

Dit examen bestaat uit 23 vragen.
Voor elk vraagnummer is aangegeven hoeveel
punten met een goed antwoord behaald kunnen
worden.
Voor de uitwerking van vraag 11 is een bijlage
toegevoegd.

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,
worden alleen de eerste twee in de
beoordeling meegeteld.

Opgave 1

In menselijke cellen komt onder andere de verbinding glutathion voor. Onderzoek heeft uitgewezen dat glutathion een (niet-cyclisch) peptide is. Een peptide is een verbinding waarvan de moleculen opgebouwd zijn te denken uit aminozuurmoleculen die door afsplitsing van H_2O moleculen aan elkaar gehecht zijn. In zo'n aminozuurmolecuul hoeven de COOH groep en de NH_2 groep die bij de afsplitsing van H_2O moleculen betrokken zijn, niet vast te zitten aan hetzelfde C atoom; de beide groepen kunnen ook aan verschillende C atomen van zo'n aminozuurmolecuul vastzitten.

Afhankelijk van het aantal aminozuur-eenheden dat in een peptidemolecuul aan elkaar gehecht is, spreekt men van een dipeptide, een tripeptide enzovoorts.

Onderzoek heeft uitgewezen dat glutathion een tripeptide is. Bij volledige hydrolyse van glutathion blijken uitsluitend drie aminozuren (cysteïne, glutaminezuur en glycine) te ontstaan.

- 3p 1 ☐ Leg uit of uit het feit dat er bij hydrolyse van glutathion drie aminozuren ontstaan, geconcludeerd kan worden dat glutathion een tripeptide is.

Bij het onderzoek naar de hydrolyseproducten van glutathion heeft men onder andere gebruik gemaakt van de eigenschap van aminozuren dat de moleculen zowel H^+ ionen kunnen opnemen als H^+ ionen kunnen afstaan: er kunnen positieve 'aminozuurionen' en negatieve 'aminozuurionen' ontstaan.

- 4p 2 ☐ Geef de *elektronen*formule van het positieve ion dat door opname van een H^+ ion kan ontstaan uit een glutaminezuurmolecuul (zie voor structuurformule van glutaminezuur Binas tabel 67 C1). Zet de lading van het gevraagde ion bij het juiste atoom in de elektronenformule.

In een oplossing van een aminozuur hebben zich evenwichten ingesteld tussen aminozuurmoleculen (die als geheel ongeladen zijn), positieve 'aminozuurionen' en negatieve 'aminozuurionen'. Met weglating van de H^+ ionen zijn die evenwichten als volgt weer te geven.

evenwicht 1:

(ongeladen) aminozuurmoleculen $\rightleftharpoons$ positieve 'aminozuurionen'
en

evenwicht 2:

(ongeladen) aminozuurmoleculen $\rightleftharpoons$ negatieve 'aminozuurionen'

De ligging van deze evenwichten hangt samen met het iso-elektrisch punt van het betreffende aminozuur. Het iso-elektrisch punt van een aminozuur is de pH van een oplossing van dat aminozuur waarbij de evenwichten 1 en 2 zodanig liggen dat de totale lading van de positieve en negatieve 'aminozuurionen' gelijk aan 0 is. Als de oplossing van het aminozuur een pH heeft die lager is dan het iso-elektrisch punt wordt de concentratie van alle aminozuurdeeltjes samen (moleculen en ionen) vrijwel alleen bepaald door evenwicht 1; bij een pH die hoger is dan het iso-elektrisch punt wordt die concentratie vrijwel alleen bepaald door evenwicht 2.

Bij het onderzoek naar de hydrolyseproducten van glutathion heeft men onder andere gebruik gemaakt van verschillen tussen de iso-elektrische punten van de aminozuren cysteïne, glutaminezuur en glycine. Eén van de proeven uit het onderzoek is hieronder beschreven.

