

Examen VWO

2024

tijdvak 2
maandag 24 juni
13.30 - 16.30 uur

scheikunde

Bij dit examen hoort een uitwerkbijlage.

Dit examen bestaat uit 25 vragen.

Voor dit examen zijn maximaal 65 punten te behalen.

Voor elk vraagnummer staat hoeveel punten met een goed antwoord behaald kunnen worden.

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.

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

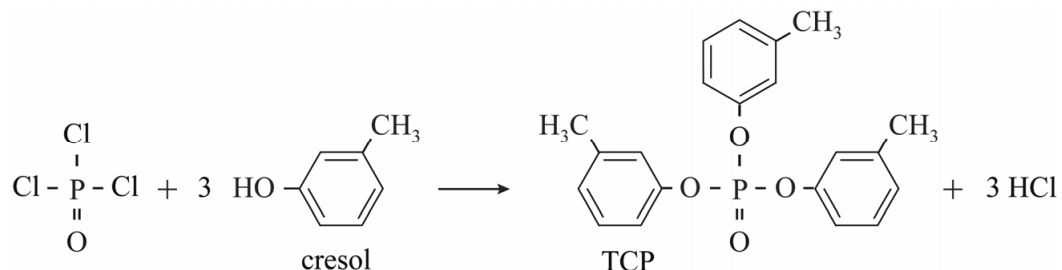
TCP en het aerotoxisch syndroom

Het aerotoxisch syndroom is een aandoening die in verband wordt gebracht met regelmatig vliegen. Een van de mogelijke oorzaken van deze aandoening is verontreiniging van de lucht in het vliegtuig door minimale hoeveelheden tri-cresylfosfaat (TCP).

TCP wordt toegevoegd aan de smeerolie van straalmotoren en kan via kleine lekkages in de lucht van het vliegtuig terechtkomen.

In figuur 1 is de reactievergelijking gegeven van de vorming van TCP uit onder andere cresol.

figuur 1



De reactie in figuur 1 is slechts een voorbeeld. Het gebruikte cresol is namelijk een mengsel van drie structuurisomeren met dezelfde naam van de hoofdketen.

- 2p 1 Geef de systematische namen van deze drie structuurisomeren.

Het fosforatoom in TCP heeft een 4-omringing. De ruimtelijke verdeling van de atoombindingen rondom het fosforatoom is vergelijkbaar met die rondom een koolstofatoom met 4-omringing.

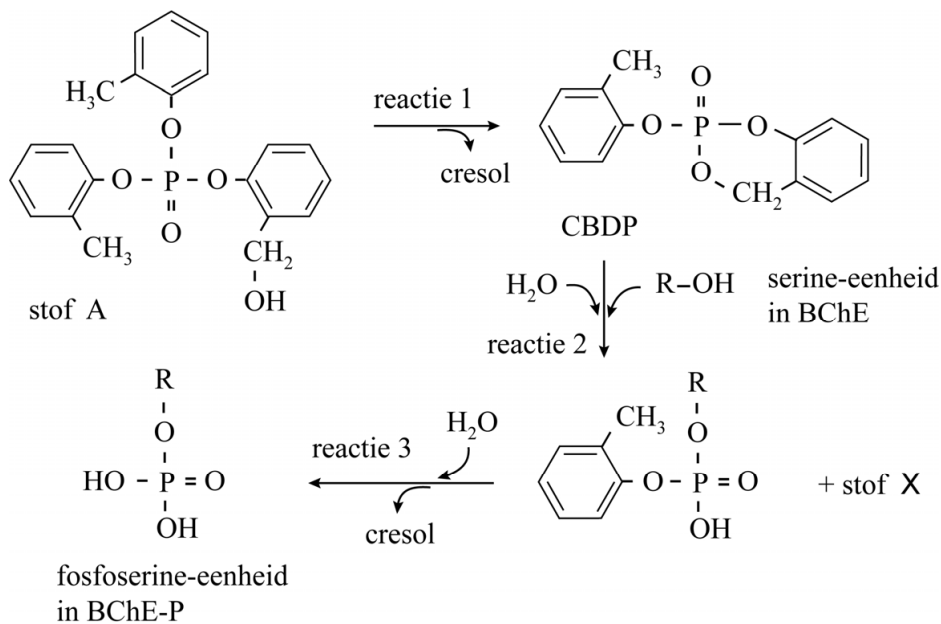
- 2p 2 Leg uit welke vorm van stereo-isomerie kan optreden bij TCP.

