EXAMEN SCHEIKUNDE VWO 1989, EERSTE TIJDVAK, opgaven

## Gedoe met alkynoxyalkanen 1989-I(I)

Er bestaat een groep verbindingen die men kan weergeven met R1−C≡C−O−R2. Hierin staat R1 voor een H atoom of een alkylgroep en R2 voor een alkylgroep.

Een dergelijke verbinding reageert in zuur milieu met water als volgt:



1. Geef de naam van het reactieproduct als R1 en R2 staan voor CH3 groepen. Men stelt zich het mechanisme van de bovengenoemde reactie als volgt voor:

***stap 1:*** R1−C≡C−O−R2 + H3O+ →  + H2O

***stap 2:*** 

***stap 3:*** 

***stap 4:*** 

In stap 1 van het reactiemechanisme wordt het H+ ion, afkomstig van H3O+, steeds gebonden aan het C atoom waar R1 aan vast zit. Men verklaart deze voorkeur, die samenhangt met de aanwezigheid van de O−R2 groep, met mesomerie. Van een molecuul van de uitgangsstof zijn verscheidene grensstructuren op te schrijven. Eén van die grensstructuren is:



Met behulp van een andere grensstructuur van een molecuul van de uitgangsstof kan de voorkeur van het H+ ion voor het C atoom waar R1 aan vast zit, worden verklaard.

1. Geef die andere grensstructuur en geef aan hoe daarmee de voorkeur van het H+ ion voor het C atoom waar R1 aan vast zit, kan worden verklaard.

Als R1 niet een H atoom maar een alkylgroep is, mag men, in verband met de aanwezigheid van een dubbele binding, verwachten dat in stap 2 twee isomere ionsoorten ontstaan.

1. Geef de structuurformules van deze twee isomere ionsoorten zodanig weer dat daaruit, blijkt in welk opzicht de ionsoorten van elkaar verschillen.

Stap 1 van het hiervoor beschreven mechanisme blijkt de snelheidsbepalende stap te zijn. Voor de reactiesnelheid *s* van de reactie tussen HC≡COCH2CH3 en water in een oplossing van een sterk zuur geldt dan:

*s = k* [HC≡COCH2CH3] [H3O+]

Hierin stelt *s* het aantal mol HC≡COCH2CH3voor dat per liter oplossing per seconde wordt omgezet; *k* is de reactiesnelheidsconstante. Deze reactiesnelheidsconstante heeft bij 298 K een waarde van 3,3⋅102 (L mol-1 s−1).

Men heeft een experiment uitgevoerd met een oplossing waarin evenveel mol HC≡COCH2CH3 als mol HCl was opgelost. Bij dit experiment werden bij constante temperatuur bepaald:

- *s*I, dit is de reactiesnelheid *s* op het moment dat de reactie juist begint

- *s*II, dit is de reactiesnelheid *s* op het moment dat juist de helft van het HC≡COCH2CH3 is omgezet.

Het volume van de oplossing was niet veranderd.

1. Leg mede aan de hand van het gegeven reactiemechanisme uit hoeveel maal zo klein *s*II zal zijn als *s*I.

Er is onderzoek gedaan om na te gaan in welke mate ook andere zuren dan H3O+ als H+ donor in stap 1 van het mechanisme kunnen optreden. Bij één van de proeven van dit onderzoek werd aan een oplossing van HC≡COCH2CH3 een bufferoplossing van NaH2PO4 en Na2HPO4 toegevoegd. De pH van de toegevoegde bufferoplossing was 6,00.

Vervolgens werd de reactiesnelheid aan het begin van de proef gemeten.

