

Dit examen bestaat uit 23 vragen.

Bij sommige vragen is een verklaring, uitleg of berekening vereist.

Ontbreekt deze verklaring, uitleg of berekening in het antwoord, dan worden aan het antwoord meestal geen punten toegekend.

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 1

Van de halogenen bestaan waterstofverbindingen met de formule HX. Hierin staat X voor F, Cl, Br of I.

Waterstoffluoride en waterstofchloride kan men bereiden door vast natriumfluoride respectievelijk vast natriumchloride te laten reageren met geconcentreerd zwavelzuur. Het gevormde waterstofhalogenide ontstaat daarbij als gas. Waterstofbromide en waterstofjodide kan men niet op deze wijze bereiden. Laat men bijvoorbeeld vast natriumbromide reageren met geconcentreerd zwavelzuur dan ontstaat als gas voornamelijk zwaveldioxide. Bovendien is het reactiemengsel na afloop gekleurd.

- 1 □ Geef de formule van de deeltjes die in het ontstane reactiemengsel verantwoordelijk zijn voor de kleur van dat mengsel.

Waterstofbromide en waterstofjodide kan men wel bereiden door broom, respectievelijk jood te laten reageren met rode fosfor (P) en water. Bij zo'n reactie ontstaat tevens fosforigzuur (H_3PO_3).

- 2 □ Geef de reactievergelijking voor de bereiding van waterstofjodide uit jood, rode fosfor en water. Neem hierbij aan dat waterstofjodide als gas ontstaat en het fosforigzuur als vaste stof. Vermeld in de reactievergelijking alle toestandsaanduidingen.

Sommige eigenschappen van waterstofhalogeniden zijn te verklaren met het verschil in elektronegativiteit tussen waterstof enerzijds en het halogeen anderzijds. Bij de waterstofhalogeniden is dit verschil in elektronegativiteit het grootst in HF, namelijk 2,0. Sommige leerboeken vermelden dat een binding tussen atoomsoorten A en B als een ionbinding mag worden opgevat wanneer het elektronegativiteitsverschil tussen A en B groter is dan 1,7.

Een 100% ionbinding komt echter zelden voor. Ook de binding in een HF molecuul is geen 100% ionbinding. Dit is af te leiden uit de volgende gegevens: het dipoolmoment van HF is $6,4 \cdot 10^{-30}$ C m, de bindingslengte (atoomafstand) in een HF molecuul is $9,2 \cdot 10^{-11}$ m en de lading van een elektron is $-1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

- 3 □ Laat met een berekening zien dat uit deze gegevens volgt dat een HF molecuul geen 100% ionbinding heeft.

Waterstoffluoride, waterstofchloride en waterstofbromide zijn in water zeer goed oplosbaar.

De oplosbaarheid van HBr in water is groter dan die van HCl in water. Een mogelijke verklaring hiervoor zou gevonden kunnen worden in het feit dat de reactie $\text{HBr(g)} \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$ meer exotherm is dan de overeenkomstige reactie van HCl.

- 4 □ Bereken voor $\text{HBr(g)} \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$ de enthalpieverandering ΔH in joule per mol HBr, geldend bij 298 K.

Van de waterstofhalogeniden is in waterige oplossing alleen waterstoffluoride een zwak zuur.

Dat waterstoffluoride in water een zwak zuur is, kan men afleiden uit de volgende gegevens: bij de titratie van 10 ml van een waterstoffluoride-oplossing met $\text{pH} = 2,2$ is 7,2 ml 0,10 M natronloog nodig.

- 5 □ Leg uit dat uit deze gegevens volgt dat waterstoffluoride een zwak zuur is.

Voor de zuursterkte van de waterstofhalogeniden geldt:

zuursterkte $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

Verschillen in zuursterkte tussen HCl , HBr en HI kunnen experimenteel niet worden aangetoond met water als oplosmiddel: deze drie waterstofhalogeniden zijn in waterige oplossing volledig omgezet in ionen. Door gebruik te maken van een ander oplosmiddel dan water kan men deze verschillen experimenteel wel aantonen. Het te gebruiken oplosmiddel dient dan zodanig gekozen te zijn dat de drie waterstofhalogeniden in verschillende mate in dat oplosmiddel zijn omgezet in ionen.

