

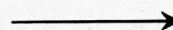
EXAMEN VOORBEREIDEND WETENSCHAPPELIJK ONDERWIJS IN 1987

Vrijdag 12 juni, 9.00–12.00 uur

SCHEIKUNDE

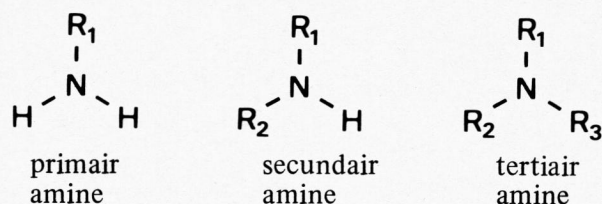
Dit examen bestaat uit vier opgaven.

Geef niet meer antwoorden (redenen, argumenten, voorbeelden e.d.) dan er worden gevraagd.
Als er bijvoorbeeld *twee redenen* worden gevraagd, geef dan *twee en niet meer dan twee redenen*,
want alleen de eerste twee tellen mee in de beoordeling.



OPGAVE I

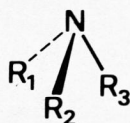
Aminen zijn organische stikstofverbindingen die zowel wat betreft molekuulstructuur als wat betreft eigenschappen verwantschap vertonen met ammoniak. Men kan een molecuul van een amine afgeleid denken van een ammoniakmolecuul door daarin één, twee of drie waterstofatomen te vervangen door koolwaterstofgroepen, 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 R_1 , R_2 en R_3 koolwaterstofgroepen, bijvoorbeeld alkylgroepen voor.

a. Geef de structuurformules van alle aminen met de molecuulformule C_3H_9N .

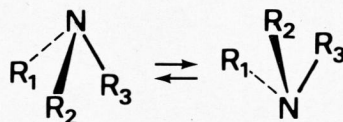
De ruimtelijke bouw van een molecuul van een amine vertoont veel overeenkomst met die van een ammoniakmolecuul. In beide gevallen neemt men een pyramidale structuur aan, met het stikstofatoom in de top van de pyramide. Zo kan men een molecuul van een tertiair amine als volgt ruimtelijk weergeven:



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 R_1 , R_2 en R_3 verschillend zijn stereoïsomerie vertoont; men kan zich twee stereoïsomeren voorstellen waarvan de molekulen elkaars spiegelbeeld zijn. Deze beide stereoïsomeren zouden dan ook optische activiteit moeten vertonen. Men heeft echter bij dit soort aminen, waarvan men veronderstelt dat twee stereoïsomeren bestaan, nooit optische activiteit waargenomen. Men is er ook nooit in geslaagd de beide stereoïsomeren 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 R_1 , R_2 en R_3 snel „omklappen”:

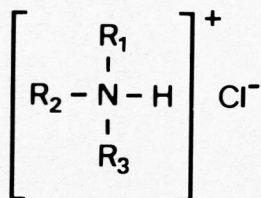


Men zou aan dit evenwicht een evenwichtsconstante K kunnen toekennen.

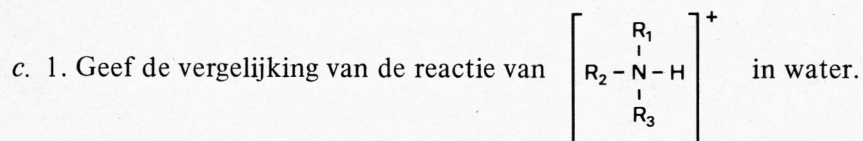
b. Leg uit of men uit de bovenstaande gegevens de waarde van deze K kan voorspellen.

Evenals ammoniak zijn aminen zwakke basen. Door H^+ te binden vormen zij positieve ionen. Zo

ontstaat bij de reactie van het tertiaire amine $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ R_2 - N - R_3 \end{array}$ met waterstofchloride het volgende zout:

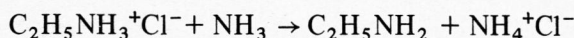
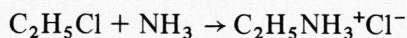


Elk zout van deze soort waarin R_1 , R_2 en R_3 verschillend zijn, blijkt stereoïsomerie te vertonen. Lost men van een dergelijk zout één van de twee optisch actieve stereoïsomeren op in water, dan treedt een reactie op waarbij het positieve ion een proton afstaat. Daarbij stelt zich een evenwicht in. De ontstane oplossing blijkt na verloop van tijd niet meer optisch actief te zijn.



c. 2. Leg uit hoe het komt dat de ontstane oplossing na verloop van tijd geen optische activiteit meer vertoont.

