

**Voor dit examen zijn maximaal 70 punten te behalen; het examen bestaat uit 26 vragen. Voor elk vraagnummer is aangegeven hoeveel punten met een goed antwoord behaald kunnen worden. Bij dit examen hoort een informatieblad.**

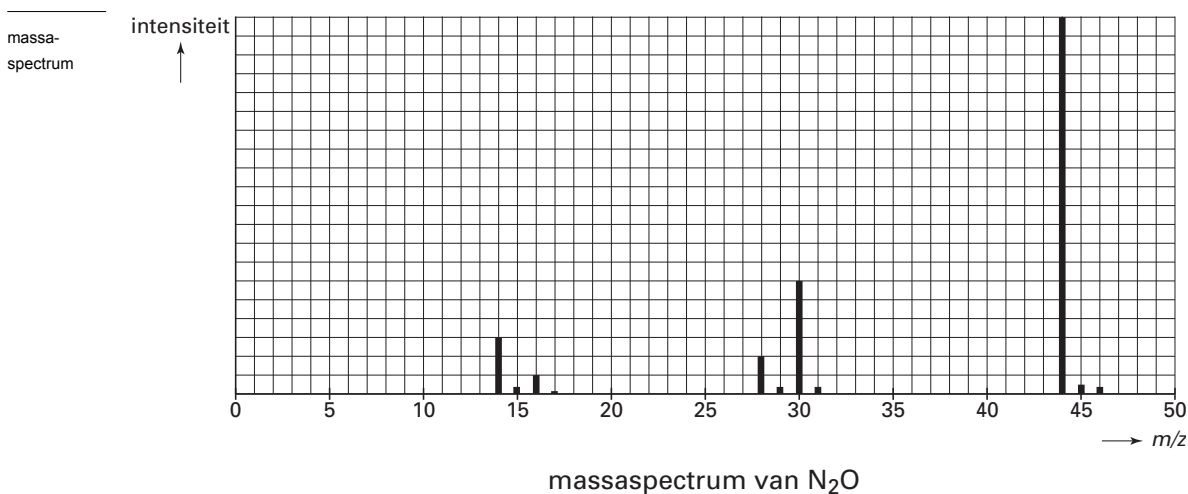
Als bij een vraag een verklaring, uitleg, berekening of afleiding vereist is, worden aan het antwoord meestal geen punten toegekend als deze verklaring, uitleg, berekening, of afleiding ontbreekt.

Geef niet meer antwoorden (redenen, voorbeelden e.d.) dan er worden gevraagd. Als er bijvoorbeeld twee redenen worden gevraagd en je geeft meer dan twee redenen, dan worden alleen de eerste twee in de beoordeling meegeteld.

Eén van de stoffen die bijdragen tot het broeikaseffect is distikstofmonooxide (N<sub>2</sub>O). Volgens Binas-tabel 57 A is de vormingswarmte van N<sub>2</sub>O(g) positief: +0,815·10<sup>5</sup> J mol<sup>-1</sup>. Dit betekent dat voor een bepaalde reactie waarbij distikstofmonooxide gevormd wordt warmte moet worden toegevoerd. Bij de omgekeerde reactie komt dan warmte vrij. Toch treedt die omgekeerde reactie niet op bij kamertemperatuur (298 K). Dit is te verklaren met behulp van een energiediagram dat het verloop van die reactie weergeeft.

- 2p 1  Geef de vergelijking van de bedoelde vormingsreactie van N<sub>2</sub>O.
- 4p 2  Teken een energiediagram dat het verloop van de *omgekeerde reactie* van vraag 1 weergeeft en leg aan de hand hiervan uit waarom deze omgekeerde reactie niet optreedt bij kamertemperatuur.
- Zet in het energiediagram onder andere:
- de formules van de beginstof(fen) en de eindstof(fen) op de juiste plaats;
  - de waarde van de reactiewarmte van deze omgekeerde reactie.

Het massaspectrum van distikstofmonooxide is hieronder weergegeven.



De piek bij  $m/z = 30$  en de veel kleinere piek bij  $m/z = 31$  worden beide veroorzaakt door ionen  $\text{NO}^+$ . Er bestaan verschillende soorten ionen  $\text{NO}^+$ . Dit komt doordat er zowel van zuurstof als van stikstof in de natuur meer dan één isotoop voorkomt. Met behulp van Binas-tabel 25 kan worden nagegaan welke ionsoorten  $\text{NO}^+$  het piekje bij  $m/z = 31$  veroorzaken.