Een mogelijke oorzaak van de aandoening is een verandering in een belangrijk enzym in de lever. In de lever komt het enzym BChE voor, dat een rol speelt bij de hydrolyse van bepaalde esters.

Wanneer het lichaam TCP opneemt, wordt een van de isomeren van TCP in de lever omgezet tot stof A (zie figuur 2).

Vervolgens wordt in drie reacties een serine-eenheid van BChE omgezet tot een fosfoserine-eenheid. In het vervolg van deze opgave wordt de omgezette BChE aangeduid met BChE-P.

figuur 2



Reactie 2 begint met een aanval van de OH-groep van een serine-eenheid op het fosforatoom in CBDP. Hierbij ontstaat onder meer stof X.

2p **3** Teken de structuurformule van stof X.

In een onderzoek kon de aanwezigheid van BChE-P in bloed worden aangetoond. Men volgde hierbij de volgende stappen:

- 1 afname van bloed bij gezonde mensen en bij mensen met klachten
- 2 isolatie van BChE uit bloed waarin eventueel BChE-P voorkomt
- 3 hydrolyse van BChE; hierbij worden korte peptideketens gevormd

Van het mengsel van peptideketens afkomstig uit stap 3 werden vervolgens massaspectra gemaakt. Uit de resultaten kon worden opgemaakt dat de omzetting van de serine-eenheid uitsluitend aantoonbaar is in peptideketen 1.

Phe – Gly – Glu – Ser – Ala – Gly – Ala – Ala – Ser (peptideketen 1)

In de massaspectra van zowel gezonde mensen als patiënten is bij $m/z = 794$ een piek te zien die afkomstig is van peptideketen 1. Bij de ionisatie in de massaspectrometer wordt een H^+ -ion afgesplitst van de ongeladen peptideketens die in stap 3 zijn gevormd.

2p **4** Leg uit met behulp van een berekening dat de piek bij $m/z = 794$ hoort bij peptideketen 1.

Gebruik hierbij gegevens uit de tabel op de uitwerkbijlage.

3p **5** Teken de structuurformule van het gedeelte $\sim \text{Glu} - \text{Ser} - \text{Ala} \sim$ waarin de serine-eenheid is omgezet tot een fosfoserine-eenheid.

Lignine: nuttig afval

Hout bevat vooral de biopolymeren cellulose en lignine. Bij de isolatie van cellulose voor bijvoorbeeld papier, komt een grote hoeveelheid lignine vrij. De stof lignine kent nog weinig toepassingen.

In hout komen ook andere biopolymeren voor, zoals glucomannan.

Glucomannan is een polysaccharide, opgebouwd uit (β)-D-glucose en D-mannose.