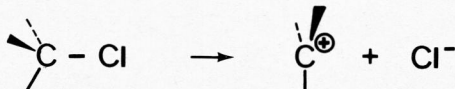
Primaire aminen kunnen worden bereid door een chlooralkaan te laten reageren met ammoniak. Bij de reactie van chloorethaan met ammoniak in een polair oplosmiddel ontstaat zo ethylamine. Deze omzetting verloopt in twee stappen:



In het ontstane reactiemengsel wordt, naast ethylamine, ook onder andere diethylamine, $(C_2H_5)_2NH$, gevormd. Men neemt aan dat dit secundaire amine gevormd wordt uit het ontstane primaire amine.

d. Geef vergelijkingen voor de vorming van $(C_2H_5)_2NH$ uit het primaire amine.

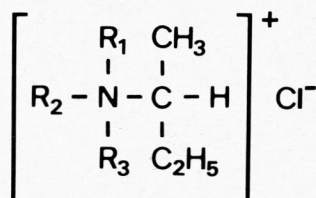
Onderzoek aan de reactie van ammoniak met één van de stereoïsomeren van 2-chloorbutaan in een polair oplosmiddel heeft uitgewezen dat van het daarbij gevormde primaire amine beide stereoïsomeren in het reactiemengsel aanwezig zijn. Men verklaart het feit dat *beide* stereoïsomeren ontstaan met de aanname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



De ontstane carbokationen reageren dan door met ammoniakmolekulen waarbij, na afsplitsing van H^+ , de beide stereoïsomeren ontstaan.

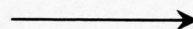
Als een tertiair amine, $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2 - N - R_3 \end{array}$, waarin R_1 , R_2 en R_3 verschillend zijn, zou reageren met één van

de stereoïsomeren 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 stereoïsomeren ontstaat.

e. Leg uit hoeveel stereoïsomeren men dan mag verwachten, als is uitgegaan van één van de stereoïsomeren van 2-chloorbutaan.



OPGAVE II

Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, kan op verschillende manieren bereid worden uit toluen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

Bij één van die bereidingswijzen laat men toluen zodanig met chloor reageren dat als organisch reactieproduct hoofdzakelijk $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ ontstaat; door deze ontstane verbinding te laten reageren met water wordt benzaldehyd gevormd.

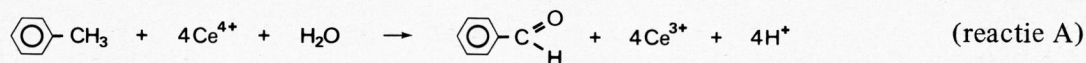
Deze laatste reactie (waarbij geen gas ontstaat) vindt plaats in een overmaat water.

a. Geef de vergelijking van de reactie van $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ met chloor waarbij als organisch

reactieproduct $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ ontstaat.

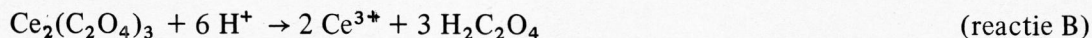
b. Geef de vergelijking van de reactie van $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ in een overmaat water.

Men kan benzaldehyd ook bereiden door aan toluen een oplossing van cerium(IV)perchloraat ($\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$) en perchloorzuur (HClO_4) toe te voegen en vervolgens flink te roeren:



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

Aan cerium(III)oxalaat, $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, wordt een overmaat van een oplossing van perchloorzuur toegevoegd. Daarbij treedt de volgende reactie op:

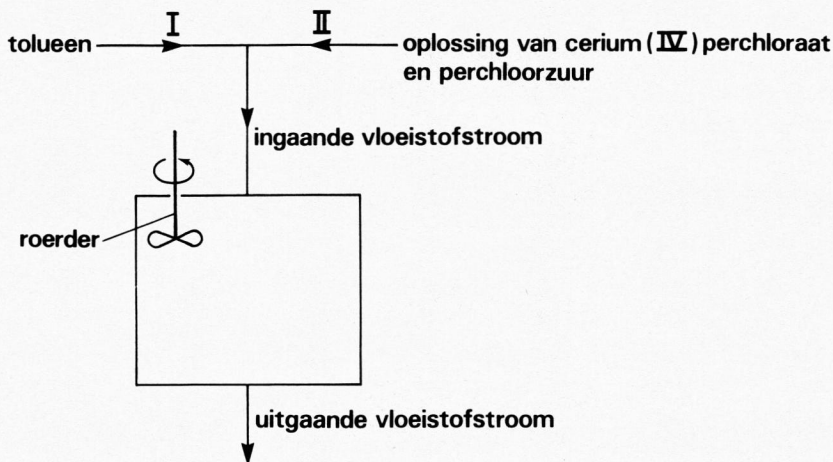


Bij elektrolyse van de aldus verkregen oplossing met behulp van platina elektroden ontstaat aan de negatieve elektrode waterstof, terwijl aan de positieve elektrode gedurende enige tijd koolstofdioxide ontstaat. Zolang bij deze elektrolyse koolstofdioxide ontstaat, reageert geen Ce^{3+} . Na enige tijd ontstaat geen koolstofdioxide meer; aan de positieve elektrode wordt vanaf dat moment Ce^{3+} omgezet in Ce^{4+} .

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

c. Bereken hoeveel minuten de verdere elektrolyse, bij gelijkblijvende stroomsterkte, moet duren om alle Ce^{3+} om te zetten in Ce^{4+} .

Reactie A wordt uitgevoerd in een reactor. Daarbij wordt aan een reeds aanwezig reactiemengsel voortdurend toluene en een oplossing van cerium(IV)perchloraat en perchloorzuur toegevoegd met een constante hoeveelheid per seconde. Tegelijkertijd wordt een zelfde 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 1).



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 Ce^{4+} en 2,8 g toluene de reactor in gaat. De reactiesnelheid in de reactor is onder de gekozen omstandigheden $4,8 \cdot 10^{-3}$ mol Ce^{4+} per liter per seconde.

- d. Bereken hoeveel procent van het toluene dat de reactor wordt ingeleid, onder deze omstandigheden wordt omgezet in benzaldehyd.

Om uit het afgetapte reactiemengsel het ontstane benzaldehyd en het overgebleven toluene te verwijderen, wordt een extractie met pentaan uitgevoerd. Deze extractie wordt zo uitgevoerd dat een extract wordt verkregen dat uitsluitend bestaat uit pentaan, benzaldehyd en toluene. 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 benzaldehyd te verkrijgen en het pentaan en toluene elk afzonderlijk terug te winnen voor hergebruik, moet nog een scheidingsmethode worden toegepast.

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

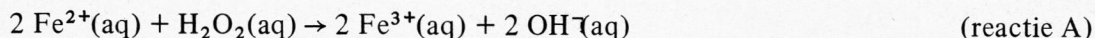
De waterige oplossing die men overhoudt na extractie, wordt weer geschikt gemaakt om met toluene de beschreven reactor te reageren.

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 Ce^{3+} in Ce^{4+} .

- f. 1. Welke bewerking wordt in deze aparte ruimte toegepast?
- f. 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).

OPGAVE III

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



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 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$
 II de verhoudingsformule is $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$

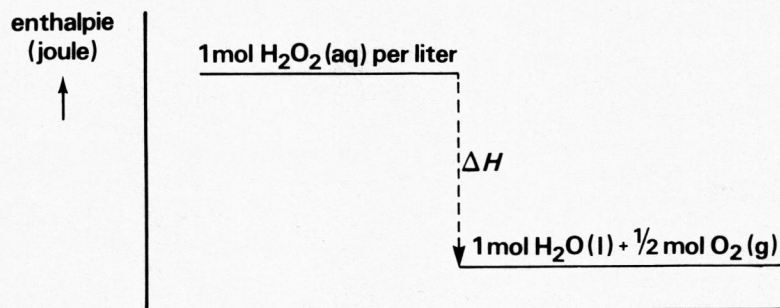
Om te onderzoeken of één van beide veronderstellingen juist kan zijn, wordt het neerslag afgefilterd. Aan het filtraat wordt vervolgens natronloog toegevoegd. Daarbij blijkt ijzer(III)hydroxide te ontstaan.

