

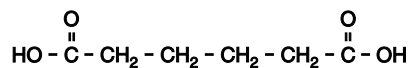
Voor dit examen zijn maximaal 71 punten te behalen; het examen bestaat uit 25 vragen.
Voor elk vraagnummer is aangegeven hoeveel punten met een goed antwoord behaald kunnen worden.
Voor de uitwerking van vraag 24 is een bijlage toegevoegd.

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

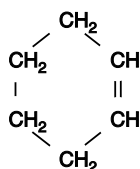
Geef niet meer antwoorden (redenen, voorbeelden e.d.) dan er worden gevraagd. Als er bijvoorbeeld twee redenen worden gevraagd en je geeft meer dan twee redenen, dan worden alleen de eerste twee in de beoordeling meegeteld.

Dizuren

Hexaandizuur is een van de grondstoffen voor de bereiding van sommige soorten nylon. De structuurformule van hexaandizuur is:



Een methode die in ontwikkeling is om hexaandizuur te maken, is de reactie van cyclohexeen in zuur milieu met waterstofperoxide. Cyclohexeen heeft de volgende structuurformule:



Bij de reactie tussen cyclohexeen en waterstofperoxide ontstaat, behalve hexaandizuur, uitsluitend water.

- 3p **1** Geef de vergelijking, in molecuulformules, van de reactie tussen cyclohexeen en waterstofperoxide.

Waterstofperoxide is tijdens deze bereiding opgelost in water. Cyclohexeen lost vrijwel niet op in water. Als tijdens de bereiding een stof met de algemene formule $\text{R}_3\text{CH}_3\text{NHSO}_4$ aanwezig is, kan men een hoog rendement verkrijgen. In $\text{R}_3\text{CH}_3\text{NHSO}_4$ is R een alkylgroep met 6 tot 8 koolstofatomen.

Tijdens een experimentele uitvoering van dit proces heeft men uit 100 gram cyclohexeen 161 gram zuiver hexaandizuur verkregen.

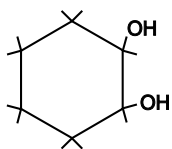
- 3p **2** Bereken het rendement van dit proces.

Het $\text{R}_3\text{CH}_3\text{NHSO}_4$ wordt aan het begin van de reactie aan de waterige fase, dat is de oplossing van waterstofperoxide in water, toegevoegd. Het $\text{R}_3\text{CH}_3\text{NHSO}_4$ is in de waterige fase gesplitst in $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+$ ionen en HSO_4^- ionen. Het zwakke zuur HSO_4^- zorgt voor het zure milieu van de waterige fase. De $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+$ ionen zorgen voor het hoge rendement van het proces.

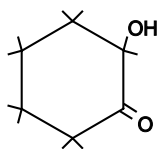
Bij de bovengenoemde uitvoering van het proces was bij het begin van de reactie de pH van de waterige fase 1,90.

- 4p **3** Bereken hoeveel mol $\text{R}_3\text{CH}_3\text{NHSO}_4$ per liter van de waterige fase moet worden opgelost om bij het begin van de reactie $\text{pH} = 1,90$ te verkrijgen ($T = 298 \text{ K}$).

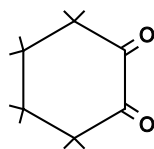
Tijdens de omzetting van cyclohexeen tot hexaandizuur ontstaan verschillende tussenproducten, onder andere:



tussenproduct 1



tussenproduct 2

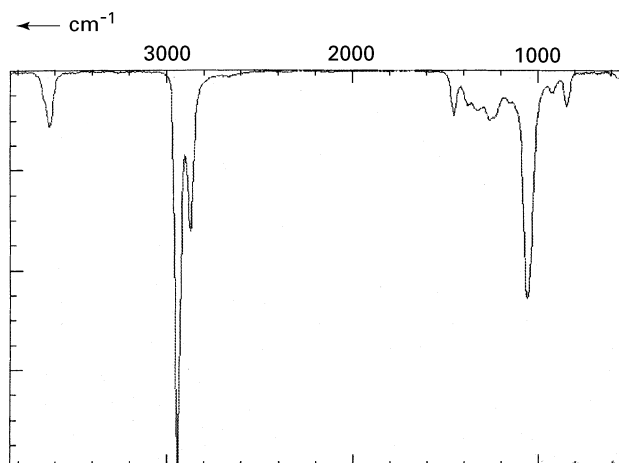


tussenproduct 3

- 3p **4** Geef de systematische naam van tussenproduct 2.