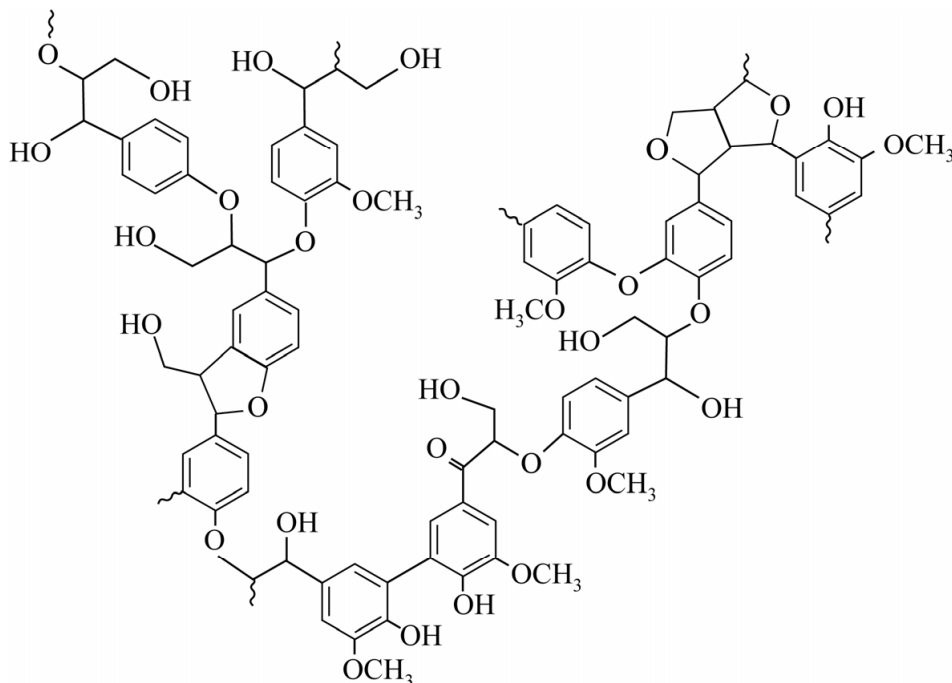
De structuur van een molecuul D-mannose is gelijk aan die van (β)-D-glucose, waarbij de stereochemie op C2 anders is.

De koppeling tussen beide monosacchariden vindt uitsluitend plaats via de OH-groepen op C1 en C4.

- 3p 6 Teken de structuurformule van een gedeelte van een molecuul glucomannan. Dit gedeelte moet komen uit het midden van het molecuul en moet zijn ontstaan uit een molecuul D-mannose en een molecuul (β)-D-glucose.
- Gebruik de notatie die ook in het informatieboek wordt gehanteerd.
 - Gebruik Binas-tabel 67F1 of ScienceData-tabel 13.1d.

Cellulose is een lineair ketenpolymeer van glucose. Cellulose kan door regelmatige stapeling van de ketens kristallijne gebieden vormen. Lignine (zie figuur 1) bevindt zich tussen de ketens van cellulose in hout.

figuur 1



- 2p 7 Leg met behulp van figuur 1 uit of lignine ook kristallijne gebieden kan vormen.

Het kraft-proces is het meest gebruikte proces om cellulose te verkrijgen uit hout. Het kraft-proces omvat enkele stappen.

Eerst wordt houtpulp met water en chemicaliën verhit, zodat de lignine gedeeltelijk wordt gehydrolyseerd. Daarna wordt cellulose afgescheiden van het mengsel van lignine en chemicaliën. Ten slotte wordt de cellulose gedroogd en de chemicaliën worden deels teruggewonnen.

De benodigde warmte voor het drogen van cellulose wordt verkregen door de verbranding van de verkregen lignine. Hierbij wordt ook elektrische energie opgewekt.

Het kraft-proces voldoet aan een aantal uitgangspunten van de groene chemie.

- 2p 8 Geef twee verschillende uitgangspunten van de groene chemie, waaraan het kraft-proces voldoet.

Noteer je antwoord als volgt:

Uitgangspunt ... – toelichting: ...

Uitgangspunt ... – toelichting: ...

De lignine kan mogelijk ook worden toegepast in de elektrochemische productie van waterstof. Deze verloopt efficiënter wanneer hierbij een hulpstof zoals lignine wordt gebruikt.