Men neemt aan dat deze reactiesnelheid bij de beschreven proef bepaald wordt door de snelheden van de volgende twee, tegelijk verlopende reacties:

***reactie 1a:*** HC≡COCH2CH3 + H3O+ →  +H2O
***reactie 1b:*** HC≡COCH2CH3 + H2PO4− →  + HPO42−

Men neemt dus aan dat de volgende reactie vrijwel niet verloopt:
HC≡COCH2CH3 + HPO42− →  + PO43‑

Deze reactie verloopt namelijk veel langzamer dan reactie 1b. Hiervoor zijn twee oorzaken aan te wijzen. Eén van die oorzaken is dat in de gebruikte bufferoplossing [HPO42-] veel kleiner is dan [H2PO4−].

1. Laat met een berekening zien dat in de gebruikte bufferoplossing van pH = 6,00 de concentratie van HPO42− kleiner is dan de concentratie van H2PO4−.

De tweede oorzaak is het feit dat HPO42− in een bepaalde eigenschap verschilt van H2PO4−.

1. Wat is die bepaalde eigenschap en in welk opzicht verschilt de bedoelde eigenschap van HPO42− van die van H2PO4−?

Bij de boven beschreven proef werd bij 298 K aan 100 mL van een 2,6⋅10-2 M HC≡COCH2CH3 oplossing 100 mL van de bufferoplossing van pH = 6,00 toegevoegd. Daarbij bleek dat aan het begin van de proef via de reacties 1a en 1b in totaal 2,0⋅10−5 mol HC≡COCH2CH3 per liter reactiemengsel per seconde omgezet werd.

1. Bereken het aantal mol HC≡COCH2CH3 dat aan het begin van de proef via reactie 1b per liter reactiemengsel per seconde werd omgezet.

## Ammoniak 1989-I(II)

Een belangrijk product van de chemische industrie is ammoniak. Ammoniak wordt verwerkt tot een aantal producten. Eén van deze producten is geconcentreerd salpeterzuur. De omzetting van ammoniak in salpeterzuur is een proces dat via een aantal achtereenvolgende reacties verloopt. De eerste reactie vindt plaats in een reactor waarin ammoniak met behulp van een overmaat zuurstof wordt omgezet in stikstofmonoöxide en waterdamp:

4 NH3(g) + 5 O2(g) → 4 NO(g) + 6 H2O(g)

1. Bereken de reactiewarmte (298 K, *p* = *p*o) van deze reactie per 4 mol NH3. Gebruik hierbij tabel 57.

Door afkoeling van het gevormde gasmengsel treedt de volgende reactie op:

2 NO(g) + O2(g) → 2 NO2(g)

Het ontstane gasmengsel, waarin behalve stikstofdioxide ook nog zuurstof aanwezig is, wordt geleid in een tweede reactor (reactor 2). Het proces dat plaatsvindt in deze reactor kan schematisch als volgt worden weergegeven:



1. Geef de formule van stof X.
2. Geef de vergelijking van de reactie die plaatsvindt in reactor 2.

Ammoniak kan bereid worden uit stikstof en waterstof:

N2(g) + 3 H2(g) ⇌ 2 NH3(g)

Van dit evenwicht is de reactie naar rechts exotherm. Als stikstof en waterstof bijeen worden gevoegd bij *p* = *p*o en *T* = 1300 K dan ontstaat na korte tijd een evenwichtsmengsel waarin ammoniak aangetoond kan worden. Als dit experiment wordt herhaald bij *p* = *p*o en *T* = 400 K, dan wordt − zelfs na langere tijd − geen aantoonbare hoeveelheid ammoniak aangetroffen.

1. Waaraan moet worden toegeschreven dat bij de lagere temperatuur van 400 K geen ammoniak wordt gevormd?

Voor de bereiding van ammoniak wordt een gasmengsel gebruikt waarin stikstof en waterstof in de volumeverhouding 1,0 : 3,0 voorkomen. De bereiding van ammoniak vindt plaats in een reactor volgens een continu proces.

Bij het verlaten van de reactor is zowel de stikstof als de waterstof voor 20% omgezet in ammoniak. De afmetingen van zo'n reactor zijn zodanig dat per minuut niet meer dan 80 kmol (kilomol) stikstof en 240 kmol waterstof ingeleid kan worden.