- 2p 3  Geef van alle ionsoorten  $\text{NO}^+$  die het piekje bij  $m/z = 31$  veroorzaken, aan welke combinatie van zuurstof- en stikstofisotopen erin aanwezig is.

Een molecuul distikstofmonooxide is lineair. Voor de volgorde van de drie atomen in een molecuul distikstofmonooxide kunnen twee mogelijkheden worden bedacht: NNO en NON. Met behulp van bovenstaand massaspectrum kan uitsluitend worden verkregen welke van beide mogelijkheden de juiste is.

- 3p 4  Leg aan de hand van bovenstaand massaspectrum uit of de volgorde van de atomen in een distikstofmonooxide molecuul NNO dan wel NON is.

Het gas distikstofmonooxide ontstaat onder andere bij een industrieel productieproces van hexaandizuur. In dit proces wordt hexaandizuur bereid door cyclohexanol met geconcentreerd salpeterzuur te laten reageren.

- 4p 5  Geef zowel van hexaandizuur als van cyclohexanol de structuurformule. Noteer je antwoord als volgt:  
hexaandizuur: ...    cyclohexanol: ...

Omdat distikstofmonoxide een broeikasgas is en als katalysator werkt bij de afbraak van de ozonlaag, is de productie van hexaandizuur uit cyclohexanol en salpeterzuur uitvoerig onderzocht.

Behalve bovenbedoelde reactie treden in de reactor tal van nevenreacties op, waarbij de gassen CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO en NO<sub>2</sub> ontstaan.

Om na te gaan hoeveel mol distikstofmonoxide wordt gevormd per mol omgezet cyclohexanol liet men 0,10 mol cyclohexanol reageren met geconcentreerd salpeterzuur totdat alle cyclohexanol was omgezet. Behalve hexaandizuur ontstond daarbij een gasmengsel. Dit gasmengsel, dat dus bestaat uit de stoffen CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>O, werd onderzocht.

Eerst werd het gasmengsel afgekoeld tot 90 K. Daarbij bleven twee stoffen (CO en N<sub>2</sub>) in gasvorm over. Deze stoffen werden verwijderd.

De andere vier stoffen liet men weer verdampen en de volgende twee bewerkingen ondergaan:

- 1 Zuurstof wordt toegevoerd. Alle toegevoerde zuurstof reageert met alle aanwezige NO tot NO<sub>2</sub>. NO<sub>2</sub> geeft een bruine kleur aan het gasmengsel. Als de kleur niet meer donkerder wordt, stopt men met de toevoer van zuurstof.
- 2 Het gasmengsel wordt afgekoeld tot een bepaalde temperatuur.

Het volume van het dan nog aanwezige gas is 1,8 dm<sup>3</sup> (omgerekend naar omstandigheden waarbij  $V_m = 24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

Als bij de tweede bewerking het gasmengsel tot de juiste temperatuur wordt afgekoeld, kan berekend worden hoeveel mol distikstofmonoxide per mol omgezet cyclohexanol ontstaat.

In onderstaande tabel staan gegevens die voor het onderzoek relevant zijn:

stof	N <sub>2</sub>	CO	NO	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
kookpunt	77 K	82 K	121 K	185 K	195 K <sup>1)</sup>	294 K

<sup>1)</sup> sublimeert

- 3p **6**  Leg uit tussen welke grenzen de temperatuur na de tweede bewerking moet liggen.
- 2p **7**  Bereken hoeveel mol distikstofmonoxide per 1,0 mol omgezet cyclohexanol ontstaat.

Als men ook de hoeveelheid NO in het gasmengsel bepaalt, kan men tevens berekenen hoeveel mol NO per mol omgezet cyclohexanol ontstaat.

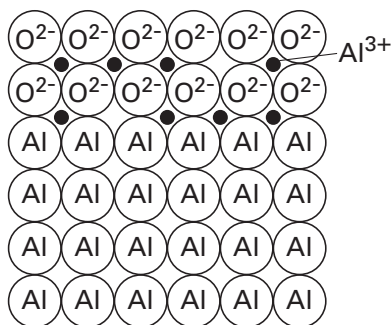
- 2p **8**  Leg uit welke meting men tijdens de eerste bewerking moet doen om de hoeveelheid NO in het gasmengsel te bepalen.

