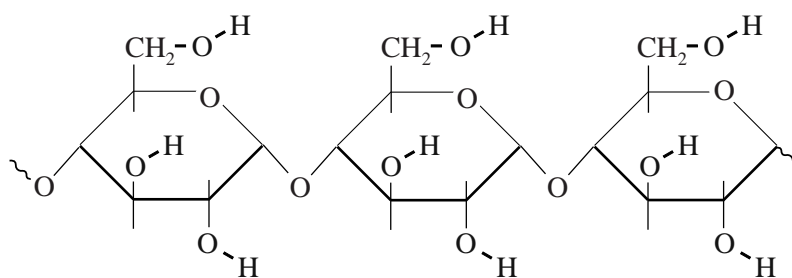
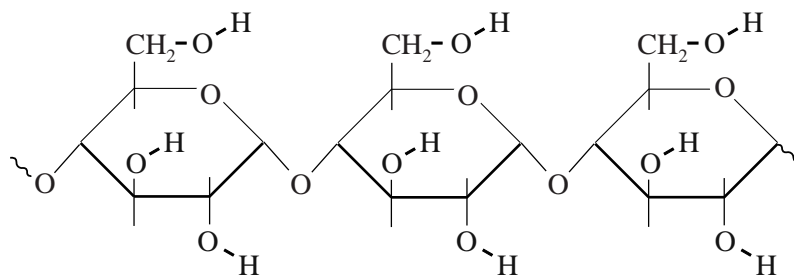
De uitstoot van CO_2 bij de productie en het gebruik van een bepaald verpakkingsmateriaal is veel lager wanneer TPS wordt toegepast in plaats van polystyreen. Dit verschil wordt onder andere veroorzaakt door een veel groter energieverbruik tijdens de productie van polystyreen uit de grondstof aardolie. Ook in het stadium dat de verpakking als afval wordt weggegooid, is er een verschil. Wanneer polystyreen wordt verbrand, levert dat een veel grotere uitstoot van CO_2 op dan wanneer een even grote massa TPS wordt verbrand.

Bij volledige verbranding van 1,0 kg TPS bedraagt de CO_2 -uitstoot 1,6 kg.

- 2p **20** Geef de vergelijking voor de volledige verbranding van polystyreen. Gebruik molecuulformules.
- 3p **21** Bereken hoeveel procent de theoretische besparing in CO_2 -uitstoot bij volledige verbranding is wanneer men 1,0 kg polystyreen vervangt door 1,0 kg TPS.

uitwerkbijlage

18



Bacteriën vullen betonscheuren

Beton wordt gemaakt uit cement, water, zand en grind. Het cement gaat een reactie aan met water, waardoor onder andere calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ontstaat. Er ontstaat een hard materiaal. Door een overmaat aan water bevat beton ook met water gevulde poriën. De poriën in beton bevatten onder andere een verzadigde oplossing van calciumhydroxide. Er stelt zich het volgende evenwicht in:



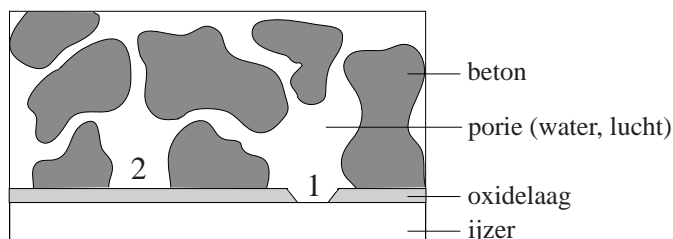
- 2p **22** Geef de evenwichtsvoorwaarde van evenwicht 1.
- 3p **23** Bereken de pH van dit poriewater ($T = 298 \text{ K}$). Neem aan dat alleen het opgeloste calciumhydroxide de pH bepaalt. Gebruik Binas-tabel 46; de onder K_s gegeven waarden zijn de waarden voor de betreffende evenwichtsconstanten.

Beton wordt meestal voorzien van een wapening. Dat is een netwerk van ijzeren staven. Bij gewapend beton kunnen kleine scheuren in het materiaal al snel negatieve gevolgen hebben. Via deze kleine scheuren kan namelijk lucht binnendringen. Uit lucht afkomstig CO_2 reageert met de oplossing van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tot onder andere calciumcarbonaat. Deze vorming van calciumcarbonaat wordt carbonatatie genoemd.