Men heeft een strook papier gedompeld in een bufferoplossing van $\text{pH} = 4,5$. De strook papier werd horizontaal neergelegd en vervolgens aan elk van de twee uiteinden verbonden met een elektrode. De elektroden werden aangesloten op een gelijkspanningsbron. Op de strook papier werd, midden tussen de elektroden, een druppel van het te onderzoeken mengsel van aminozuren aangebracht. Bij deze proef bleken van de drie aminozuren (cysteïne, glutaminezuur en glycine) zich twee aminozuren uitsluitend in de richting van de negatieve elektrode te verplaatsen; het derde aminozuur verplaatste zich uitsluitend in de richting van de positieve elektrode.

Men neemt aan dat van de aminozuurdeeltjes alleen de 'aminozuurionen' zich onder invloed van de gelijkspanning naar de elektroden verplaatsen. Toch blijkt bij zo'n proef dat uiteindelijk de totale hoeveelheid van het aminozuur zich in de richting van een elektrode heeft verplaatst.

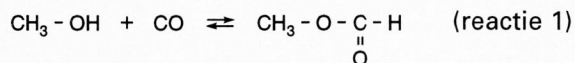
- 3p **3** ☐ Leg aan de hand van een evenwichtsbeschouwing uit hoe dit laatste verklaard moet worden.
- 3p **4** ☐ Leg aan de hand van genoemde evenwichten en aan de hand van gegevens uit Binas tabel 67 C1 uit welk van de drie aminozuren zich bij deze proef in de richting van de positieve elektrode heeft verplaatst.

Om te bepalen in welke volgorde de drie aminozuureenheden (cysteïne, glutaminezuur en glycine) in een molecuul van het tripeptide glutathion zitten, heeft men het glutathion gedeeltelijk gehydrolyseerd. Hierbij werden behalve aminozuren uitsluitend twee soorten dipeptiden gevormd. De moleculen van beide dipeptiden bleken een SH groep te bevatten.

- 2p **5** ☐ Welke conclusie is uit deze gegevens te trekken over de volgorde van de drie aminozuureenheden in een molecuul glutathion?
- 6p **6** ☐ Geef van glutathion de mogelijke structuurformules die uit het bovenstaande zijn af te leiden. Laat daarbij stereo-isomerie buiten beschouwing.

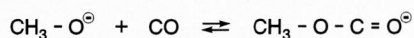
Opgave 2

De ester methylmethanoaat kan bereid worden door middel van een reactie van (vloeibare) methanol met (gasvormig) koolstofmonooxide. Deze reactie is een evenwichtsreactie:



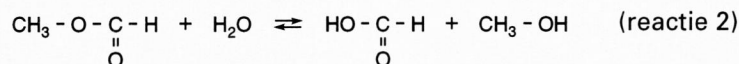
Deze reactie verloopt onder invloed van een katalysator. Deze katalysator is methanolaat (CH_3O^-) dat in de vorm van natriummethanolaat ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$), opgelost in het methanol, wordt toegevoegd.

Men stelt zich voor dat reactie 1 onder invloed van de katalysator in twee stappen (beide evenwichtsreacties) verloopt. De vergelijking van de eerste stap is als volgt:



- 4p 7 ☐ Geef de vergelijking van de tweede stap in structuurformules.

Methylmethanoaat kan door hydrolyse worden omgezet in mierenzuur (methaanzuur) en methanol:



De evenwichtsvoorwaarde van deze evenwichtsreactie is:

$$\frac{[\text{mierenzuur}] \cdot [\text{methanol}]}{[\text{methylmethanoaat}] \cdot [\text{water}]} = K$$

De waarde van de evenwichtsconstante K is 0,14 (298 K).