## Noodstroombron

Aluminium is een onedel metaal dat onder andere door zuurstof wordt aangetast. Er vormt zich dan op het aluminium een laagje aluminiumoxide, soms maar 0,0001 mm dik. In het gevormde aluminiumoxide passen de  $\text{Al}^{3+}$  ionen ruimschoots in de holtes tussen de  $\text{O}^{2-}$  ionen. Omdat de ionstraal van  $\text{O}^{2-}$  ionen en de atoomstraal van Al atomen vrijwel even groot zijn, sluit het laagje aluminiumoxide het onderliggende aluminium zeer goed af. Hierdoor wordt het aluminium door het laagje aluminiumoxide beschermd tegen verdere aantasting door zuurstof.

Hieronder (zie figuur 1) staat een figuur waarin de bescherming van aluminium door een laagje aluminiumoxide schematisch is weergegeven. Van het beschermende laagje aluminiumoxide is slechts een zeer klein gedeelte weergegeven.

figuur 1



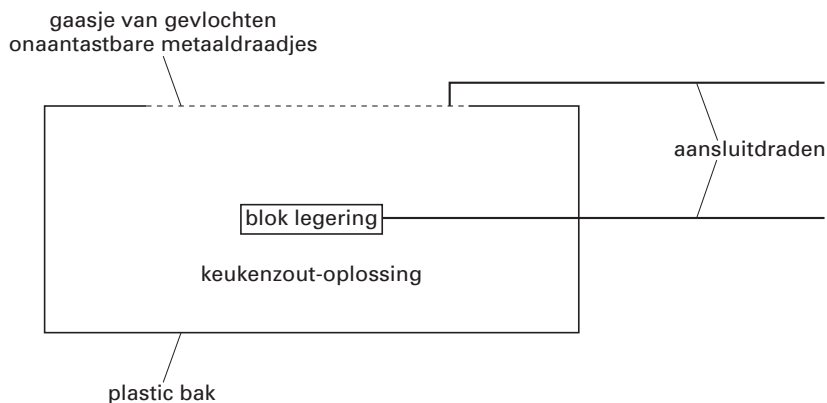
- 2p **9** □ Bereken het aantal lagen  $\text{O}^{2-}$  ionen in een laagje aluminiumoxide met een dikte van 0,0001 mm. Ga er bij je berekening van uit dat de  $\text{O}^{2-}$  ionen elkaar raken zoals in figuur 1 is weergegeven.

In een legering van aluminium, magnesium en tin is de vorming van een goed afsluitend laagje aluminiumoxide niet goed mogelijk. Magnesium- en tinionen, die zich bij aantasting van de legering vormen, zijn namelijk groter dan aluminiumionen. Ze passen niet in de holtes tussen de  $\text{O}^{2-}$  ionen. In een legering waarbij de verhouding tussen de aantallen atomen aluminium, magnesium en tin 4000 : 200 : 1 is, wordt het beschermende laagje niet gevormd. Het gevolg is dat een legering met deze samenstelling wordt aangetast.

- 3p **10** □ Bereken het massapercentage aluminium in een legering met de verhouding aantal atomen aluminium : aantal atomen magnesium : aantal atomen tin = 4000 : 200 : 1. Geef het massapercentage in drie significante cijfers.

De genoemde legering van aluminium, magnesium en tin wordt gebruikt in de zogenoemde aluminium-luchtcél. Deze cel wordt wel eens ingeschakeld als noodstroombron wanneer een storing in een elektrische installatie optreedt. In figuur 2 is zo'n aluminium-luchtcél schematisch weergegeven.

figuur 2



Een blok van de legering van aluminium, magnesium en tin is ondergedompeld in een oplossing van keukenzout. De oplossing zit in een plastic bak. Op de bovenkant van de plastic bak bevindt zich een poreus gaasje van in elkaar gevlochten draadjes van een onaantastbaar metaal. Het gaasje dient voor elektrisch contact. Boven het gaasje bevindt zich lucht. De onderkant van het gaasje maakt contact met de keukenzoutoplossing. Als het gaasje en het blok legering van aluminium, magnesium en tin met een geleidende draad worden doorverbonden, gaat een elektrische stroom lopen. Bij het gaasje reageert zuurstof uit de lucht met water onder vorming van hydroxide-ionen. Bij het blok legering wordt het aluminium omgezet tot aluminiumhydroxide.