- 6 ☐ Leg uit of te verwachten is dat vloeibaar methaanamine (methylamine) voor een dergelijk onderzoek geschikt is.

Opgave 2

Kaliummanganaat heeft de formule K_2MnO_4 . In een oplossing van deze stof komen onder andere $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ ionen voor. Manganaationen kunnen geoxideerd worden.

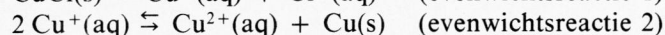
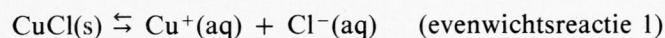
- 7 □ Leg aan de hand van getalswaarden uit het tabellenboek uit, of bij samenvoeging van oplossingen van kaliummanganaat en ijzer(II)sulfaat verwacht mag worden dat $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ geoxideerd kan worden door $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

Manganaationen kunnen ook gereduceerd worden. Manganaationen kunnen zelfs in één reactie tegelijk als oxidator en als reductor fungeren. Wordt aan een oplossing van kaliummanganaat wat zwavelzuuroplossing toegevoegd, dan vindt een reactie plaats waarbij $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ en $\text{MnO}_2(\text{s})$ ontstaan.

- 8 □ Leid via vergelijkingen van halfreacties de vergelijking af van de omzetting van $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ in $\text{MnO}_4^{-(\text{aq})}$ en $\text{MnO}_2(\text{s})$.

Een omzetting zoals bedoeld in vraag 8 verloopt, doordat de elektrodepotentiaal die behoort bij de ene halfreactie groter is dan de elektrodepotentiaal die behoort bij de andere halfreactie. Tijdens zo'n omzetting wordt het verschil tussen de elektrodepotentiaalen die behoren bij de halfreacties, steeds kleiner. In vele gevallen leidt dit tot een evenwichtstoestand: de elektrodepotentiaalen zijn dan aan elkaar gelijk.

Ook koper(I)ionen kunnen in één reactie als oxidator en als reductor optreden. Wordt het slecht oplosbare koper(I)chloride met water geschud, dan stellen zich de volgende evenwichten in:



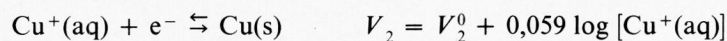
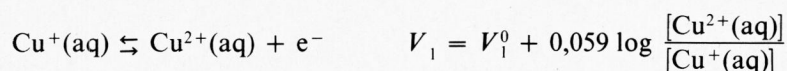
Voor de rest van deze opgave mag aangenomen worden dat in het mengsel, verkregen na schudden van koper(I)chloride met water, slechts de evenwichtsreacties 1 en 2 een rol spelen.

Voor deze evenwichtsreacties gelden respectievelijk de volgende evenwichtsvoorwaarden:

$$[\text{Cu}^+(\text{aq})][\text{Cl}^-(\text{aq})] = K_1$$

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Cu}^+(\text{aq})]^2} = K_2$$

De waarde van K_2 kan berekend worden met behulp van de standaardelektrodepotentiaalen V^0 van de halfreacties van evenwichtsreactie 2. Voor deze halfreacties geldt bij 298 K:

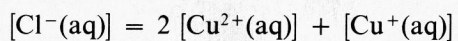


Voor de evenwichtsconstante K_2 geldt dan bij 298 K:

$$\log K_2 = 17 (V_2^0 - V_1^0)$$

- 9 □ Leid deze betrekking af.

Na het schudden van koper(I)chloride met water ontstaat een mengsel waarvoor geldt:



- 10 □ Leg uit dat in het ontstane mengsel deze betrekking geldt.

Schudt men bij 298 K een overmaat koper(I)chloride met water dan blijkt na het schudden $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]$ een waarde van $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ te hebben.

- 11 □ Bereken de waarde van K_1 bij 298 K.