- a. 1. Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit of veronderstelling I juist kan zijn. Neem hierbij aan dat $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ volledig onoplosbaar is.
 a. 2. Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit of veronderstelling II juist kan zijn. Neem hierbij aan dat $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 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:



De enthalpieverandering ΔH die optreedt bij de ontleding volgens reactie B van de H_2O_2 uit één liter van een 1,00 M H_2O_2 oplossing, kan men als volgt in een zogenoemd enthalpiediagram weergeven:



De waarde van ΔH in dit enthalpiediagram, geldend bij 298 K en $p = p_0$, kan berekend worden met behulp van de volgende gegevens:

vormingsenthalpie $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$: $-1,88 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ (298 K, $p = p_0$)

vormingsenthalpie $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $-2,86 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ (298 K, $p = p_0$)

enthalpieverandering 1 mol $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 1 \text{ mol H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ per liter: $-0,04 \cdot 10^5 \text{ J}$ (298 K)

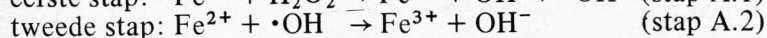
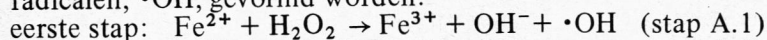
- b. Bereken uit deze gegevens de enthalpieverandering ΔH (in joule per mol H_2O_2).

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.

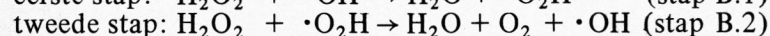
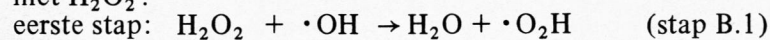
- c. Leg aan de hand van een energiebeschouwing en/of een schets van een diagram uit hoe wel verklaard kan worden dat reactie B langzaam verloopt.

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, $\cdot\text{OH}$, gevormd worden:



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 doorreageert in stap A.2 maar doorreageert met H_2O_2 :



Voegt men een oplossing van ijzer(II)sulfaat en een overmaat waterstofperoxide in oplossing samen dan zal, nadat alle Fe^{2+} is omgezet, de zuurstofontwikkeling nog enige tijd doorgaan. Uiteindelijk stopt de zuurstofontwikkeling, terwijl toch nog waterstofperoxide aanwezig is.

- d. 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^{2+} is omgezet.
- d. 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 weergegeven door middel van de volgende betrekking:

$$F = \frac{\text{aantal mmol H}_2\text{O}_2 \text{ dat in reactie B reageert}}{\text{aantal mmol H}_2\text{O}_2 \text{ dat in reactie A reageert}}$$

Bij een proef ter bepaling van de waarde van F heeft men een ijzer(II)sulfaatoplossing, met daarin $5,05 \cdot 10^{-2}$ mmol opgelost FeSO_4 , toegevoegd aan een oplossing van waterstofperoxide, waarin 2,12 mmol H_2O_2 was opgelost.

Toen alle Fe^{2+} 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.

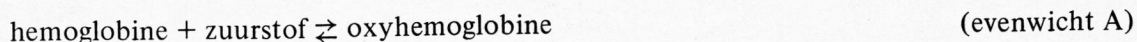
- e. Bereken de waarde van F bij deze proef.

Voert men het bovenbeschreven experiment weer uit met als enig verschil dat men $2,53 \cdot 10^{-2}$ mmol FeSO_4 gebruikt in plaats van $5,05 \cdot 10^{-2}$ mmol FeSO_4 , dan vindt men een waarde van F die veel groter is dan de in vraag e bedoelde waarde. Dit is in overeenstemming met de bovenbeschreven mechanismen van de reacties A en B: in het experiment met $2,53 \cdot 10^{-2}$ mmol FeSO_4 zal reactie B veel langer optreden omdat de snelheid van stap A.2 bij dit experiment veel kleiner is dan bij het experiment met $5,05 \cdot 10^{-2}$ mmol FeSO_4 .