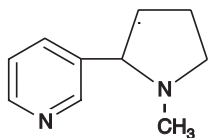
- 4p **11**  Geef de vergelijkingen van de halfreacties die bij het gaasje en bij de legering optreden, en leid daarmee de vergelijking van de totale reactie af.

Wanneer in een elektrische installatie de stroom uitvalt, wordt automatisch uit een voorraadtank een keukenzoutoplossing in de plastic bak van de aluminium-luchtcel gepompt. Hierna schakelt de cel zichzelf in en neemt hij de stroomvoorziening in de elektrische installatie over. De oplossing van het keukenzout kan niet samen met het blok legering permanent in de plastic bak van de cel bewaard worden. Er treedt dan namelijk een trage nevenreactie op waarbij zich een gas vormt. De cel verliest dan een deel van zijn vermogen om stroom te leveren.

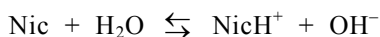
- 3p **12**  Leg met behulp van getalwaarden uit Binas-tabel 48 uit welk gas zich in de aluminium-luchtcel vormt als de keukenzoutoplossing samen met het blok legering permanent in de plastic bak bewaard wordt, terwijl de cel niet is ingeschakeld.

## Nicotine

In tabaksbladeren en ook in sigarettenrook komt de stof nicotine voor. Deze stof werkt sterk verslavend. Hieronder is de structuurformule van nicotine schematisch afgebeeld:



Bij een inhalerende roker komt nicotine via de longen in het bloed terecht. Nicotine is een zwakke base. In het bloed stelt zich het volgende evenwicht in:



Hierin stelt Nic het nicotinemolecuul voor en  $\text{NicH}^+$  het geconjugeerde zuur van nicotine. In het bloed van een roker is ongeveer evenveel Nic als  $\text{NicH}^+$  aanwezig.

- 4p **13**  Bereken de verhouding  $[\text{Nic}] : [\text{NicH}^+]$  in bloed met een  $\text{pH} = 7,40$ . Onder de omstandigheden die in bloed heersen, geldt dat  $\text{p}K_w = 13,50$  ( $K_w = 3,2 \cdot 10^{-14}$ ) en dat de  $\text{p}K_b$  van nicotine gelijk is aan 5,96.

Het bloed transporteert de nicotine vervolgens naar de hersenen, waar het in het vetweefsel wordt opgeslagen. Wanneer de nicotine uit de hersenen verdwijnt, krijgt de roker zin om opnieuw een sigaret op te steken.

- 2p **14**  Leg uit in welke vorm de nicotine in het vetweefsel van de hersenen zal voorkomen: in de vorm van Nic of in de vorm van  $\text{NicH}^+$ .

Het nicotinegehalte van tabak kan worden bepaald met behulp van de volgende methode. Uit een hoeveelheid fijngemaakte tabak wordt alle nicotine opgelost. Door middel van filtratie worden de restanten van de tabak verwijderd. Aan het filtraat wordt vervolgens een overmaat pikrinezuuroplossing toegevoegd. Hierbij treedt een reactie op tussen nicotine en pikrinezuur, waarbij een onoplosbare stof wordt gevormd. De vaste stof wordt afgefiltreerd en de massa van het residu wordt bepaald.

Met behulp van de volgende formule kan het aantal mg nicotine dat zich in de tabak bevond, worden uitgerekend:

$$\text{aantal mg nicotine} = f \times \text{aantal mg residu}$$

Hierin is  $f$  een omrekeningsfactor.

Bij de reactie tussen nicotine en pikrinezuur ontstaat per mol nicotine één mol van de onoplosbare stof; er ontstaan geen andere reactieproducten. De molecuulmassa van nicotine is 162,2 u en de molecuulmassa van pikrinezuur is 229,1 u.

Met behulp van deze gegevens en de molverhouding waarin nicotine en pikrinezuur met elkaar reageren, is berekend dat  $f$  de waarde 0,2614 heeft.