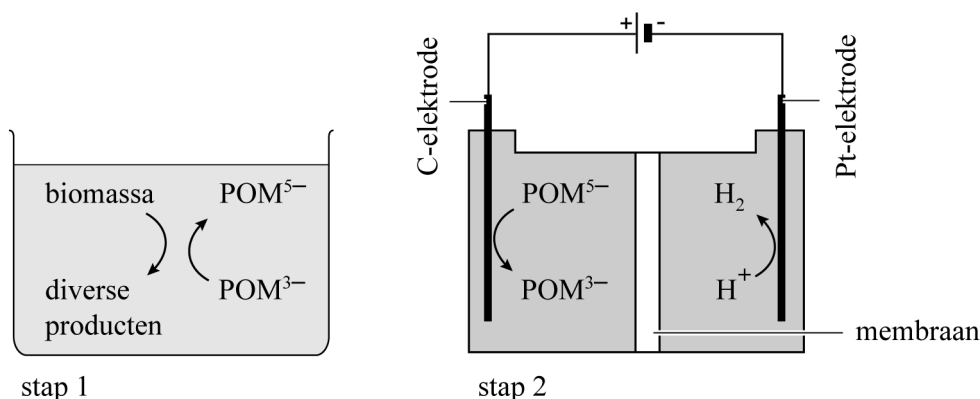
In een onderzoek naar deze toepassing van lignine hebben onderzoekers twee afzonderlijke reacties uitgevoerd:

stap 1 Biomassa wordt gemengd met een oplossing van het sterke zuur fosfomolybdeenzuur ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ of H_3POM).

stap 2 Elektrolyse van het mengsel dat na enige tijd is ontstaan.

De opstelling en de optredende halfreacties zijn in figuur 2 schematisch weergegeven.

figuur 2

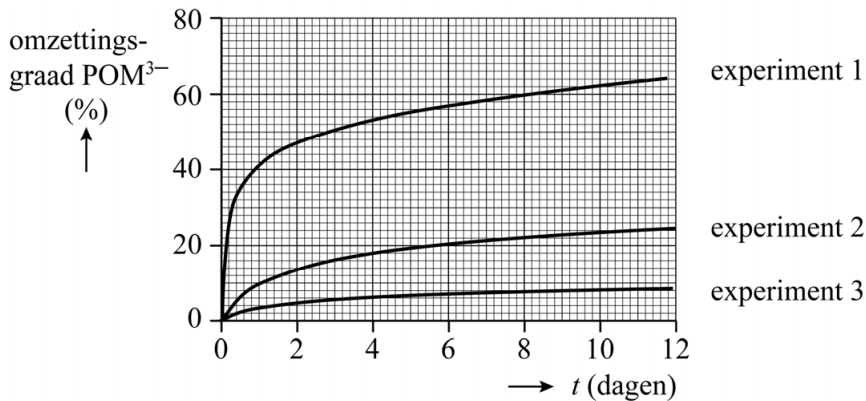


Bij elk experiment werd in stap 1 telkens 10 mL oplossing gebruikt waarin bij aanvang $[POM^{3-}] = 0,50 \text{ M}$.

- 2p 9 Bereken de massa fosfomolybdeenzuur die is gebruikt bij elk experiment.

De invloed van de temperatuur op de reacties in stap 1 is onderzocht. In figuur 3 zijn de resultaten weergegeven.

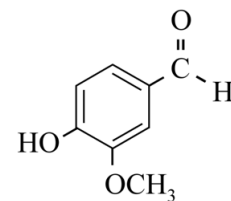
figuur 3



- 2p 10 Leg uit, aan de hand van het botsende-deeltjes-model, welk experiment bij de hoogste temperatuur is uitgevoerd.

In stap 1 en tijdens de elektrolyse ontstaan allerlei nuttige afbraakproducten van lignine. Met behulp van gaschromatografie is onder andere de vorming van vanilline (zie figuur 4) bewezen. Een monster van de aanwezige stoffen werd hiervoor in een polaire kolom ingespoten met decaan als referentiestof.

figuur 4



- 3p 11 Leg uit of vanilline bij deze kolom een kleinere of een grotere retentietijd heeft dan decaan.

In een experiment werd een maximale ladingsoverdracht van 18 mmol elektronen per gram lignine bereikt. De lignine was afkomstig van droog naaldhout met een gemiddeld ligninegehalte van 28 massa%.

