EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1987, TWEEDE TIJDVAK, opgaven

## Aminen 1987-II(I)

Aminen zijn organische stikstofverbindingen die zowel wat betreft molecuulstructuur als wat betreft eigenschappen verwantschap vertonen met ammoniak. Men kan een molecuul van een amine afgeleid denken van een ammoniakmolecuul door daarin één, twee of drie waterstofatomen te vervangen door koolwaterstofgroepen, zoals alkylgroepen. Al naar gelang één, twee of drie waterstofatomen zijn vervangen, spreekt men van respectievelijk primaire, secundaire en tertiaire aminen:



In deze structuurformules stellen Rl, R2 en R3 koolwaterstofgroepen, bijvoorbeeld alkylgroepen voor.

1. Geef de structuurformules van alle aminen met de molecuulformule C3H9N.

De ruimtelijke bouw van een molecuul van een amine vertoont veel overeenkomst met die van een ammoniakmolecuul. In beide gevallen neemt men een piramidale structuur aan, met het stikstofatoom in de top van de piramide. Zo kan men een molecuul van een tertiair amine als volgt ruimtelijk weergeven:


In dit soort tekeningen stelt een streepje () een binding voor *in* het vlak van tekening;  en  stellen bindingen voor die respectievelijk naar achteren en naar voren gericht zijn.

Gezien de ruimtelijke structuur van een aminemolecuul zou men kunnen verwachten dat elk tertiair amine waarin R1, R2 en R3 verschillend zijn stereo-isomerie vertoont. Men kan zich twee stereo-isomeren voorstellen waarvan de moleculen elkaars spiegelbeeld zijn. Deze beide stereo-isomeren zouden dan ook optische activiteit moeten vertonen. Men heeft echter bij dit soort aminen, waarvan men veronderstelt dat twee stereo-isomeren bestaan, nooit optische activiteit waargenomen. Men is er ook nooit in geslaagd de beide stereo-isomeren van elkaar te scheiden.

Om een en ander te verklaren kan men veronderstellen dat de beide spiegelbeeldisomeren met elkaar in evenwicht zijn, waarbij de groepen R1, R2 en R3 snel 'omklappen':



Men zou aan dit evenwicht een evenwichtsconstante *K* kunnen toekennen.

1. Leg uit of men uit de bovenstaande gegevens de waarde van deze *K* kan voorspellen.

Evenals ammoniak zijn aminen zwakke basen. Door H+ te binden vormen zij positieve ionen. Zo ontstaat bij de reactie van het tertiaire amine  met waterstofchloride het volgende zout:



Elk zout van deze soort waarin R1 R2 en R3 verschillend zijn, blijkt stereo-isomerie te vertonen. Lost men van een dergelijk zout één van de twee optisch actieve stereo-isomeren op in water, dan treedt een reactie op waarbij het positieve ion een proton afstaat. Daarbij stelt zich een evenwicht in. De ontstane oplossing blijkt na verloop van tijd niet meer optisch actief te zijn.

1. l. Geef de vergelijking van de reactie van  in water.
2. Leg uit hoe het komt dat de ontstane oplossing na verloop van tijd geen optische activiteit meer vertoont.

Primaire aminen kunnen worden bereid door een chlooralkaan te laten reageren met ammoniak. Bij de reactie van chloorethaan met ammoniak in een polair oplosmiddel ontstaat zo ethylamine. Deze omzetting verloopt in twee stappen:

C2H5Cl + NH3 → C2H5NH3+Cl−

C2H5NH3+Cl− + NH3 → C2H5NH2 + NH4+Cl−

In het ontstane reactiemengsel wordt, naast ethylamine, ook onder andere diëthylamine, (C2H5)2NH, gevormd. Men neemt aan dat dit secundaire amine gevormd wordt uit het ontstane primaire amine.

1. Geef vergelijkingen voor de vorming van (C2H5)2NH uit het primaire amine.

Onderzoek aan de reactie van ammoniak met één van de stereo-isomeren van 2-chloorbutaan in een polair oplosmiddel heeft uitgewezen dat van het daarbij gevormde primaire amine beide stereo-isomeren in het reactiemengsel aanwezig zijn. Men verklaart het feit dat *beide* stereo-isomeren ontstaan met de aanname dat uit 2-chloorbutaan eerst carbokationen (positief geladen alkylgroepen) met een vlakke structuur ontstaan:



De ontstane carbokationen reageren dan door met ammoniakmoleculen waarbij, na afsplitsing van H+, de beide stereo-isomeren ontstaan.