- 3p **15**  Bereken met behulp van bovenstaande gegevens hoeveel mol pikrinezuur reageert met één mol nicotine.

Bij zo'n nicotinebepaling werd 5,14 g tabak afgewogen. De massa van het residu was 390 mg.

- 2p **16**  Bereken het massapercentage nicotine in de onderzochte tabak.

## Linezolide

Aan de Universiteit van Nijmegen is een nieuwe methode ontwikkeld om in korte tijd nieuwe stoffen te bereiden die mogelijk als antibioticum kunnen worden gebruikt. De onderzoekers hebben hierover gepubliceerd in het artikel "Race tegen resistentie". De tekst op het informatieblad dat bij dit examen hoort, bevat delen uit dit artikel. Lees deze tekst en beantwoord vervolgens onderstaande vragen.

De vaste drager bestaat uit een polymeer waaraan de  $\text{SO}_2\text{Cl}$  groepen zijn gebonden. Uit een gegeven dat in figuur 2 van het informatieblad is vermeld, is op te maken welk polymeer dit is.

- 3p **17**  Geef de structuurformule van een fragment uit het midden van een molecuul van dit polymeer (zonder  $\text{SO}_2\text{Cl}$  groepen). Dit fragment moet uit drie monomeereenheden bestaan.

In de eerste stap (zie figuur 2 van het informatieblad) reageert de primaire OH groep van het dialcohol met de  $\text{SO}_2\text{Cl}$  groep. In een nevenreactie kan de secundaire OH groep van een molecuul dialcohol in plaats van de primaire OH groep met een  $\text{SO}_2\text{Cl}$  groep reageren. In de tweede stap van de nevenreactie wordt een molecuul van het isocyanaat aan de primaire OH groep gekoppeld op dezelfde manier als aan de secundaire OH groep (zie figuur 2 van het informatieblad). Er ontstaat in dat geval ook een product met een zogenoemde lineaire structuur die geschikt is om ringsluiting en afsplitsing te ondergaan. De vorming van dit ongewenste bijproduct wordt zoveel mogelijk voorkomen door een geschikte keuze van oplosmiddel en base.

- 3p **18**  Geef de structuurformule van het ongewenste bedoelde lineaire product dat na de koppeling van het isocyanaat in stap 2 wordt verkregen. Begin de structuurformule met -  $\text{SO}_2$  -, teken in de structuurformule alle koolstofatomen en waterstofatomen, geef de eerste zijgroep aan met  $Z_1$  en de tweede zijgroep met  $Z_2$ .

Een Linezolidemolecuul heeft een asymmetrisch koolstofatoom. Er bestaat dus een optische isomeer van Linezolide.

Bij de synthese van verbindingen met een asymmetrisch koolstofatoom ontstaan vaak mengsels van optische isomeren. Bij de in het artikel beschreven bereiding van Linezolide ontstaat echter slechts één optische isomeer. Dit heeft men bereikt door een juiste keuze van één van de beginstoffen.

- 1p **19**  Welke beginstof wordt hier bedoeld?

- 2p **20**  Leg uit hoe men door een juiste keuze van deze beginstof heeft bereikt dat één optische isomeer ontstaat.

Volgens het artikel verlopen reacties aan de vaste drager vaak langzamer dan reacties in oplossing. Met behulp van een oplosbaar sulfonylchloride kan worden onderzocht of in dit geval de reactie aan de vaste drager eveneens langzamer verloopt dan in oplossing.

- 3p **21**  Beschrijf hoe je zo'n onderzoek zou moeten uitvoeren.

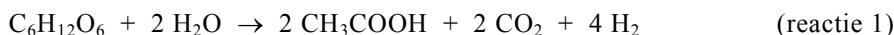
In stap 1 wordt het dialcohol in overmaat toegevoegd. In stap 2 wordt het isocyanaat eveneens in overmaat toegevoegd. Om te vermijden dat het niet-gereageerde dialcohol en isocyanaat het eindproduct verontreinigen, zou men kunnen volstaan met een filtratie na stap 2. Toch wordt ook na stap 1 een filtratie uitgevoerd.

- 2p **22**  Geef twee redenen waarom ook na stap 1 een filtratie wordt uitgevoerd.