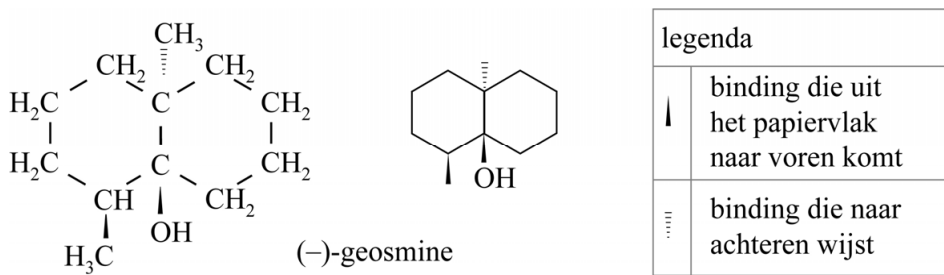
- 5p 12 Bereken het volume in m^3 waterstof dat op deze wijze kan worden geproduceerd met behulp van 1,0 kg droog naaldhout.
Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.

Geosmine

Als na een langere periode van droogte in de zomer een regenbui valt, ruik je buiten een karakteristieke geur. Deze geur wordt mede veroorzaakt door de stof geosmine. Geosmine wordt geproduceerd door bepaalde bacteriën in de bodem.

In figuur 1 zijn de volledige en de schematische structuurformule van (-)-geosmine weergegeven. Deze isomeer van geosmine is de enige stereo-isomeer die wordt gevormd door de bacteriën.

figuur 1

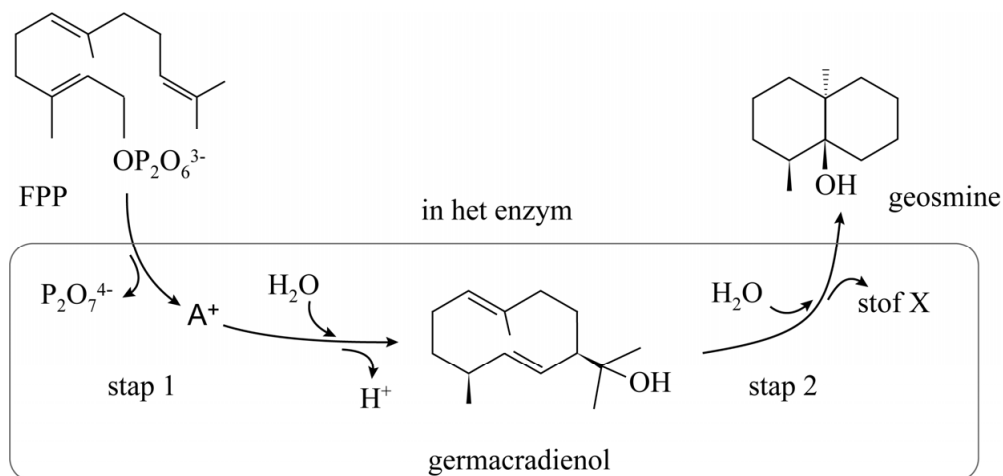


In het laboratorium is het spiegelbeeld van (-)-geosmine gesynthetiseerd.

- 2p 13 Teken de schematische structuurformule van het spiegelbeeld van (-)-geosmine.

In het vervolg van deze opgave worden uitsluitend schematische structuurformules gebruikt. In figuur 2 is de biosynthese van geosmine weergegeven. Een deeltje FPP wordt door één enzym in twee stappen omgezet tot een molecuul geosmine.

figuur 2

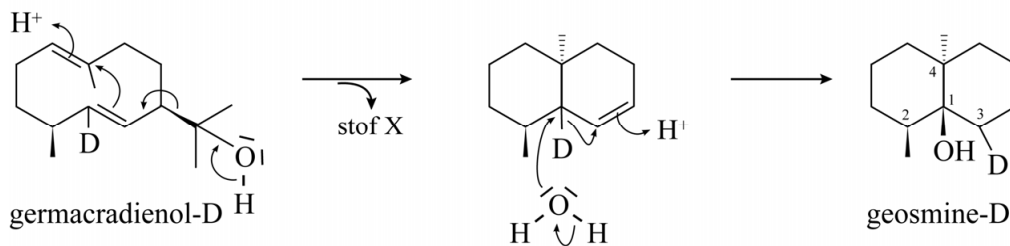


In stap 1 worden twee elektronenparen verplaatst waardoor het ion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ wordt afgesplitst en zich ion \mathbf{A}^+ ($\text{C}_{15}\text{H}_{25}^+$) vormt. Vervolgens reageert \mathbf{A}^+ door tot germacradienol. In de structuurformule van ion \mathbf{A}^+ bevindt zich een ring van 10 C-atomen met daarin twee dubbele bindingen.