Als een tertiair amine, , waarin R1, R2 en R3 verschillend zijn, zou reageren met één van de stereo-isomeren van 2-chloorbutaan, dan kan men verwachten dat het volgende zout zal ontstaan:



Als deze reactie plaatsvindt, mag men ook verwachten dat van dit zout een aantal stereo-isomeren ontstaat.

1. Leg uit hoeveel stereo-isomeren men dan mag verwachten, als is uitgegaan van één van de stereo-isomeren van 2-chloorbutaan.

## Bereiding van benzaldehyde 1987-II(II)

Benzaldehyde,  kan op verschillende manieren bereid worden uit tolueen.

Bij één van die bereidingswijzen laat men tolueen zodanig met chloor reageren dat als organisch reactieproduct hoofdzakelijk  ontstaat; door deze ontstane verbinding te laten reageren met water wordt benzaldehyde gevormd.

Deze laatste reactie (waarbij geen gas ontstaat) vindt plaats in een overmaat water.

1. Geef de vergelijking van de reactie van  met chloor waarbij als organisch reactieproduct  ontstaat.
2. Geef de vergelijking van de reactie van  in een overmaat water.

Men kan benzaldehyde ook bereiden door aan tolueen een oplossing van cerium(IV)perchloraat (Ce(ClO4)4) en perchloorzuur (HClO4) toe te voegen en vervolgens flink te roeren:

 (reactie A)

Een oplossing van cerium(IV)perchloraat en perchloorzuur wordt als volgt bereid.

Aan cerium(III)oxalaat, Ce2(C2O4)3, wordt een overmaat van een oplossing van perchloorzuur toegevoegd. Daarbij treedt de volgende reactie op:

Ce2(C2O4)3 + 6 H+ → 2 Ce3+ + 3 H2C2O4 (reactie B)

Bij elektrolyse van de aldus verkregen oplossing met behulp van platina elektroden ontstaat aan de negatieve elektrode waterstof, terwijl aan de positieve elektrode gedurende enige tijd koolstofdioxide ontstaat. Zolang bij deze elektrolyse koolstofdioxide ontstaat, reageert geen Ce3+. Na enige tijd ontstaat geen koolstofdioxide meer; aan de positieve elektrode wordt vanaf dat moment Ce3+ omgezet in Ce4+.

Bij een proef waarbij deze elektrolyse met constante stroomsterkte wordt uitgevoerd, blijkt dat gedurende de eerste 15 minuten koolstofdioxide ontstaat.

1. Bereken hoeveel minuten de verdere elektrolyse, bij gelijkblijvende stroomsterkte, moet duren om alle Ce3+ om te zetten in Ce4+.

Reactie A wordt uitgevoerd in een reactor. Daarbij wordt aan een reeds aanwezig reactiemengsel voortdurend tolueen en een oplossing van cerium(IV)perchloraat en perchloorzuur toegevoegd met een constante hoeveelheid per seconde. Tegelijkertijd wordt eenzelfde hoeveelheid reactiemengsel per seconde afgetapt. De reactor blijft zodoende voortdurend geheel met vloeistof gevuld terwijl de inhoud van de reactor steeds wordt geroerd (zie schematische weergave in figuur I).



***figuur 1***

In een dergelijke reactor met een volume van 20 liter wordt een proef uitgevoerd waarbij per seconde met de instromende vloeistof 0,15 mol Ce4+ en 2,8 g tolueen de reactor in gaat. De reactiesnelheid in de reactor is onder de gekozen omstandigheden 4,8⋅103 mol Ce4+ per liter per seconde.

1. Bereken hoeveel procent van het tolueen dat de reactor wordt ingeleid, onder deze omstandigheden wordt omgezet in benzaldehyde.

Om uit het afgetapte reactiemengsel het ontstane benzaldehyde en het overgebleven tolueen te verwijderen, wordt een extractie met pentaan uitgevoerd. Deze extractie wordt zo uitgevoerd dat een extract wordt verkregen, dat uitsluitend bestaat uit pentaan, benzaldehyde en tolueen. Daarnaast houdt men een waterige oplossing over waarvan aangenomen mag worden dat deze volledig ontdaan is van de genoemde organische verbindingen.

Om uit het extract zuiver benzaldehyde te verkrijgen en het pentaan en tolueen elk afzonderlijk terug te winnen voor hergebruik, moet nog een scheidingsmethode worden toegepast.

1. Welke scheidingsmethode zou dit kunnen zijn en aan welke voorwaarde(n) moeten de drie stoffen voldoen om die scheidingsmethode toe te kunnen passen?

De waterige oplossing die men overhoudt na extractie, wordt weer geschikt gemaakt om met tolueen in de beschreven reactor te reageren.