In figuur 1 is het infraroodspectrum van een van de tussenproducten in de gasfase weergegeven.

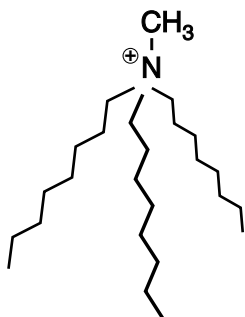
figuur 1



2p **5** Leg uit van welk tussenproduct het infraroodspectrum is afgebeeld in figuur 1.

In de stof $R_3CH_3NHSO_4$ die tijdens het onderzoek naar de bereiding van hexaandizuur uit cyclohexeen en waterstofperoxide werd gebruikt, was het aantal koolstofatomen in de alkylgroepen R gelijk aan 8.

De ruimtelijke bouw van een $R_3CH_3N^+$ ion, met 8 koolstofatomen in elke groep R, kan als volgt worden weergegeven:

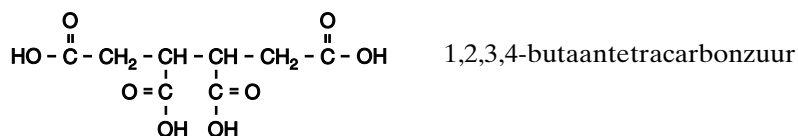


De zigzaglijntjes in bovenstaande weergave van een $R_3CH_3N^+$ ion stellen de C_8H_{17} groepen voor.

Omdat cyclohexeen en de waterstofperoxide-oplossing niet mengen, moet tijdens de reactie heftig geroerd worden. Door de aanwezigheid van de $R_3CH_3N^+$ ionen wordt de menging van het cyclohexeen en de waterige fase sterk verbeterd.

3p **6** Leg aan de hand van de bouw van de $R_3CH_3N^+$ ionen uit hoe het komt dat door de aanwezigheid van deze ionen de menging van het cyclohexeen en de waterige fase sterk wordt verbeterd.

Gesubstitueerde cyclohexenen reageren in zuur milieu op dezelfde wijze met waterstofperoxide als cyclohexeen. Zo kan bijvoorbeeld ook 1,2,3,4-butaantetracarbonsuur worden bereid.



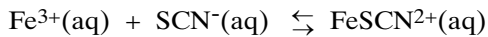
2p **7** Geef de structuurformule van een gesubstitueerd cyclohexeen dat als beginstof voor de bereiding van 1,2,3,4-butaantetracarbonsuur kan worden gebruikt. Je hoeft bij het beantwoorden van deze vraag geen rekening te houden met stereo-isomerie.

Thiocyanaat in speeksel

Bij de behandeling van iemand met een cyanidevergiftiging worden de cyanide-ionen (CN^-) in de lever omgezet tot thiocynaationen (SCN^-). De thiocynaationen komen onder andere in het speeksel terecht. De hoeveelheid thiocyanaat in het speeksel is een maat voor de hoeveelheid cyanide die nog in het lichaam aanwezig is.

De concentratie thiocyanaat in het speeksel kan colorimetrisch bepaald worden. Door toevoeging van een oplossing met Fe^{3+} ionen aan het speeksel vormen zich FeSCN^{2+} ionen, die er de oorzaak van zijn dat de oplossing een rode kleur krijgt.

De vorming van FeSCN^{2+} is een evenwichtsreactie:



Voor dit evenwicht geldt: $K = 9,1 \cdot 10^2$ (298 K).