- 6p 8 ☐ Bereken hoeveel procent van de oorspronkelijke hoeveelheid methylmethanoaat in de evenwichtstoestand bij 298 K gehydrolyseerd is als methylmethanoaat en water in de molverhouding 1,0 : 1,0 worden samengevoegd. Aangenomen mag worden dat de hoeveelheid van het mierenzuur dat per liter in ionen is omgezet zo klein is dat die hoeveelheid verwaarloosbaar is ten opzichte van $[\text{mierenzuur}]$ uit de evenwichtsvoorwaarde.

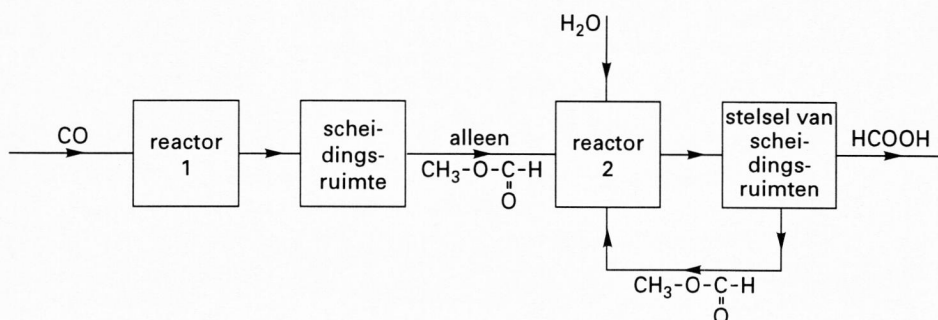
Het ontstane mengsel kan door destillatie worden gescheiden in methanol, (overgebleven) methylmethanoaat en een mengsel van mierenzuur en (overgebleven) water. Om ook het mierenzuur en het water van elkaar te scheiden moet een andere scheidingsmethode dan destillatie toegepast worden.

- 3p 9 ☐ Geef aan hoe het komt dat mierenzuur en water niet door destillatie van elkaar gescheiden kunnen worden. Verwerk in het antwoord één of meer getalgegevens uit Binas.

De reacties 1 en 2 zijn de reacties volgens welke in de industrie mierenzuur bereid wordt. Deze bereiding vindt plaats in een fabriek volgens een continu proces via twee reactoren en een aantal scheidingsruimten (zie blokschema op de volgende bladzijde). In reactor 1 vindt onder invloed van natriummethanolaat, opgelost in methanol, (evenwichts)reactie 1 plaats. In de scheidingsruimte tussen de reactoren 1 en 2 worden alle stoffen die uit reactor 1 komen, onder andere de katalysator, van elkaar gescheiden. In reactor 2 treedt (evenwichts)reactie 2 op. Om de opbrengst aan mierenzuur te verhogen wordt in reactor 2 een overmaat water ingeleid. In het stelsel van scheidingsruimten (zie blokschema) worden alle stoffen die uit reactor 2 komen, van elkaar gescheiden.

Aangenomen mag worden dat in de fabriek geen andere reacties dan de (evenwichts)reacties 1 en 2 plaatsvinden.
Het continue proces ter bereiding van mierenzuur is hieronder schematisch in een (nog niet compleet) blokschema weergegeven.

blokschema



In deze fabriek wordt zo efficiënt mogelijk met alle stoffen omgegaan. Het bovenstaande blokschema is niet compleet: niet alle lijnen die de stofstromen weergeven, staan erin. Hetzelfde incomplete blokschema is ook op de bijlage weergegeven.

- 2p **10** ☐ Leg uit of, voor het continue proces, bij reactor 1 behalve een toevoerlijn 'van buiten' voor koolstofmonoxide ook een toevoerlijn 'van buiten' voor methanol aangegeven moet worden.
- 6p **11** ☐ Maak het blokschema op de bijlage compleet door het plaatsen van lijnen met pijlen. Zet bij de nieuwe lijnen de bijbehorende chemische formules.

Opgave 3

Zeewater bevat vele soorten opgeloste deeltjes. In Binas tabel 79 is de gemiddelde samenstelling van onvervuild zeewater vermeld. Eén van de bestanddelen van zeewater is HCO_3^- .