1. Bereken hoeveel van deze reactoren minstens nodig zouden zijn om in 24 uur een totale productie van minimaal 1,8⋅106 kg ammoniak te bereiken.

Na het verlaten van een reactor wordt de ontstane ammoniak uit het gasmengsel afgescheiden. Bij die afscheiding wordt gebruik gemaakt van het feit dat ammoniak, in tegenstelling tot stikstof en waterstof, gemakkelijk vloeibaar is te maken.

1. Leg, mede aan de hand van een kenmerkend verschil tussen een NH3 molecuul en een N2 molecuul, uit hoe het komt dat ammoniak gemakkelijker vloeibaar is te maken dan stikstof.

Omdat bij het verlaten van de reactor slechts 20% van de uitgangsstoffen is omgezet, wordt, na verwijdering van de ammoniak, de niet omgezette stikstof en waterstof, gemengd met een nieuwe hoeveelheid van de uitgangsstoffen, naar de reactor teruggevoerd.

Doordat bij de bereiding van het gasmengsel van stikstof en waterstof lucht wordt gebruikt, bevat het gasmengsel ook een klein percentage argon. Dit argon komt ook in de reactor terecht. Als het argon nergens zou worden afgescheiden, zou alle argon bij het proces steeds weer in de reactor teruggevoerd worden. Hierdoor zou de concentratie van argon in de reactor voortdurend stijgen. Om dit te voorkomen wordt een klein deel van het gasmengsel na afscheiding van de ammoniak niet gerecirculeerd. Dit deel wordt aan het proces onttrokken.

Het onderstaande blokschema geeft een beeld van het proces.



In het gas mengsel van stikstof, waterstof en argon dat langs A ingeleid wordt, is de verhouding van het aantal kmol N2 : H2 : Ar = 80 : 240 : 1,0.

De gasstromen die langs A en E komen, zijn zodanig op elkaar afgestemd dat bij B een gas mengsel passeert met een constante samenstelling. Per minuut passeert bij B 80 kmol N2, 240 kmol H2 en 4,0 kmol Ar. Om een continu proces te verkrijgen waarin het percentage argon in de reactor niet meer stijgt, wordt van het gasmengsel dat langs C de scheidingsruimte verlaat,  deel langs D afgevoerd.

1. Bereken met behulp van bovenstaande gegevens hoeveel kmol N2 en hoeveel kmol H2 per minuut langs A ingeleid moeten worden om een continu proces te krijgen.
2. Laat met een berekening zien dat aldus een continu proces wordt verkregen waarin het percentage Ar in de reactor niet zal stijgen.

## Alcoholdehydrogenase 1989-I(III)

De alcohol (ethanol) die na gebruik van alcoholische dranken in het menselijk lichaam terechtkomt, wordt via een aantal redoxreacties omgezet in koolstofdioxide en water. In de eerste redoxreactie wordt alcohol omgezet in ethanal. De oxidator daarbij is nicotineamide-adenine-dinucleotide, in het vervolg van deze opgave aangegeven als NAD+. De reactie van alcohol met NAD+ kan als volgt worden weergegeven:

CH2−CH2−OH + NAD+ → CH2−CHO + NADH + H+ ***(reactie 1)***

Deze reactie verloopt alleen in aanwezigheid van het enzym alcoholdehydrogenase. Men maakt van deze reactie gebruik bij de bepaling van het alcoholgehalte in bloed, de zogenaamde bloedproef. Bij een bloedproef wordt eerst de alcohol uit het bloedmonster, in aanwezigheid van alcoholdehydrogenase, volledig omgezet volgens reactie 1. Voor die volledige omzetting moet NAD+ in overmaat aanwezig zijn.

1. Leg uit of voor de volledige omzetting van de alcohol volgens reactie 1 ook het alcoholdehydrogenase in overmaat (ten opzichte van de alcohol) aanwezig moet zijn.