- 2p 14 Teken de schematische structuurformule van ion \mathbf{A}^+ . Je hoeft hierbij geen rekening te houden met stereo-isomerie.

Het mechanisme van stap 2 is lang onduidelijk geweest. Om hierover duidelijkheid te krijgen, is in germacradienol een H-atoom vervangen door een D-atoom (^2H). Het enzym produceert dan geosmine-D. Onderzoeker Cane presenteerde een mechanisme waarbij het D-atoom met elektronenpaar naar C3 wordt verplaatst (zie figuur 3).

figuur 3



In beide stappen in figuur 3 wordt zowel een H^+ -ion gebonden als weer afgesplitst. Bij de omzetting van germacradienol-D tot geosmine-D wordt een molecuul van stof X gevormd.

- 2p 15 Geef de systematische naam van stof X.

Dit mechanisme was volgens een ander wetenschappelijk team onder leiding van Boland niet juist. Zij stelden een ander mechanisme voor, waarin het D-atoom naar de linker zesring wordt verplaatst in plaats van naar de rechter.

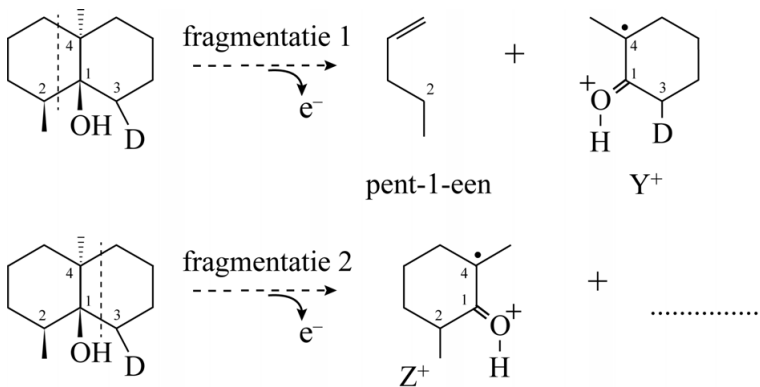
Massaspectrometrie gaf uiteindelijk uitsluitsel welk mechanisme het best past bij de vorming van geosmine-D.

In figuur 4 zijn de twee manieren weergegeven hoe het geosmine-D, dat volgens Cane wordt gevormd, na ionisatie fragmenteert in de massaspectrometer.

Bij fragmentatie 1 worden in de linker ring twee C–C-bindingen verbroken. Hierbij worden pent-1-een en fragment-ion Y^+ gevormd.

Bij fragmentatie 2 worden op een vergelijkbare manier ook twee C–C-bindingen verbroken, maar dan in de rechter ring.