Zeewater is van nature een beetje basisch.

- 4p **12** ☐ Leg uit of HCO_3^- (mede) de oorzaak kan zijn van het feit dat zeewater basisch is. Noem in de uitleg getalgegevens uit Binas tabel 49.

Zeewater is aanhoudend in contact met de lucht. Een deel van het koolstofdioxide uit de lucht wordt in het enigszins basische zeewater omgezet in HCO_3^- .

Koolstofdioxide wordt beschouwd als één van de gasen die het zogenaamde broeikas effect kunnen veroorzaken. In de afgelopen jaren is de concentratie van koolstofdioxide in de lucht toegenomen. Deze toename wordt onder andere veroorzaakt door het koolstofdioxide in de afvalgassen van energiecentrales. Om het broeikas effect tegen te gaan heeft men voorgesteld de afvalgassen van energiecentrales via pijpleidingen diep in de zeeën te pompen. Het koolstofdioxide uit die afvalgassen zou dan in het zeewater vrijwel volledig worden omgezet in HCO_3^- .

Men schat de totale hoeveelheid koolstofdioxide in de afvalgassen die de komende eeuw uit alle energiecentrales in de wereld vrijkomen, op $1,4 \cdot 10^{18}$ g. Het volume van al het water in de zeeën is $1,3 \cdot 10^9 \text{ km}^3$.

- 5p **13** ☐ Bereken met hoeveel procent de concentratie van HCO_3^- in zeewater in de komende eeuw zou stijgen als alle koolstofdioxide uit de afvalgassen van energiecentrales gelijkmatig verdeeld over al het zeewater volledig zou worden omgezet in HCO_3^- . Gebruik bij de berekening onder andere Binas tabel 79.

Opgave 4

De voedingswaarde (verbrandingswarmte) van bier wordt hoofdzakelijk bepaald door de alcohol (ethanol) die erin zit. Bij volledige verbranding van de opgeloste, brandbare stoffen in 100 gram bier komt gemiddeld 171 kJ vrij ($T = 298\text{ K}$, $p = p_o$); het koolstofdioxide ontstaat hierbij als $\text{CO}_2(\text{aq})$ en het water als $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Bier bevat gemiddeld 5,1 massaprocent ethanol.

- 3p **14** ☐ Bereken hoeveel procent van de verbrandingswarmte van bier gemiddeld door de aanwezige ethanol wordt veroorzaakt. Maak hierbij onder andere gebruik van het gegeven dat bij de volledige verbranding van een mol ethanol onder vorming van $\text{CO}_2(\text{aq})$ en $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 1369 kJ vrijkomt ($T = 298\text{ K}$, $p = p_o$).

Als bier aan licht wordt blootgesteld, gaat de kwaliteit van het bier achteruit. De energie van licht kan bindingen in moleculen verbreken. Zo kunnen bij het verbreken van deze bindingen onder invloed van licht onder andere $\text{HO}\cdot$ radicalen worden gevormd. Men veronderstelt dat deze $\text{HO}\cdot$ radicalen niet uit ethanolmoleculen worden gevormd, maar uit moleculen waterstofperoxide (H_2O_2), dat in een lage concentratie in bier voorkomt. Uit getalgegevens uit Binas kan afgeleid worden dat het waarschijnlijker is dat de $\text{HO}\cdot$ radicalen zijn ontstaan door splitsing van waterstofperoxidemoleculen dan door splitsing van ethanolmoleculen.

- 3p **15** ☐ Noem die getalgegevens en leg aan de hand daarvan uit dat het waarschijnlijker is dat de $\text{HO}\cdot$ radicalen zijn ontstaan door splitsing van waterstofperoxidemoleculen dan door splitsing van ethanolmoleculen.