Daartoe wordt deze vloeistof zodanig behandeld dat deze dezelfde samenstelling krijgt als de oorspronkelijke vloeistofstroom II (figuur 1). Om dit te bereiken wordt deze waterige oplossing eerst naar een aparte ruimte geleid waar zonder verdere toevoeging van stoffen een bewerking wordt toegepast. Deze bewerking leidt tot een volledige omzetting van het in de reactor ontstane Ce3+ in Ce4+.

1. 1.Welke bewerking wordt in deze aparte ruimte toegepast?
2. Leg aan de hand van de overige veranderingen, opgetreden in de reactor en in de bovengenoemde, aparte ruimte uit of de concentraties van de ionen in de vloeistof die deze aparte ruimte verlaat weer precies dezelfde zijn als in de oorspronkelijke vloeistofstroom II (figuur 1).

## Hoe snel is waterstofperoxide? 1987-II(III)

Men voegt aan een oplossing van ijzer(II)sulfaat een overmaat waterstofperoxide in oplossing toe. Daarbij treedt onder andere de volgende reactie op:

2 Fe2+(aq) + H2O2(aq) → 2 Fe3+(aq) + 2 OH−(aq) (reactie A)

Als gevolg van het optreden van deze reactie ontstaat een neerslag dat onder andere sulfaat blijkt te bevatten. Als men aanneemt dat het neerslag een hydroxidesulfaat is, kan men met betrekking tot de verhoudingsformule van dit hydroxidesulfaat de volgende veronderstellingen maken:
I de verhoudingsformule is Fe(OH)SO4

II de verhoudingsformule is Fe2(OH)4SO4

Om te onderzoeken of één van beide veronderstellingen juist kan zijn, wordt het neerslag afgefiltreerd. Aan het filtraat wordt vervolgens natronloog toegevoegd. Daarbij blijkt ijzer(III)hydroxide te ontstaan.

1. 1. Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit of veronderstelling I juist kanzijn. Neem hierbij aan dat Fe(OH)SO4 volledig onoplosbaar is.
2. Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit of veronderstelling II juist kan zijn. Neem hierbij aan dat Fe2(OH)4SO4 volledig onoplosbaar is.

Na samenvoegen van oplossingen van ijzer(II)sulfaat en waterstofperoxide ontstaat niet alleen een neerslag maar vindt ook een flinke gasontwikkeling plaats. Deze gasontwikkeling wordt veroorzaakt door de ontleding van waterstofperoxide:

2 H2O2(aq) → 2 H2O(l) + O2(g) (reactie B**)**

De enthalpieverandering *H* die optreedt bij de ontleding volgens reactie B van de H2O2 uit één liter van een 1,00 M H2O2 oplossing, kan men als volgt in een zogenoemd enthalpiediagram weergeven:



De waarde van *H* in dit enthalpiediagram, geldend bij 298 K en *p =p*0, kan berekend worden met behulp van de volgende gegevens:

vormingsenthalpie H2O2(l) : −1,88⋅105 J mol−1 (298 K, *p =p*o)

vormingsenthalpie H2O(l) : −2,86⋅105Jmol−1 (298 K, *p = p*o)

enthalpieverandering 1 mol H2O2(l) → 1 mol H2O2(aq) per liter: −0,04⋅105J(298 K)

1. Bereken uit deze gegevens de enthalpieverandering *H* (in joule per mol H2O2).

In een oplossing van uitsluitend waterstofperoxide is de snelheid van reactie B verwaarloosbaar klein. Dit kan niet verklaard worden aan de hand van het hierboven geschetste enthalpiediagram.

1. Leg aan de hand van een energiebeschouwing en/of een schets van een diagram uit hoe wel verklaard kan worden dat reactie B langzaam verloopt.

Dat de ontleding van waterstofperoxide na toevoeging van een oplossing van ijzer(II)sulfaat veel sneller verloopt, verklaart men met behulp van de hierna beschreven mechanismen van de reacties A en B.

Voor reactie A is een mechanisme opgesteld waarin verondersteld wordt dat tussentijds hydroxylradicalen, ⋅OH, gevormd worden:

***eerste stap:*** Fe 2+ + H2O2 → Fe3+ + OH−+ ⋅OH (stap A.1)

***tweede stap:*** Fe2+ + ⋅OH → Fe3+ + OH− (stap A.2)

Voor de versnelde reactie B is een mechanisme opgesteld waarin verondersteld wordt dat een deel van de hydroxylradicalen die in stap A.1 zijn ontstaan, niet door reageert in stap A.2 maar door reageert met H2O2

***eerste stap:*** H2O2 + ⋅OH → H2O + ⋅O2H (stap B.1)
***tweede stap:*** H2O2 + ⋅O2H → H2O + O2 + ⋅OH (stap B.2)

Voegt men een oplossing van ijzer(II)sulfaat en een overmaat waterstofperoxide in oplossing samen dan zal, nadat alle Fe2+ is omgezet, de zuurstofontwikkeling nog enige tijd doorgaan. Uiteindelijk stopt de zuurstofontwikkeling, terwijl toch nog waterstofperoxide aanwezig is.