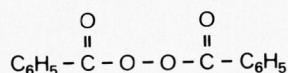
Opgave 3

Alkenen kunnen onder bepaalde omstandigheden polymeriseren. Zo kan etheen worden omgezet in polyetheen: $n \text{ C}_2\text{H}_4 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_4)_n$

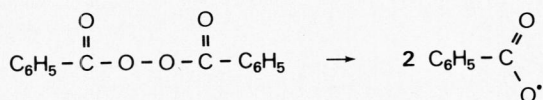
- 12 ☐ Bereken de enthalpieverandering in joule als $2,0 \cdot 10^4$ etheemolekullen aaneengehecht worden tot één polymeermolekuul. Neem hierbij aan dat gegevens uit tabel 58, geldend voor 298 K, gebruikt mogen worden.

De polymerisatie van een alkeen kan gestart worden door aan een oplossing van dat alkeen in een geschikt oplosmiddel een initiator toe te voegen.

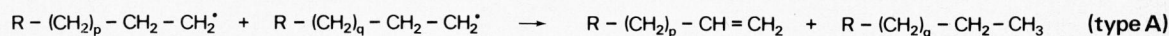
Een voorbeeld van zo'n initiator is dibenzoylperoxide:



Bij 340 K worden uit dibenzoylperoxidemolekullen radicalen gevormd:



De gevormde radicalen kunnen met alkeenmolekullen reageren onder vorming van nieuwe radicalen. Daarmee begint een kettingreactie waarbij macromolekullen ontstaan. Een kettingreactie wordt beëindigd door het optreden van een terminatiereactie. Een bepaald type terminatiereactie zoals dat bij de polymerisatie van alkenen optreedt, kan als volgt worden weergegeven:



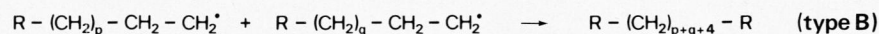
Hierin stelt R de aangehechte $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ groep voor.

Bij dit type terminatiereactie verandert de ketenlengte niet. Onder de ketenlengte van een polymeermolekuul verstaan we in deze opgave het aantal monomeermolekullen waaruit het polymeermolekuul is gevormd.

- 13 ☐ Bereken hoeveel mol dibenzoylperoxide aan 1,0 mol etheen in een geschikt oplosmiddel moet worden toegevoegd om, na volledige polymerisatie, een gemiddelde ketenlengte van $1,0 \cdot 10^3$ te krijgen. Neem hierbij aan dat alleen terminatiereacties van het type A optreden.

Aan een oplossing van etheen in een geschikt oplosmiddel is zoveel dibenzoylperoxide toegevoegd dat na volledige polymerisatie de gemiddelde ketenlengte $1,0 \cdot 10^3$ zou worden, als alleen terminatiereacties van het type A zouden optreden.

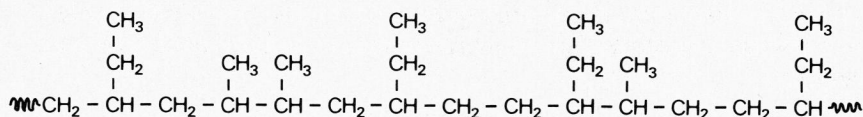
In werkelijkheid treden behalve terminatiereacties van het type A ook terminatiereacties op waarbij de ketenlengte wel verandert:



Door het optreden van terminatiereacties van het type B naast terminatiereacties van het type A, zal polymerisatie in het na vraag 13 genoemde mengsel niet leiden tot de gemiddelde ketenlengte van $1,0 \cdot 10^3$.

- 14 ☐ Bereken de gemiddelde ketenlengte zoals die in werkelijkheid bij deze volledige polymerisatie gevonden zal worden, als wordt aangenomen dat 70% van de gevormde radicalen volgens de terminatiereactie van het type A reageert en 30% volgens de terminatiereactie van het type B.

Laat men een mengsel van twee alkenen polymeriseren, dan ontstaat een zogenoemd copolymeer. Een copolymeer is opgebouwd uit meer dan één soort monomeren. In de ontstane polymeermolekulen zijn de twee soorten monomeermolekulen in een willekeurige volgorde aaneengeschakeld. Hieronder is een stukje weergegeven van de structuur van een polymeermolekuul dat kan worden verkregen door copolymerisatie van twee alkenen.



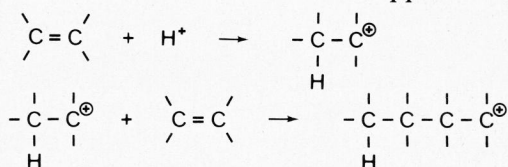
- 15 □ Geef de structuurformules en de namen van de twee alkenen waaruit dit copolymeer gevormd kan worden.