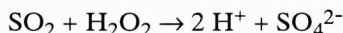
De $\text{HO}\cdot$ radicalen die in bier zijn ontstaan, reageren met de in bier voorkomende organische moleculen. Hierdoor ontstaan verbindingen die de smaak en de geur van het bier ongunstig beïnvloeden. Eén van die ongewenste verbindingen die kunnen ontstaan, is *trans*-2-nonenal (een verbinding met negen C atomen per molecuul). Deze verbinding is verantwoordelijk voor de 'kartonsmaak' die bier kan krijgen. In bier wordt geen *cis*-2-nonenal gevormd.

- 6p **16** ☐ Geef de structuurformules van *trans*-2-nonenal en *cis*-2-nonenal zodanig weer dat daaruit duidelijk blijkt in welk opzicht de posities van atomen en/of atoomgroepen in de molecuulstructuren van deze twee verbindingen van elkaar verschillen. Vermeld bij de structuurformules de aanduidingen *trans* en *cis*.

Aan sommige soorten bier voegt men kleine hoeveelheden zwaveldioxide toe. Eén van de redenen daarvoor is dat het de vorming van $\text{HO}\cdot$ radicalen tegengaat. Het toegevoegde zwaveldioxide wordt in het bier grotendeels gebonden aan organische verbindingen. Doordat toevoeging van (te veel) zwaveldioxide de smaak van bier nadelig beïnvloedt, mag het percentage (gebonden) zwaveldioxide in bier niet te hoog zijn.

Men kan het gehalte aan (gebonden) zwaveldioxide in bier als volgt bepalen. Men meet een hoeveelheid bier af. Men leidt enige tijd stikstof door het bier om het koolstofdioxide eruit te verdrijven. Aangenomen mag worden dat daarbij geen zwaveldioxide ontwijkt.

Men zuurt het bier daarna aan om het zwaveldioxide vrij te maken uit de organische verbindingen waaraan het gebonden was. Vervolgens kookt men het bier om al het opgeloste zwaveldioxide als gas uit het bier te verwijderen. Men leidt het vrijgekomen zwaveldioxide door een overmaat van een oplossing van waterstofperoxide. In deze oplossing wordt al het zwaveldioxide door het waterstofperoxide omgezet:



Men voegt aan het ontstane mengsel enkele druppels broomthymolblauw-oplossing toe en bepaalt de hoeveelheid H^+ die bij de genoemde reactie is ontstaan.

Bij zo'n bepaling ging men uit van 50,0 ml bier. Voor het bereiken van het eindpunt van de titratie bleek 1,25 ml 0,0100 M natronloog nodig te zijn.

- 3p **17** ☐ Bereken van het onderzochte bier het gehalte aan zwaveldioxide in mmol per liter.

In de getitreerde oplossing zit ook nog het H_2O_2 dat na de reactie met SO_2 was overgebleven. H_2O_2 is een zeer zwak zuur; een zeer klein deel van de H_2O_2 moleculen is in water gesplitst in H^+ ionen en HO_2^- ionen. H_2O_2 is zo'n zwak zuur dat het bij de genoemde titratie (vrijwel) niet met de natronloog reageert. Men kan berekenen dat bij het eindpunt van de titratie met natronloog (in de buurt van $\text{pH} = 7$) vrijwel geen waterstofperoxide met OH^- in HO_2^- is omgezet.

- 4p **18** ☐ Laat met een berekening zien dat in een oplossing met $\text{pH} = 7,00$ (298 K) vrijwel geen waterstofperoxide in HO_2^- is omgezet.

Bij de bovenbeschreven bepaling laat men de te bepalen hoeveelheid zwaveldioxidegas in een oplossing reageren en past vervolgens een zuur-base-titratie toe.

Men had de hoeveelheid gevormd zwaveldioxidegas ook nauwkeurig kunnen bepalen door het gas in een oplossing te laten reageren en vervolgens een andere bepalingmethode dan een zuur-base-titratie toe te passen.