figuur 4

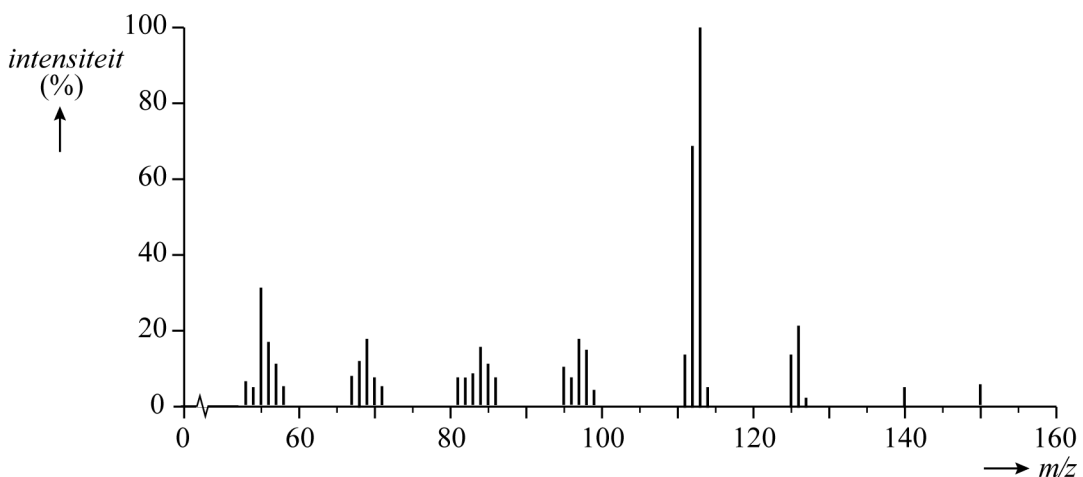


Beide manieren van fragmenteren treden op.

- 3p 16 Teken de schematische structuurformule van het neutrale deeltje dat wordt afgesplitst bij fragmentatie 2.

Het massaspectrum van geosmine-D is weergegeven in figuur 5.

figuur 5



Het fragment-ion Z^+ is verantwoordelijk voor de piek bij $m/z = 126$ in het massaspectrum.

- 2p 17 Leg uit dat het massaspectrum een aanwijzing geeft dat het mechanisme voorgesteld door Boland niet juist kan zijn.

Distikstoftetraoxide

Distikstoftetraoxide (N_2O_4) is een sterke oxidator, die onder andere wordt gebruikt in raketmotoren. N_2O_4 ontstaat als bijproduct bij de productie van salpeterzuur (HNO_3). Door de toegenomen vraag naar N_2O_4 wordt onderzoek gedaan of het mogelijk is om salpeterzuurfabrieken om te bouwen naar N_2O_4 -fabrieken.

Op basis van het onderzoek werd een aangepast proces voorgesteld met twee reactoren. In reactor 1 (R1) reageert ammoniak met een overmaat zuurstof tot stikstofmono-oxide en waterdamp.

- 4p 18 Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef de vergelijking van de reactie die verloopt in R1.
 - Bereken de reactiewarmte van deze reactie in joule per mol ammoniak.

Het gasmengsel afkomstig uit R1 wordt in scheidingsruimte 1 (S1) gebracht, waar water volledig wordt afgescheiden. Het gevormde stikstofmono-oxide reageert vervolgens in reactor 2 (R2) met zuurstof tot stikstofdioxide, waarbij zich twee evenwichten instellen.



De reactie naar rechts is voor beide evenwichten in R2 exotherm.

Onderdeel van het onderzoek was de vraag hoe het rendement van de productie van N_2O_4 kan worden verhoogd door de druk en de temperatuur in R2 te variëren.

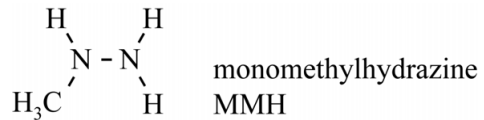
- 2p 19 Noteer in de tabel op de uitwerkbijlage hoe de ligging van elk evenwicht wordt beïnvloed als de druk en/of de temperatuur wordt verhoogd.
- Noteer 'links' als de reactie naar links wordt bevorderd.
 - Noteer 'rechts' als de reactie naar rechts wordt bevorderd.

De uitstroom van R2 wordt in een scheidingsruimte gebracht, waar N_2O_4 in vloeibare vorm wordt afgescheiden van de rest van het gasmengsel. De onderzoekers hebben op basis van het onderzoek een mogelijk blokschema voorgesteld van een N_2O_4 -fabriek.