Na de omzetting wordt spectrometrisch bepaald hoeveel NADH is ontstaan.

Een bloedproef kan als volgt worden uitgevoerd. Van een oplossing die onder andere NAD+ en alcoholdehydrogenase bevat, wordt 20 mL in een vaatje gedaan. Het vaatje wordt vervolgens in een spectrometer geplaatst. De meter wordt nu zo ingesteld dat van de oplossing in het vaatje de extinctie gelijk aan nul is.

Vervolgens wordt in de oplossing in het vaatje alle alcohol geleid die men door volledige verdamping heeft onttrokken aan 5,0⋅10−2 mL van het te onderzoeken bloed. De alcohol wordt in het vaatje volledig, volgens reactie 1, omgezet.

Tenslotte wordt van de verkregen oplossing in het vaatje de extinctie gemeten in dezelfde spectrometer, met licht van dezelfde golflengte.

Bij een dergelijke bepaling bleek de gemeten extinctie van de oplossing, na het reageren van de alcohol, 0,20 te zijn.

Bij de gebruikte golflengte is de molaire extinctiecoëfficiënt *E* (uit de wet van Lambert-Beer, zie tabel 37E) van NADH 6,2⋅103 L mol−l cm−1, De afmeting van het vaatje is zodanig dat het licht een weg van 1,0 cm door de oplossing in het vaatje aflegt (*l* = 1,0). Bij deze bepaling mag worden aangenomen dat geen andere reactie dan reactie 1 is opgetreden en dat de gemeten extinctie slechts door NADH wordt veroorzaakt.

1. Bereken het aantal mol NADH dat in de 20 mL oplossing in het vaatje gevormd is.
2. Bereken het aantal mL alcohol per liter van het onderzochte bloed (293 K).

De ethanal, die volgens reactie 1 uit alcohol is gevormd, wordt in het menselijk lichaam onder invloed van het enzym aldehyddehydrogenase verder omgezet in azijnzuur. Ook bij die reactie is NAD+ de oxidator en ook dan ontstaat NADH.

1. Geef van de reactie waarbij ethanal door NAD+ wordt omgezet in azijnzuur de vergelijkingen van de beide halfreacties en leid daaruit de vergelijking van de totale reactie af. Gebruik de notaties NAD+ en NADH.

In een molecuul aldehyddehydrogenase bevinden zich onder andere twee SH groepen, op geringe afstand van elkaar.

Men kan de structuur van een molecuul van het enzym als volgt schematisch weergeven:



Als de SH groepen verdwijnen, verliest het enzym zijn werking. Bij alcoholgebruik zal zich dan ethanal in het lichaam ophopen waardoor de gebruiker zich onwel gaat voelen. Hierop berust de werking van het ontwenningsmiddel disulfiram. Dit middel wordt voorgeschreven aan mensen die met het drinken van alcohol willen stoppen. Disulfiram is een zogenoemd disulfide en kan worden voorgesteld met de formule R−S−S−R; hierin stelt R een organische groep voor. Disulfiden reageren met organische verbindingen waarvan de moleculen een SH groep bezitten. De reactie van disulfiram met bijvoorbeeld CH3−CH2−SH verloopt als volgt:

CH3−CH2−SH + R−S−S−R → R−SH + CH3−CH2−S−S−R ***(reactie 2)***

Het enzym aldehyddehydrogenase reageert op vergelijkbare wijze met disulfiram. Bij die reactie worden uit één molecuul van het enzym en één molecuul disulfiram twee moleculen R−SH gevormd. Deze omzetting komt tot stand door het na elkaar verlopen van twee reacties van de soort, weergegeven in bovenstaande vergelijking.

1. Geef de vergelijkingen van die twee reacties. Maak daarbij gebruik van de schematische voorstelling van het enzym (zie figuur) en van de formule R−S−S−R voor disulfiram.