Tot de copolymeren behoren ook de zogenoemde blokpolymeren. Een blokpolymeer is opgebouwd uit monomeermolekulen, bijvoorbeeld X en Y, die niet in een willekeurige volgorde aaneengeschakeld zijn, maar in een blok van bijvoorbeeld n molekulen X, gekoppeld aan een blok van bijvoorbeeld m molekulen Y. Dit blokpolymeer is weer te geven als $(X)_n-(Y)_m$.

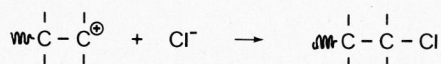
Dergelijke blokpolymeren zijn niet door één enkele polymerisatie te maken. Slechts een speciale combinatie van polymerisatiereacties kan leiden tot blokpolymeren. Twee polymerisatiereacties die in de juiste combinatie met elkaar leiden tot de vorming van blokpolymeren zijn de volgende.

Polymerisatie 1

In aanwezigheid van het zuur H_2OBCl_3 vindt polymerisatie van alkenen plaats waarbij men aanneemt dat de eerste stappen als volgt verlopen:

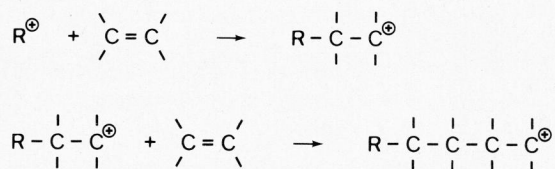


Terminatie van deze polymerisatie vindt plaats doordat een gevormd ion HOBCl_3^- een Cl^- ion afgeeft dat als volgt reageert:



Polymerisatie 2

In aanwezigheid van een willekeurig chlooralkaan R-Cl (waarin R in dit geval een alkylgroep voorstelt) kan polymerisatie van alkenen plaatsvinden als een bepaalde stof (de verbinding $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$) wordt toegevoegd. Een molekuul van deze stof onttrekt dan aan een R-Cl molekuul een Cl^- ion onder vorming van een R^+ ion. Men neemt aan dat de eerste stappen van de polymerisatie daarna als volgt verlopen:



Door een geschikte combinatie van de bovenbeschreven polymerisaties 1 en 2 kan men een blokpolymeer van twee soorten alkenen maken.

- 16 □ Leg uit hoe de beschreven polymerisaties 1 en 2 gecombineerd kunnen worden om het blokpolymeer $(2\text{-methylpropeen})_n\text{-(fenyletheen)}_m$ te krijgen.

Opgave 4

Stoffen waarvan de molekulen zijn opgebouwd uit aaneengeschakelde aminozuurmolekulen noemt men peptiden. Naar het aantal aan elkaar gekoppelde aminozuurmolekulen onderscheidt men bijvoorbeeld di-, tri- en polypeptiden. Er bestaan verschillende tripeptiden, opgebouwd uit de aminozuren alanine (Ala), glycine (Gly) en fenylalanine (Phe). De structuurformules van deze aminozuren zijn te vinden in tabel 67c.

- 17 ☐ Geef de structuurformule van één van de tripeptiden, opgebouwd uit alanine, glycine en fenylalanine.
- 18 ☐ Leg uit hoeveel verschillende tripeptiden, elk opgebouwd uit zowel alanine, als glycine als fenylalanine, in theorie mogelijk zijn als ook rekening gehouden wordt met stereo-isomerie.

Bij volledige hydrolyse van een peptide ontstaat een oplossing van aminozuren. In zo'n oplossing komen de aminozuren gedeeltelijk voor in de vorm van positieve en negatieve ionen. Zo komen in een glycine-oplossing ionen $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ en ionen $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ voor. De verhouding van de concentraties van deze ionen is afhankelijk van de pH.

Om de samenstelling van een oplossing van verschillende aminozuren te onderzoeken, voert men allereerst een chromatografische scheiding uit.