- 4p 20 Maak op de uitwerkbijlage het voorgestelde blokschema compleet. Neem aan dat in de uitstroom van R2 geen zuurstof meer aanwezig is.
- Teken ontbrekende reactoren en scheidingsruimtes.
 - Teken ontbrekende pijlen en noteer ontbrekende stoffen bij alle pijlen. Houd hierbij rekening met hergebruik van stoffen.
 - Neem aan dat bij het proces behalve water geen afval vrijkomt.

N_2O_4 kan in een raketmotor worden gebruikt als oxidator. De brandstof is hierbij bijvoorbeeld monomethylhydrazine (MMH, zie de figuur).

figuur



MMH en N_2O_4 vormen een zogeheten 'hypergoel mengsel'. Dat is een mengsel dat spontaan ontbrandt als de stoffen worden gemengd. Onderzoek heeft uitgewezen dat er bij contact tussen MMH en N_2O_4 twee reacties verlopen.

Eerst verloopt een ontstekingsreactie (reactie 1) die genoeg energie levert, zodat de uiteindelijke verbrandingsreactie (reactie 2) kan starten. In reactie 2 worden MMH en N_2O_4 omgezet tot stikstof, koolstofdioxide en waterdamp.

3p **21** Geef de vergelijking van reactie 2. Gebruik hierbij molecuulformules.

Op de uitwerkbijlage zijn twee energiediagrammen onvolledig weergegeven: een voor de ontstekingsreactie (reactie 1) en een voor de uiteindelijke verbrandingsreactie (reactie 2). Beide energiediagrammen zijn op dezelfde schaal weergegeven.

2p **22** Maak op de uitwerkbijlage beide energiediagrammen compleet met de energieniveaus van de geactiveerde toestanden en van de reactieproducten. Je hoeft geen bijschriften te vermelden.

Bij onderzoek in de jaren 60 naar de ontstekingsreactie is de reactie tussen MMH en N_2O_4 onderzocht bij zeer lage temperaturen. MMH is vloeibaar bij de gebruikte temperaturen terwijl N_2O_4 vast is. Het smeltpunt van MMH is $-52\text{ }^\circ\text{C}$.

2p **23** Leg uit tussen welke temperatuurgrenzen dit onderzoek heeft plaatsgevonden. Noteer je antwoord als volgt: ... K \leq temperatuur \leq ... K. Gebruik Binas-tabel 42A of ScienceData-tabel 8.3a.

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

Uit dit onderzoek volgde dat meerdere isomeren van N_2O_4 in het mengsel aanwezig waren en dat een van deze isomeren, ONONO_2 betrokken was bij de ontstekingsreactie.

Door de koeling vonden vervolgreacties niet plaats en was men in staat de reactieproducten van de ontstekingsreactie te onderzoeken.

Op de uitwerkbijlage is het ONONO_2 -isomeer weergegeven samen met het MMH-molecuul waarmee het reageert. Verder zijn de reactieproducten van de ontstekingsreactie gegeven.

3p 24 Voer de volgende opdrachten uit:

- Teken op de uitwerkbijlage links van de pijl de ontbrekende niet-bindende elektronenparen. Geef ook formele ladingen aan.
- Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens de reactie.

In 1975 is er bijna een ongeluk gebeurd met een Apollo-ruimtevaartuig. Tijdens de terugkeer in de dampkring werd een luchtinlaat geopend, waardoor N_2O_4 in de cabine terecht kwam. De drie aanwezige astronauten konden op tijd een zuurstofmasker opzetten.

Bij het incident is ongeveer 11 gram N_2O_4 in de cabine met een volume van $5,9 \text{ m}^3$ terecht gekomen. Gehaltes van N_2O_4 boven de waarde 300 volume-ppm worden als levensgevaarlijk beschouwd.

Het molair volume van een gas is $2,39 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

4p 25 Voer de volgende opdrachten uit:

- Bereken het gehalte N_2O_4 in de cabine in volume-ppm.
Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.
- Geef aan of het gehalte boven de grens van levensgevaar is gekomen.

Bronvermelding

Een opsomming van de in dit examen gebruikte bronnen, zoals teksten en afbeeldingen, is te vinden in het bij dit examen behorende correctievoorschrift.