- f. Leg uit waarom de snelheid van stap A.2 bij het begin van het experiment met $2,53 \cdot 10^{-2}$ mmol FeSO_4 meer dan twee keer zo klein is dan de snelheid van stap A.2 bij het begin van het experiment met $5,05 \cdot 10^{-2}$ mmol FeSO_4 .

OPGAVE 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:



Aan een molecuul hemoglobine kunnen maximaal 4 molekulen zuurstof gebonden worden. Menselijk bloed bevat per 100 ml maximaal 16 g opgeloste hemoglobine. De molecuulmassa van hemoglobine van de mens is $6,8 \cdot 10^4$ u.

- a. Bereken uit bovenstaande gegevens het aantal cm^3 zuurstofgas, geldend voor 273 K en $p = p_0$, 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 H_nHb en H_nHbOx .

Als verder in deze opgave sprake is van oxyhemoglobine, of H_nHbOx , wordt oxyhemoglobine bedoeld waaraan per molecuul 4 molekulen zuurstof gebonden zijn. Ook als er sprake is van (negatieve) ionen van oxyhemoglobine worden ionen bedoeld waaraan 4 molekulen zuurstof per ion gebonden zijn.

De ionisatie van hemoglobine in de waterige vloeistof in de rode bloedcellen kan als volgt worden weergegeven:



Bij normale lichaamstemperatuur (37°C) heeft K_z van H_nHb de waarde $5,0 \cdot 10^{-8}$.

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

- b. Laat door berekening aan de hand van evenwicht B zien dat in menselijke rode bloedcellen bij 37°C en $\text{pH} = 7,4$ meer dan de helft van de H_nHb molekulen is geïoniseerd. (Laat hierbij ionisatiestappen zoals die van $H_{n-1}Hb^-$ in $H_{n-2}Hb^{2-}$ buiten beschouwing).

De ionisatie van oxyhemoglobine kan op overeenkomstige wijze worden weergegeven:



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 oxyhemoglobine-oplossing 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.

- c. Leg mede aan de hand van dit laatste gegeven uit of de K_z waarde van H_nHbOx groter dan wel kleiner is dan de K_z waarde van H_nHb .

Om na te gaan hoeveel H_3O^+ 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 H_3O^+ is ontstaan.

Het feit dat bij de omzetting van 1,0 mmol opgeloste hemoglobine in 1,0 mmol opgelost oxyhemoglobine 2,8 mmol H_3O^+ kan ontstaan, is te verklaren met het gegeven dat oxyhemoglobine een meerwaardig zuur is.

- d. Bereken welke waarde n (in H_nHbOx) volgens het resultaat van het bovenbeschreven experiment minstens moet hebben. Neem hierbij aan dat in een hemoglobine-oplossing van $\text{pH} = 7,4$ van het H_nHb 55% als $H_{n-1}Hb^-$ aanwezig is en 45% als H_nHb .

Op grond van het resultaat van het bovenbeschreven experiment zou men verwachten dat ook in de rode bloedcellen in het lichaam $[H_3O^+]$ zou stijgen als zuurstof wordt opgenomen.

In rode bloedcellen heerst echter ook het volgende evenwicht:



Dit evenwicht verschuift tijdens de zuurstofopname in de rode bloedcellen naar rechts en wel zò dat de pH in de rode bloedcellen constant blijft. Men mag dan ook aannemen dat al het H_3O^+ dat tijdens de zuurstofopname wordt gevormd, via dit evenwicht wordt weggenomen. Het CO_2 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 CO_2 dat wordt afgegeven aan de longen en het aantal mmol O_2 dat in dezelfde tijd wordt opgenomen door de rode bloedcellen 4 : 5.

Niet alle CO_2 dat aan de longen wordt afgegeven, is ontstaan door het naar rechts verschuiven van evenwicht D in de rode bloedcellen.

- e. Bereken welk deel van het aan de longen afgegeven CO_2 ontstaan is doordat evenwicht D in de rode bloedcellen naar rechts is verschoven. Neem ook hierbij aan dat per opgelost oxyhemoglobine-deeltje telkens 4 molekulen zuurstof zijn gebonden.

EINDE