Bij een van die chromatografische scheidingsmethoden wordt een kleine hoeveelheid van het aminozuurmengsel opgelost in 1 à 2 ml water en geïnjecteerd in een verticaal opgestelde chromatografiekolom. In deze kolom stroomt met een constante snelheid een bufferoplossing (de „mobiele fase”) door een in water onoplosbare vaste stof met een ionair karakter.

De positieve ionen van deze vaste stof kunnen uitgewisseld worden tegen positieve ionen uit de mobiele fase. Ook positieve ionen van aminozuren kunnen aldus aan de vaste stof in de kolom gebonden worden. Dit uitwisselen van ionen is omkeerbaar. Negatieve ionen worden niet gebonden in de kolom.

De snelheid waarmee een bepaald aminozuur door de kolom loopt, hangt onder andere af van het iso-elektrisch punt van dat aminozuur en van de pH van de mobiele fase. Die pH wordt tijdens het chromatograferen geleidelijk veranderd. Positieve ionen van aminozuren kunnen aldus korter of langer in de kolom gebonden blijven. Als de pH van de mobiele fase op de juiste wijze geleidelijk wordt veranderd, zal een mengsel van aminozuren zodanig gescheiden worden dat elk van die aminozuren afzonderlijk kan worden opgevangen.

- 19 ☐ Leg uit of men een scheiding van de aminozuren kan krijgen als men de pH van de mobiele fase verandert van hoog naar laag.
- 20 ☐ Leg uit of men een scheiding van de aminozuren kan krijgen als men de pH van de mobiele fase verandert van laag naar hoog.

Men heeft de bovenbeschreven chromatografiemethode gebruikt bij een onderzoek naar de structuur van het peptide gramicidine-S. Na volledige hydrolyse van dit peptide bleken vijf aminozuren aanwezig te zijn, te weten proline (Pro), valine (Val), leucine (Leu), fenylalanine (Phe) en ornithine (Orn). Bovendien bleek, na volledige hydrolyse, van elk van deze vijf aminozuren evenveel mol voor te komen.

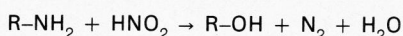
De volgorde van de aminozuren in gramicidine-S heeft men bestudeerd door deze stof gedeeltelijk te hydrolyseren. Bij deze hydrolyse werden nooit andere tripeptiden gevonden dan de volgende:

Leu – Phe – Pro
 Val – Orn – Leu
 Phe – Pro – Val
 Orn – Leu – Phe
 Pro – Val – Orn

Uit dit resultaat van de gedeeltelijke hydrolyse volgt onder andere dat in een molecuul gramicidine-S niet twee dezelfde tripeptide-molekullen aaneengehecht kunnen zijn. Zo zal daarin niet de volgorde Leu-Phe-Pro-Leu-Phe-Pro kunnen voorkomen.

- 21 □ Leg uit hoe uit het resultaat van de gedeeltelijke hydrolyse volgt dat in een molecuul gramicidine-S de volgorde Leu-Phe-Pro-Leu-Phe-Pro niet kan voorkomen.

Aanvullende gegevens die nodig zijn om de structuur van gramicidine-S op te helderen, werden verkregen door de stof te laten reageren met salpeterigzuur. Stoffen met een NH_2 groep in het molecuul kunnen als volgt met salpeterigzuur reageren:

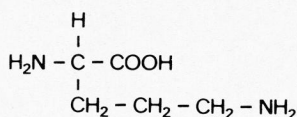


Stoffen zoals $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{H}$ en $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{R}$ reageren niet met salpeterigzuur onder vorming van gas.

Bij een experiment uitgevoerd met 1,25 mmol gramicidine-S bleek, bij een temperatuur van 310 K en $p = p_0$, 63,6 cm^3 stikstofgas te ontstaan. Hieruit kan berekend worden dat per molecuul gramicidine-S twee NH_2 groepen aanwezig zijn.

- 22 □ Laat dit met een berekening zien.

De structuurformules van Pro, Val, Leu en Phe kunnen gevonden worden in tabel 67c. Ornithine heeft de volgende structuurformule:



Een molecuul gramicidine-S heeft een structuur waarbij de aminozuurmolekullen cyclisch aan elkaar gehecht zijn.

- 23 □ Geef, met behulp van afkortingen als Pro en Val, de structuur weer van een molecuul gramicidine-S die volgt uit de beschreven gegevens.

Einde