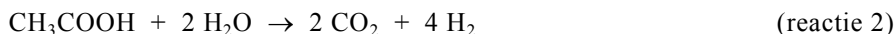
*Let op: de laatste vragen van dit examen staan op de volgende pagina.*

## Biowaterstof

Er bestaan bacteriën die glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) met water kunnen omzetten tot azijnzuur, waterstof en koolstofdioxide. De vergelijking van deze reactie is:



Er bestaan ook bacteriën die azijnzuur met water onder invloed van licht kunnen omzetten tot koolstofdioxide en waterstof. De vergelijking van deze reactie is:



Bij een onderzoek naar de productie van waterstof uit biomateriaal zijn beide omzettingen gecombineerd. Daarbij worden twee reactoren gebruikt.

In de eerste reactor, de zogenoemde thermoreactor, vindt bij  $70\text{ }^\circ\text{C}$  en  $0,5\text{ bar}$  reactie 1 plaats. Alle waterstof en koolstofdioxide ontwijken uit de oplossing.

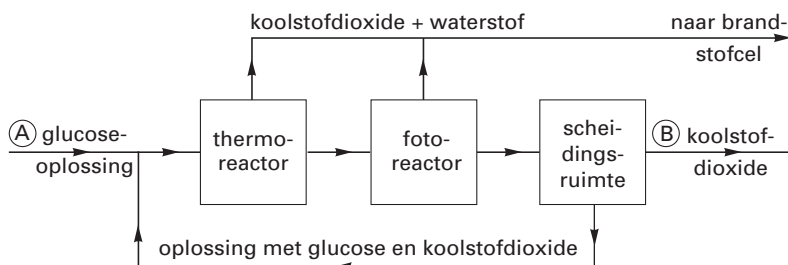
De oplossing die in de thermoreactor is gevormd, wordt in de tweede reactor, de zogenoemde fotoreactor, geleid. Hier vindt bij  $35\text{ }^\circ\text{C}$  en  $1,1\text{ bar}$  reactie 2 plaats. Alle waterstof die hier wordt gevormd, ontwijkt uit de oplossing. Van de gevormde koolstofdioxide ontwijkt een deel als gas, de rest blijft in oplossing.

De gasmengsels die uit de beide reactoren komen, worden samengevoegd en gebruikt om elektrische stroom op te wekken in een brandstofcel. Het gasmengsel dat naar de brandstofcel gaat, mag maximaal 30 volumeprocent koolstofdioxide bevatten, omdat anders de brandstofcel niet goed werkt.

Men wil deze productie van waterstof uitvoeren in een continu proces. Daarbij wordt 30% van de in de thermoreactor ingeleide glucose omgezet; in de fotoreactor wordt alle azijnzuur omgezet. De oplossing die uit de fotoreactor komt en nog glucose en koolstofdioxide bevat, wordt in een scheidingsruimte geleid. Daar wordt een deel van de opgeloste koolstofdioxide verwijderd. De oplossing die dan overblijft, wordt teruggevoerd naar de thermoreactor.

Hieronder is het bovenbeschreven continue proces in een blokschema weergegeven:

blokschema



Het is de bedoeling een proeffabriekje op te zetten waarbij per uur  $5,6 \cdot 10^3$  mol glucose in de thermoreactor wordt geleid.

- 2p **23**  Leg uit hoeveel mol glucose bij (A) per uur moet worden toegevoerd.
- 5p **24**  Bereken hoeveel mol koolstofdioxide bij (B) per uur minimaal moet worden verwijderd om er voor te zorgen dat het koolstofdioxidegehalte van het gasmengsel dat naar de brandstofcel gaat maximaal 30 volumeprocent is.

Wanneer niet alleen de omzetting van glucose in de thermoreactor, maar ook de omzetting van azijnzuur in de fotoreactor niet volledig zou zijn, kan het proces niet continu verlopen op de manier die hierboven beschreven is. Een leerling denkt dat je in dat geval een deel van de vloeistof die wordt gerecirculeerd, moet aftappen om een continu proces te krijgen.

- 2p **25**  Leg uit dat, wanneer in beide reactoren de omzettingen niet volledig zouden zijn, het proces niet continu kan verlopen op de manier die hierboven beschreven is.
- 2p **26**  Ben jij het eens met de leerling die denkt dat je dan een deel van de gerecirculeerde vloeistof moet aftappen? Geef een verklaring voor je antwoord.

Einde