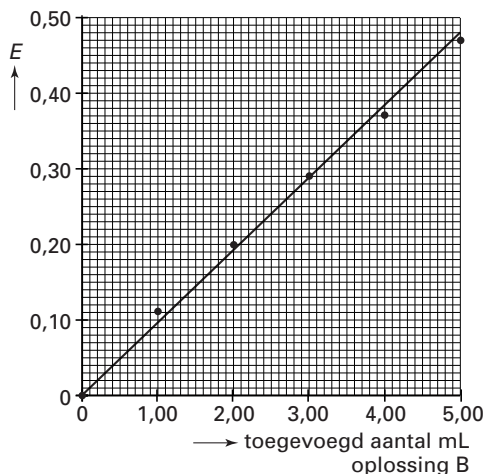
Om het SCN^- gehalte in speeksel te bepalen, is van zes ijkoplossingen de extinctie bij een golflengte van 447 nm gemeten. Bij alle metingen werd dezelfde cuvet gebruikt. De samenstelling van de ijkoplossingen en de gemeten extincties staan vermeld in onderstaande tabel en zijn verwerkt tot een ijkdiagram.

tabel

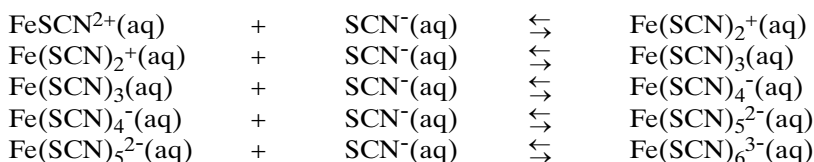
ijkoplossing nr.	mL oplossing A	mL oplossing B	mL water	gemeten extinctie (E)
1	5,00	0,00	5,00	0,00
2	5,00	1,00	4,00	0,11
3	5,00	2,00	3,00	0,20
4	5,00	3,00	2,00	0,29
5	5,00	4,00	1,00	0,37
6	5,00	5,00	0,00	0,47

Oplossing A is een 0,200 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -oplossing, oplossing B is een $2,00 \cdot 10^{-4}$ M KSCN -oplossing.

ijkdiagram



Fe^{3+} ionen kunnen met SCN^- ionen ook de deeltjes $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$, $\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}$ en $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ vormen, volgens:



Alle soorten deeltjes die uit Fe^{3+} en SCN^- ionen gevormd kunnen worden, veroorzaken een rode kleur. Het absorptiespectrum is voor iedere soort deeltjes anders. De vorming van andere soorten deeltjes dan FeSCN^{2+} ionen moet daarom voor een nauwkeurige bepaling worden tegengegaan. Dit wordt bereikt door de molariteit van oplossing A 1000 keer zo groot te maken als de molariteit van oplossing B.

- 2p **8** Leg aan de hand van een evenwichtsbeschouwing uit hoe een grote molariteit van oplossing A ten opzichte van oplossing B ervoor kan zorgen dat de vorming van andere soorten deeltjes dan $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ te verwaarlozen is.

In de ijkoplossingen 2 tot en met 6 is meer dan 98% van de SCN^- ionen omgezet tot FeSCN^{2+} ionen. De vorming van andere soorten deeltjes dan FeSCN^{2+} in deze oplossingen is te verwaarlozen.

- 4p **9** Bereken de concentraties, in mol L^{-1} , van de ionen Fe^{3+} , SCN^- en FeSCN^{2+} in ijkoplossing 6 als 98% van de SCN^- ionen is omgezet tot FeSCN^{2+} .
- 2p **10** Laat door een berekening van de concentratiebreuk zien dat in ijkoplossing 6 in de evenwichtssituatie méér dan 98% van de SCN^- ionen is omgezet tot FeSCN^{2+} (298 K).

Van een persoon werd speeksel verzameld. Het speeksel onderging de volgende bewerkingen:

- een hoeveelheid van het speeksel werd gedurende vijf minuten gecentrifugeerd;
- van de heldere oplossing werd 0,100 mL gepipetteerd in een maatkolf van 10,00 mL;
- aan de vloeistof werd 5,00 mL oplossing A toegevoegd;
- met water werd de oplossing in de maatkolf aangevuld tot 10,00 mL;
- van de zo ontstane oplossing werd, met dezelfde cuvet als die waarmee de extincties van de ijkoplossingen waren bepaald, de extinctie bij 447 nm gemeten; deze was 0,23.

- 4p **11** Bereken mede met behulp van het ijkdiagram de concentratie van de SCN^- ionen, in mol L^{-1} , in het onderzochte speeksel.

Milde bromeringen

Deze opgave gaat over het artikel 'Milde oxidatieve bromeringen' (zie pagina 7 hiernaast). Lees dit artikel en maak vervolgens de vragen van deze opgave.