- 3p **24** Geef de reactievergelijking voor carbonatatie.

De ijzeren staven in de wapening zijn aan de buitenzijde omgeven door een oxidelaag. Bij hoge pH beschermt deze oxidelaag de ijzeren staven tegen roest. Doordat CO_2 door beton wordt opgenomen kan plaatselijk de pH dalen tot onder $\text{pH} = 8$. Bij deze omstandigheden is de beschermende oxidelaag niet meer stabiel en begint de corrosie van het betonijzer. In figuur 1 is schematisch een stuk gewapend beton weergegeven. Als de oxidelaag van een staaf is aangetast, komt het ijzer in contact met het poriewater. Door de aanwezigheid van zuurstof en water in de poriën ontstaat dan een elektrochemische cel. In figuur 1 zijn met 1 en 2 de plaatsen aangegeven waar de halfreacties van de elektrochemische cel verlopen.

figuur 1



De oxidelaag is doorlaatbaar voor elektronen, maar niet voor ionen.

- 2p 25 Geef de vergelijkingen van de beide halfreacties die plaatsvinden wanneer het ijzer van de wapening reageert met water en zuurstof.
- 2p 26 Geef aan welke halfreactie(s) verloopt (verlopen) bij 1 en welke bij 2 in figuur 1. Licht je antwoord toe.

De dichtheid van de producten van de aantasting van de wapening is lager dan de dichtheid van ijzer. Hierdoor zet de wapening uit en worden de kleine scheuren in het beton groter. Het beton verliest dan snel zijn sterkte. Om verlies van sterkte van het beton te voorkomen, moeten betonscheuren worden opgevuld. Het beton verkrijgt daarmee weer de oorspronkelijke sterkte.

Een onderzoeksteam uit Gent onderzoekt of bacteriën die calciumcarbonaat produceren deze scheuren kunnen vullen.

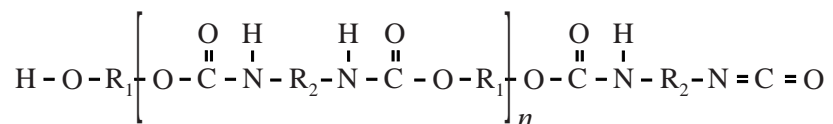
In het beton worden glazen reparatiebuisjes verwerkt. De busjes zijn in groepjes van drie aan elkaar gelijmd. Ze bevatten elk andere stoffen:

- 1 busje 1 bevat een oplossing van bacteriën in water;
- 2 busje 2 bevat een prepolymer, dit is een polymeer met korte ketens;
- 3 busje 3 bevat een polymerisatie-versneller en een oplossing van ureum en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in water.

Als ergens een scheur in het beton ontstaat, breken de busjes open. Het prepolymer komt zo in contact met de polymerisatie-versneller en water. Het prepolymer polymeriseert waarbij een schuim wordt gevormd dat de bacteriën beschermt tegen de hoge pH van het beton. De bacteriën voeden zich met het ureum en scheiden carbonaationen uit. Deze carbonaationen vormen samen met de calciumionen uit het derde busje calciumcarbonaat. Een scheur wordt op deze wijze opgevuld met calciumcarbonaat.

In figuur 2 is een molecuul van het gebruikte prepolymeer weergegeven. In de structuurformule worden met R_1 en R_2 koolwaterstofketens aangeduid.

figuur 2



Het prepolymeer is een ketenpolymeer en wordt gevormd door polyadditie van een stof X en een stof met twee alcoholgroepen.

- 2p **27** Geef de structuurformule van stof X.
Maak gebruik van de notatie R_1 en/of R_2 .

Als het prepolymeer reageert met water wordt eerst aan de moleculen van het prepolymeer één $\sim\text{NH}_2$ groep gevormd aan het rechter uiteinde van elk molecuul (zie figuur 2). Tevens komt hierbij een stof Y vrij. Door vervolgreacties wordt uiteindelijk een netwerkpolymeer gevormd. Er vormt zich een luchtig polymeerschuim dat de scheuren in het beton opvult. De bacteriën vullen vervolgens de holtes van het gevormde schuim met calciumcarbonaat.

- 2p **28** Geef de formule van stof Y en leg uit waarom stof Y zorgt voor de vorming van een schuim.
- 2p **29** Leg uit waarom minimaal drie buisjes gebruikt moeten worden.