## Supergeleiding 1989-I(IV)

Sommige stoffen blijken bij zeer lage temperaturen de elektrische stroom zonder weerstand te geleiden. Dit verschijnsel wordt supergeleiding genoemd.

Tot de stoffen die supergeleiding kunnen vertonen, behoren verbindingen die opgebouwd zijn uit ionen van yttrium (Y), barium, koper en zuurstof.

Indeze verbindingen komen de ionen van yttrium, barium en koper in de verhouding 1 : 2 : 3 voor. Daarom noemt men deze verbindingen wel 1-2-3 verbindingen. Verbindingen van deze soort kunnen alle weergegeven worden met de verhoudingsformule YBa2Cu3Ox. Hierin hoeft x geen geheel getal te zijn. De waarde van x is afhankelijk van de bereidingswijze van de 1-2-3 verbinding.

Een 1-2-3 verbinding kan worden bereid door de stoffen yttriumoxide (Y2O3), bariumcarbonaat (BaCO3) en koper(II)oxide (CuO) in de juiste verhouding met elkaar te laten reageren. Hierbij wordt, naast de 1-2-3 verbinding, uitsluitend koolstofdioxide gevormd.

1. Leid met behulp van gegevens uit het bovenstaande de verhoudingsformule af van de 1-2-3 verbinding die men kan bereiden door uitsluitend Y2O3, BaCO3 en CuO met elkaar te laten reageren.

Laat men bij de bereiding van een 1-2-3 verbinding zuurstof toetreden, dan wordt een deel van deze zuurstof in de reactie betrokken. De waarde van x in de formule van de ontstane 1-2-3 verbinding hangt dan af van de hoeveelheid zuurstof die daarbij heeft gereageerd. Men neemt aan dat door de zuurstof een gedeelte van de Cu2+ tijdens de bereiding omgezet wordt in Cu3+.

Een 1-2-3 verbinding waarvan de bereiding plaatsvond onder toetreding van zuurstof,

bleek de formule YBa2Cu3O6,75 te hebben.

1. Bereken in welke molverhouding Cu2+ en Cu3+ in YBa2Cu3O6,75 voorkomen.

De waarde van x in de formule van een 1-2-3 verbinding kan worden gevonden door middel van een jodometrische titratie. Bij deze bepaling laat men de 1-2-3 verbinding eerst reageren met zoutzuur, waarbij een heldere oplossing ontstaat. Deze oplossing bevat geen Cu3+ omdat dit als volgt heeft gereageerd:

4 Cu3+ + 2 H2O → 4 Cu2+ + O2 + 4 H+

Vervolgens wordt opgelost kaliumjodide in overmaat toegevoegd. Daarbij treedt uitsluitend de volgende reactie op:

2 Cu2+ + 4 I− → 2 CuI + I2

Het aantal mmol I2 dat bij deze laatste reactie ontstaat, is voor elke 1-2-3 verbinding YBa2Cu3Ox 1½ maal zo groot als het oorspronkelijk aantal mmol van de 1-2-3 verbinding.

1. Leg uit dat voor elke molverhouding Cu2+ : Cu3+ in YBa2Cu3Ox geldt dat het aantal mmol I2 dat bij de reactie ontstaat, 1½ maal zo groot is als het oorspronkelijk aantal mmol van de 1-2-3 verbinding.

Het ontstane jood wordt getitreerd met een oplossing van natriumthiosulfaat.

Bij een bepaling van de waarde van x in de formule van een 1-2-3 verbinding heeft men 160 mg van deze verbinding eerst met zoutzuur laten reageren. Daarna heeft men een overmaat opgelost kaliumjodide toegevoegd, waarna men het gevormde jood heeft getitreerd met een 0,0332 M natriumthiosulfaatoplossing. Bij deze titratie was 21,8 mL van de natriumthiosulfaatoplossing nodig.

1. Bereken de waarde van x in de onderzochte 1-2-3 verbinding YBa2Cu3Ox.