Op een aantal plaatsen in het artikel wordt „In de voetsporen van de natuur” uit de titel verduidelijkt.

- 1p **12** Geef één zin aan waarin zo'n verduidelijking voorkomt. Noem de eerste twee en de laatste twee woorden van deze zin.

In alinea 6 wordt de vorming van HOBr uit onder andere H₂O₂ en Br⁻, met WO₄²⁻ als katalysator, beschreven en in de figuur wordt deze schematisch weergegeven. Deze reactie is een redoxreactie.

- 4p **13** Leid met behulp van vergelijkingen van halfreacties de vergelijking af voor deze vorming van HOBr.

Een gelaagd dubbelhydroxide kan bestaan uit onder andere magnesium- en aluminiumionen. Per mol magnesium- en aluminiumionen samen bevat zo'n LDH twee mol hydroxide-ionen; voor de rest zitten er chloride-ionen in. Het LDH waaruit de synthetische katalysator is gemaakt, kan worden weergegeven met de verhoudingsformule Mg_{1,00-x}Al_x(OH)_{2,00}Cl_{0,30}. In de katalysator die gebruikt is, is 10% van de chloride-ionen vervangen door wolframaationen. De katalysator kan worden weergegeven met de formule Mg_{1,00-x}Al_x(OH)_{2,00}Cl_y(WO₄)_z.

- 3p **14** Leid de waarde van x in de formule Mg_{1,00-x}Al_x(OH)_{2,00}Cl_{0,30} af.
2p **15** Leid de waarden van y en z in de formule Mg_{1,00-x}Al_x(OH)_{2,00}Cl_y(WO₄)_z van de gebruikte katalysator af.

In alinea 10 worden 'positief geladen aminozuren' genoemd. Hiermee worden positief geladen aminozeureenheden bedoeld die deel uitmaken van een eiwitketen. Een positief geladen lysine-eenheid in een eiwitketen kan schematisch worden weergegeven met Lys⁺. In een eiwitketen komt het fragment ~Gly-Lys⁺~ voor.

- 4p **16** Geef het fragment ~Gly-Lys⁺~ weer in een structuurformule. Geef in deze structuurformule ook aan waar de positieve lading zit.

De testreactie die in alinea 7 wordt genoemd en in de figuur is weergegeven, is een bromeringsreactie.

- 2p **17** Leg uit of deze bromeringsreactie als een substitutiereactie mag worden gezien.

Fenolrood en broomfenolblauw kunnen als indicator worden gebruikt.

Gegevens:

	kleur bij lagere pH-waarden	omslagtraject in pH bij 298 K	kleur bij hogere pH-waarden
Broomfenolblauw	geel	3,0 – 4,6	blauw
Fenolrood	geel	6,6 – 8,0	rood

Uit deze gegevens kan worden afgeleid tussen welke pH-grenzen de genoemde testreactie (alinea 7) dient te worden uitgevoerd.

- 2p **18** Leg uit wat deze pH-grenzen zijn.

In de alinea's 7 en 8 worden resultaten genoemd van onderzoek naar de zogenoemde bromeringsactiviteit van verschillende katalysatoren. Voor het uitvoeren van dit onderzoek dient eerst een onderzoeksvraag geformuleerd te zijn.

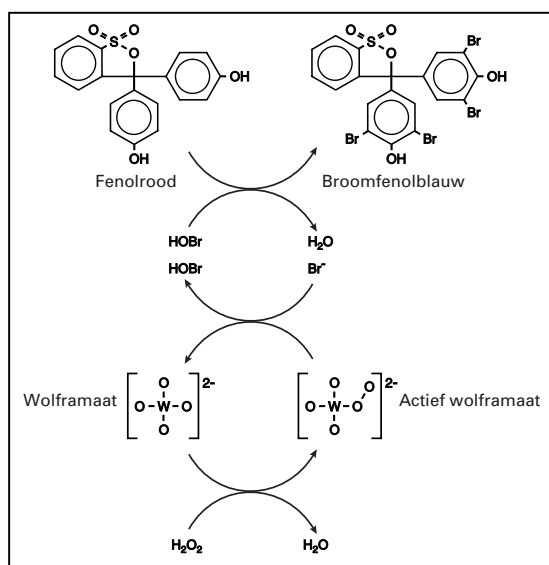
- 1p **19** Formuleer een onderzoeksvraag voor een dergelijk onderzoek.
4p **20** Beschrijf hoe je het onderzoek ter beantwoording van de bij de vorige vraag geformuleerde onderzoeksvraag uitvoert.