1. 1. Leg aan de hand van (één van) de bovenbeschreven mechanismen uit hoe verklaard kan worden dat de zuurstofontwikkeling nog enige tijd doorgaat nadat alle Fe' is omgezet.
2. Leg uit hoe verklaard moet worden dat de zuurstofontwikkeling, ondanks de aanwezigheid van waterstofperoxide, na enige tijd toch ophoudt.

Men kan de mate waarin reactie B plaatsvindt ten opzichte van reactie A weergeven door middel van de volgende betrekking:

*F* = $\frac{aantal mmol H\_{2}O\_{2} dat in reactie B reageert }{aantal mmol H\_{2}O\_{2} dat in reactie A reageert}$

Bij een proef ter bepaling van de waarde van *F* heeft men een ijzer(II)sulfaatoplossing, met daarin 5,05⋅10−2 mmol opgelost FeSO4, toegevoegd aan een oplossing van waterstofperoxide, waarin 2,12 mmol H2O2 was opgelost.

Toen alle Fe2+ was omgezet en bovendien geen gasontwikkeling meer werd waargenomen, heeft men de gehele oplossing aangezuurd en getitreerd met een 0,100 M kaliumpermanganaatoplossing. Hiervan was 6,50 mL nodig.

1. Bereken de waarde van *F* bij deze proef.

Voert men het bovenbeschreven experiment weer uit met als enig verschil dat men 2,53⋅10−2 mmol FeSO4 gebruikt in plaats van 5,05⋅10−2 mmol FeSO4, dan vindt men een waarde van *F* die veel groter is dan de in vraag 16 bedoelde waarde. Dit is in overeenstemming met de bovenbeschreven mechanismen van de reacties A en B: in het experiment met 2,53⋅10−2 mmol FeSO4 zal reactie B veel langer optreden omdat de snelheid van stap A.2 bij dit experiment veel kleiner is dan bij het experiment met 5,05⋅10−2 mmol FeSO4.

1. Leg uit waarom de snelheid van stap A.2 bij het begin van het experiment met 2,53⋅10−2 mmol FeSO4 meer dan twee keer zo klein is dan de snelheid van stap A.2 bij het begin van het experiment met 5,05.10−2 mmol FeSO4.

## Hemoglobine 1987-II(IV)

Eén van de stoffen die in bloed voorkomen, is hemoglobine. Deze stof bevindt zich in opgeloste vorm in de rode bloedcellen. Als het bloed tijdens de omloop in het lichaam bij de longen arriveert, wordt zuurstof gebonden aan hemoglobine onder vorming van oxyhemoglobine:

hemoglobine + zuurstof ⇌ oxyhemoglobine ***(evenwicht A)***

Aan een molecuul hemoglobine kunnen maximaal 4 moleculen zuurstof gebonden worden. Menselijk bloed bevat per 100 mL maximaal 16 g opgeloste hemoglobine. De molecuulmassa van hemoglobine van de mens is 6,8⋅104 u.

1. Bereken uit bovenstaande gegevens het aantal cm3 zuurstofgas, geldend voor 273 K en *p* = *p*o, dat maximaal gebonden kan worden aan de hemoglobine in 100 mL bloed van een mens.

Hemoglobine en oxyhemoglobine zijn beide meerwaardige zuren (dat zijn zuren die per molecuul of ion meer dan één H+ ion kunnen afstaan). Op grond daarvan worden deze stoffen in deze opgave voorgesteld als respectievelijk HnHb en HnHbOx.

Als verder in deze opgave sprake is van oxyhemoglobine, of HnHbOx, wordt oxyhemoglobine bedoeld waaraan per molecuul 4 moleculen zuurstof gebonden zijn. Ook als er sprake is van (negatieve) ionen van oxyhemoglobine worden ionen bedoeld waaraan 4 moleculen zuurstof per ion gebonden zijn. De ionisatie van hemoglobine in de waterige vloeistof in de rode bloedcellen kan als volgt worden weergegeven:

HnHb + H2O ⇌ Hn−1Hb− + H3O+ ***(evenwicht B)***

Bij normale lichaamstemperatuur (37 °C) heeft *K*z van HnHb de waarde 5,0⋅10−8.