- 4p **19** ☐ Beschrijf globaal de werkwijze van zo'n andere bepaling. Geef in de beschrijving onder meer de naam (namen) van de gebruikte stof(fen) of oplossing(en).

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

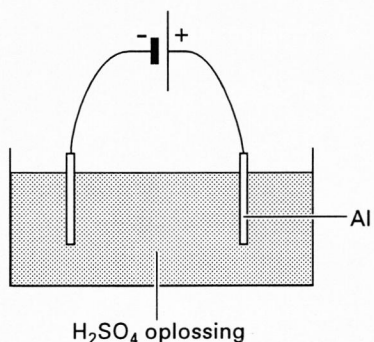
Opgave 5

Het metaal aluminium is weinig gevoelig voor corrosie. Dit komt doordat het aluminium bedekt is met een laagje aluminiumoxide (Al_2O_3). Dit laagje aluminiumoxide beschermt het onderliggende aluminiummetaal ook enigszins tegen de inwerking van een zure oplossing. De H^+ ionen (H_3O^+ ionen) uit de zure oplossing moeten eerst met het Al_2O_3 reageren voordat de zure oplossing het aluminiummetaal kan aantasten.

- 4p 20 ☐ Geef de vergelijking van de reactie tussen Al_2O_3 en H^+ .

Om aluminiummetaal nog beter tegen corrosie te beschermen wordt het laagje aluminiumoxide dikker gemaakt. Men past daartoe elektrolyse toe. Hierbij wordt het aluminiummetaal als positieve elektrode aangesloten op een gelijkspanningsbron. De negatieve elektrode bestaat uit een metaal dat tijdens de elektrolyse niet wordt aangetast. Als elektrolytoplossing gebruikt men een zwavelzuuroplossing.

opstelling



Aan de positieve elektrode treedt de volgende halfreactie op:



Aan de negatieve elektrode vindt een halfreactie plaats waarbij uitsluitend H^+ ionen reageren.

Behalve deze beide halfreacties treedt bij de elektrolyse ook de eerder genoemde reactie tussen Al_2O_3 en H^+ op. Men zorgt ervoor dat de snelheid waarmee Al_2O_3 door elektrolyse aan de positieve elektrode wordt gevormd groter is dan de snelheid waarmee Al_2O_3 reageert met H^+ . Voor deze reactiesnelheden is onder andere $[\text{H}^+]$ in de oplossing van belang.

Het optreden van de reactie tussen Al_2O_3 en H^+ heeft een verlagend effect op de totale hoeveelheid H^+ in de oplossing.

- 4p 21 ☐ Leg uit of de totale hoeveelheid H^+ ook wordt beïnvloed door het optreden van de beide halfreacties aan de elektroden.

In een fabriek wordt bij deze elektrolyse per seconde per m^2 aluminiummetaal een hoeveelheid elektronen getransporteerd met een totale lading van 240 coulomb. Na één uur elektrolyse is op het aluminiummetaal een laagje aluminiumoxide met een dikte van 20 micrometer aanwezig. De dichtheid van het aluminiumoxide is $4,0 \cdot 10^3 \text{ kg per m}^3$.

- 4p 22 ☐ Laat met een berekening zien dat na de elektrolyse van één uur $1,5 \text{ mol Al}_2\text{O}_3$ per m^2 aluminiummetaal aanwezig zou zijn geweest als de reactie van Al_2O_3 met H^+ niet zou zijn opgetreden.

Maak bij de berekening onder andere gebruik van Binas tabel 7. Verwaarloos bij de berekening de hoeveelheid Al_2O_3 die vóór de elektrolyse reeds aanwezig was op het aluminiummetaal.

- 4p 23 ☐ Bereken de gemiddelde snelheid waarmee Al_2O_3 en H^+ tijdens deze elektrolyse met elkaar reageren. Druk deze snelheid uit in $\text{mol Al}_2\text{O}_3$ per uur per m^2 .

Einde