Milde oxidatieve bromeringen: in de voetsporen van de natuur

- 1 Bromering van koolstofverbindingen leidt tot de vervaardiging van interessante stoffen, waaronder vlamvertragers en ontsmettingsmiddelen.
- 2 Bij de hedendaagse fabricage van deze stoffen maakt men vaak gebruik van elementair broom (Br_2), een zeer giftig en moeilijk hanteerbaar reagens. Aan het Centrum voor Oppervlakte Chemie en Catalyse (COK) in Leuven wordt daarom gewerkt aan de ontwikkeling van milieuvriendelijke en veilige bromeringen.
- 3 Enzymen of biokatalysatoren, met name vanadiumbroomperoxidases (afgekort VPO's) bleken de inspiratiebron bij uitstek. VPO's die uit schimmels gewonnen kunnen worden, zijn namelijk in staat selectieve bromeringen uit te voeren. Bovendien maken zij gebruik van eenvoudige reagentia, namelijk bromide (Br^-) en waterstofperoxide (H_2O_2).
- 4 Opgeloste enzymen zijn voor industriële toepassingen niet zo interessant. Men gebruikt liever enzymen die gebonden zijn aan vaste stoffen, zodat ze beter teruggewonnen kunnen worden. De activiteit van dergelijke geïmmobiliseerde enzymen is echter minstens honderd keer zo klein als die van opgeloste enzymen.
- 5 Er is nu een synthetische katalysator gemaakt die de werking van het enzym nabootst. Deze vaste, onoplosbare stof bestaat uit wolframaat eenheden (WO_4^{2-}) die ionisch uitgewisseld zijn op een anorganische dragerstructuur. Deze anorganische dragerstructuur is een zogenaamd gelaagd dubbelhydroxide (layered double hydroxide, afgekort LDH).
- 6 De bromering verloopt als volgt: eerst zet H_2O_2 met behulp van WO_4^{2-} als katalysator het Br^- om tot HOBr . Het HOBr reageert vervolgens met een organische verbinding (zie figuur 2).
- 7 De traditionele testreactie voor bromeringsactiviteit is de omzetting van het gele fenolrood tot het blauwe broomfenolblauw. Dergelijke omkleuringsreacties toonden aan dat de enzymnabootser actiever is dan de geïmmobiliseerde broomperoxidases.
- 8 De dragerstructuur blijkt essentieel voor de bromeringsactiviteit. Want opgelost WO_4^{2-} vertoont onder dezelfde omstandigheden een veel lagere activiteit dan WO_4^{2-} dat gebonden is op de LDH-drager.
- 9 Logischerwijze kan worden gesteld dat de reactie tussen de negatief geladen reactiepartners (het bromide en het actieve wolframaat) wordt verhinderd door elektrostatische afstoting. De aanwezigheid van positieve ladingen in de anorganische LDH-drager maakt dat deze afstoting minder wordt.
- 10 Een vergelijkbaar scenario bestaat voor de echte enzymen. Hier is het actieve vanadiumcentrum omgeven door positief geladen aminozuren, zoals His, Arg en Lys.

naar: *Chemisch Weekblad en Nature*

figuur 2



Schematische voorstelling van de katalysator in werking. Het actieve wolframaat is gebonden op de positief geladen, anorganische LDH-drager (niet afgebeeld). Hier helpt het met het oxideren van Br^- onder vorming van HOBr . Dit HOBr zorgt voor de bromering van koolstofverbindingen, zoals fenolrood.

Biogas reinigen

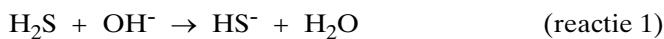
Biologisch afvalmateriaal bestaat hoofdzakelijk uit eiwitten, koolhydraten en vetten. Door vergisting van biologisch afvalmateriaal ontstaat zogenoemd biogas. Biogas wordt gezien als een duurzame energiebron. Bij vergisting van biologisch afvalmateriaal ontstaat echter ook waterstofsulfide.