De pH in menselijke rode bloedcellen is onder normale omstandigheden 7,4. Bij die pH is HnHb voor meer dan de helft geïoniseerd.

1. Laat door berekening aan de hand van evenwicht B zien dat in menselijke rode bloedcellen bij 37 °C en pH = 7,4 meer dan de helft van de HnHb moleculen is geïoniseerd. (Laat hierbij ionisatiestappen zoals die van Hn−1Hb− in Hn−2Hb2− buiten beschouwing).

De ionisatie van oxyhemoglobine kan op overeenkomstige wijze worden weergegeven:

HnHbOx + H2O ⇌ Hn−1HbOx− + H3O+ ***(evenwicht C)***

Om inzicht te krijgen in veranderingen die bij zuurstofopname in de rode bloedcellen optreden, voert men het volgende experiment uit.

Aan 1,0 mmol hemoglobine wordt zoveel water en kaliloog toegevoegd dat het volume van de oplossing 1,0 liter en, gemeten bij 37 °C, de pH 7,4 is. Vervolgens leidt men bij 37 °C zuurstof in deze oplossing. De oxyhemoglobineoplossing die zo ontstaat, blijkt een pH lager dan 7,4 te hebben.

Eén van de oorzaken van deze pH-daling is dat evenwicht B vervangen is door evenwicht C.

1. Leg mede aan de hand van dit laatste gegeven uit of de *K*z waarde van HnHbOx groter dan wel kleiner is dan de *K*z waarde van HnHb.

Om na te gaan hoeveel H3O+ bij deze omzetting van opgeloste hemoglobine in opgelost oxyhemoglobine bij het genoemde experiment is gevormd, titreert men de ontstane oxyhemoglobine oplossing met kaliloog tot de pH, gemeten bij 37 °C, weer 7,4 is; daartoe blijkt 2,8 mmol OH− nodig te zijn. Hieruit volgt dat bij dit experiment bij de omzetting van 1,0 mmol opgeloste hemoglobine in opgelost oxyhemoglobine 2,8 mmol H3O+ is ontstaan.

Het feit dat bij de omzetting van 1,0 mmol opgeloste hemoglobine in 1,0 mmol opgelost oxyhemoglobine 2,8 mmol H3O+ kan ontstaan[[1]](#footnote-1), is te verklaren met het gegeven dat oxyhemoglobine een meerwaardig zuur is.

1. Bereken welke waarde n (in HnHbOx) volgens het resultaat van het bovenbeschreven experiment minstens moet hebben. Neem hierbij aan dat in een hemoglobineoplossing van pH = 7,4 van het HnHb 55% als Hn−1Hb− aanwezig is en 45% als HnHb.

Op grond van het resultaat van het boven beschreven experiment zou men verwachten dat ook in de rode bloedcellen in het lichaam [H3O+] zou stijgen als zuurstof wordt opgenomen.

In rode bloedcellen heerst echter ook het volgende evenwicht:

H3O+ + HCO3− ⇌ CO2 + 2 H2O ***(evenwicht D)***

Dit evenwicht verschuift tijdens de zuurstofopname in de rode bloedcellen naar rechts en wel zódat de pH in de rode bloedcellen constant blijft. Men mag dan ook aannemen dat al het H3O+ dat tijdens de zuurstofopname wordt gevormd, via dit evenwicht wordt weggenomen. Het CO2 dat bij het naar rechts verschuiven van evenwicht D ontstaat, wordt afgegeven aan de longen.

Onder normale omstandigheden is de verhouding tussen het aantal mmol CO2 dat wordt afgegeven aan de longen en het aantal mmol O2 dat in dezelfde tijd wordt opgenomen door de rode bloedcellen 4 : 5.

Niet alle CO2 dat aan de longen wordt afgegeven, is ontstaan door het naar rechts verschuiven van evenwicht D in de rode bloedcellen.

1. Bereken welk deel van het aan de longen afgegeven CO2 ontstaan is doordat evenwicht D in de rode bloedcellen naar rechts is verschoven.

Neem ook hierbij aan dat per opgelost oxyhemoglobinedeeltje telkens 4 moleculen zuurstof zijn gebonden.

1. Het 'ontstaan van H3O+' moet hier niet letterlijk genomen worden. Om de waarde pH = 7,4 te kunnen bereiken, moet voor het sterkere zuur oxyhemoglobine 2,8 mmol OH− meer worden toegevoegd dan voor het zwakkere zuur hemoglobine vereist is. [↑](#footnote-ref-1)