- 2p **21** Uit welke van de drie genoemde stoffen (eiwitten, koolhydraten en vetten) kan het waterstofsulfide gevormd zijn? Geef een verklaring voor je antwoord; betrek hierin van alledrie de genoemde stoffen de samenstelling.

Waterstofsulfide is een giftig, stinkend gas. Dat zijn redenen waarom men zoveel mogelijk waterstofsulfide uit het biogas verwijdert.

- 2p **22** Leg uit om welke andere reden men het waterstofsulfide uit het biogas verwijdert.

Men heeft een nieuwe methode ontwikkeld om biogas te reinigen. Daarbij wordt het waterstofsulfide omgezet tot zwavel. In dit proces wordt het biogas in een zogenoemde scrubber door een licht basische vloeistof geleid. Hier wordt het waterstofsulfide als volgt omgezet:



De HS^- bevattende vloeistof die de scrubber verlaat, wordt vervolgens in een ruimte (bioreactor) geleid waar het HS^- door bacteriën, met zuurstof uit de lucht, wordt omgezet tot zwavel. In de bioreactor treedt de volgende reactie op:



De suspensie met daarin de gevormde zwavel wordt uit de bioreactor naar een filter gevoerd; terwijl de bacteriën in de bioreactor achterblijven. Het filter scheidt de zwavel van de vloeistofstroom. Omdat bij het totale proces geen OH^- verbruikt wordt, en ook niet gevormd, kan de basische vloeistof die na filtratie overblijft, opnieuw worden gebruikt.

- 2p **23** Leg uit dat bij het hierboven beschreven proces uiteindelijk geen OH^- wordt verbruikt en ook niet gevormd.

Bij de uitvoering van de biogasreiniging als continu proces wordt, behalve het biogas, ook een geconcentreerde oplossing van natriumhydroxide in de scrubber geleid. Dit ondanks het feit dat geen OH^- verbruikt wordt. Dit is nodig omdat in reactie 1 water wordt gevormd dat moet worden afgevoerd. Dat doet men door een deel van de vloeistof af te tappen. Daardoor gaat OH^- verloren. Het inleiden van de geconcentreerde oplossing van natriumhydroxide dient om dit verlies te compenseren.

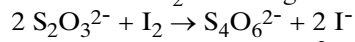
De hiervoor beschreven biogasreiniging als continu proces kan in een blokschema worden weergegeven. Op de bijlage bij deze opgave is een deel van dit blokschema afgebeeld.

- 5p **24** Teken op de bijlage de andere twee blokken, met de namen *bioreactor* en *filter*. Maak het blokschema compleet met lijnen en pijlen; zet bij die lijnen en pijlen de bijbehorende namen. Kies daarbij uit de volgende lijst. Het is mogelijk dat je daarbij één of meer namen meerdere malen moet gebruiken.

- *geconcentreerde oplossing van natriumhydroxide*
- *HS^- bevattende vloeistof*
- *licht basische vloeistof*
- *lucht in*
- *lucht uit*
- *zwavel*
- *zwavelsuspensie*

Men controleert regelmatig of de waterstofsulfideconcentratie in het biogas voldoende omlaag is gebracht. Dit kan onder andere gebeuren door middel van een titratie:

- een bekende hoeveelheid gereinigd biogas wordt geleid in een oplossing die een bekende hoeveelheid jood bevat; de volgende reactie treedt dan op:
$$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{I}^-$$
- vervolgens wordt door middel van een titratie met een oplossing van natriumthiosulfaat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) van bekende molariteit bepaald hoeveel jood na de reactie met H_2S is overgebleven; daarbij treedt de volgende reactie op:



Als bij zo'n bepaling $10,0 \text{ dm}^3$ ($p = p_0$; $T = 298 \text{ K}$) gereinigd biogas wordt geleid door een oplossing die $0,250 \text{ mmol}$ jood bevat, blijkt voor de titratie $7,72 \text{ mL}$ $0,0500 \text{ M}$ natriumthiosulfaatoplossing nodig te zijn.

5p **25** □ Bereken het volumepercentage H_2S in het gereinigde biogas.

Einde