

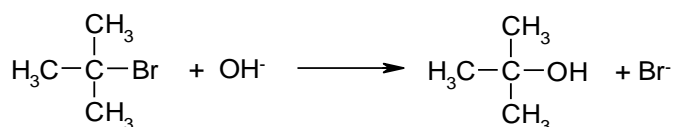
# OEFENOPGAVEN H1-12-14-blokschema's

## Reactiemechanismen (1)

- 1 Leg uit waarom een nucleofiele substitutiereactie aan monochlooreethaan waarschijnlijk niet via een  $S_N1$ -mechanisme, maar via een  $S_N2$ -mechanisme verloopt.
- 2 Leg uit waarom de  $[OH^-]$  (binnen zekere grenzen) onbelangrijk is voor de snelheid tijdens de substitutie met 2-broom-2-methylpropanaan.
- 3 Verklaar waarom 2-chloorpropanaan langzamer reageert in een  $S_N2$ -reactie dan 1-chloorpropanaan.
- 4 Leg uit waarom 2-chloorpropanaan in een  $S_N1$ -reactie trager reageert dan 2-chloor-2-methylpropanaan.
- 5 Leg uit hoe een  $S_N1$ -substitutie aan 2-chloorpropanaan kan worden bevorderd ten opzichte van een  $S_N2$ -substitutie.

## Reactiemechanismen (2)

Bij de reactie van 2-broom-2-methylpropanaan met  $OH^-$  ontstaat 2-methylpropanaan-2-ol en  $Br^-$ . De reactievergelijking luidt als volgt:



De snelheid van deze reactie is in een serie experimenten onderzocht, waarbij de concentraties van  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  of  $OH^-$  steeds zijn gevarieerd. De reactiesnelheden zijn bepaald door aan het begin van elk experiment de afname van de concentratie van  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  per seconde te meten. De resultaten zijn in onderstaande tabel weergegeven.

<i>experiment nr</i>	$[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$[OH^-]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	<i>snelheid s</i> ( $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
1	0,10	0,10	0,12
2	0,20	0,10	0,24
3	0,30	0,10	0,36
4	0,10	0,20	0,24
5	0,10	0,40	0,48

- 1 Leg aan de hand van deze meetresultaten uit hoe groot de orde van deze reactie is.
- 2 Schrijf de snelheidsvergelijking voor deze reactie op en bereken met behulp daarvan de grootte van de reactiesnelheidsconstante  $k$ .

## Reactiemechanismen (3)

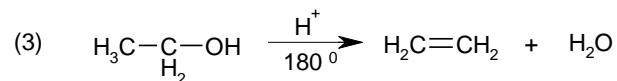
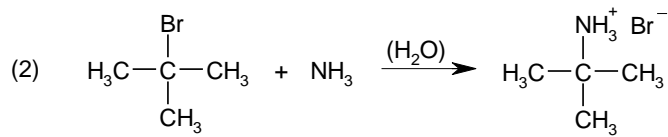
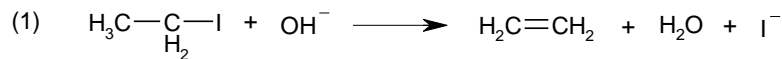
De verbinding 1-chloorbutaan wordt met loog verwarmd.

- 1 Volgens welk(e) mechanisme(n) zal (zullen) die reactie(s) verlopen?
- 2 Welke verbindingen zullen er ontstaan?

## Reactiemechanismen (4)

---

1 Volgens welke reactietypen verlopen de volgende reacties:

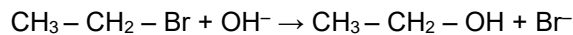


2 Geef de mechanismen van bovenstaande reacties.

## Reactiemechanismen (5)

---

Beschouw de volgende reactie:



- 1 Wat zal er met de reactiesnelheid gebeuren als:
  - de broomethaanconcentratie wordt verdubbeld;
  - de OH<sup>-</sup>-ionenconcentratie wordt verdubbeld.
- 2 Leg uit wat zal er gebeuren als de temperatuur wordt verhoogd.

## Reactiemechanismen (6)

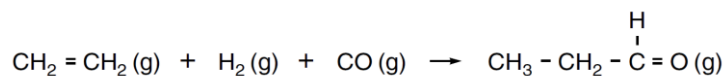
---

De omzetting van 2-chloorbutaan tot butaan-2-ol met een waterige loogoplossing blijkt in dit milieu zowel via een S<sub>N</sub>1- als een S<sub>N</sub>2-mechanisme te verlopen. Eventuele eliminatiereacties worden buiten beschouwing gelaten.

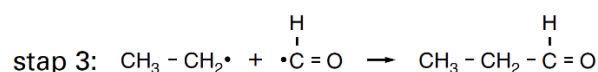
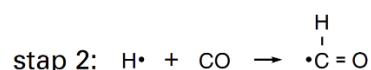
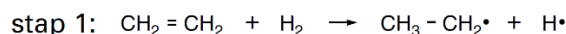
- 1 Schrijf de beide reactiemechanismen voor deze reactie op.
- 2 Leg uit met wat voor soort experiment je dit zou kunnen aantonen. Geef ook duidelijk je waarnemingen weer.
- 3 Verklaar het ontbreken van een duidelijke voorkeur voor een van beide reactietypen. Bij verhoging van de pH blijkt het S<sub>N</sub>2-aandeel toe te nemen en in sterk alkalisch milieu wordt dit vrijwel de enige reactieweg.
- 4 Geef hiervoor een verklaring.

## Alkanalen

Propanal kan op verschillende manieren worden bereid. Bij één van die manieren gaat men uit van etheen, waterstof en koolstofmonoxide die in een reactor samengebracht worden:



Onder de reactiesnelheid bij deze omzetting verstaat men het aantal mol propanal dat per seconde per  $\text{dm}^3$  reactorruimte wordt gevormd. Deze reactiesnelheid hangt af van de concentraties van etheen en waterstof in de reactorruimte, maar niet van de concentratie van koolstofmonoxide in de reactorruimte. Mede op grond hiervan veronderstelt men dat de bovengenoemde reactie via de volgende drie achtereenvolgende stappen verloopt:



Eén van deze drie stappen is voor de vorming van propanal de snelheidsbepalende stap.

- 1 Leg aan de hand van een gegeven over de reactiesnelheid uit of stap 2 de snelheidsbepalende stap voor deze vorming van propanal kan zijn.

Behalve propanal wordt in het reactiemengsel nog een ander alkanal aangetroffen. In deze opgave wordt dit andere alkanal verder aangegeven als X. Het ontstaan van X kan worden verklaard met behulp van het bovenbeschreven reactiemechanisme.

- 2 Geef de structuurformule van X.

Als men butanal wil bereiden, gaat men uit van een mengsel van propene, waterstof en koolstofmonoxide. Men veronderstelt dat deze omzetting volgens eenzelfde reactiemechanisme verloopt als het geval is bij de bereiding van propanal. Bij de bereiding van butanal ontstaat, behalve butanal en het eerder genoemde alkanal X, nog een alkanal Y.

Dit alkanal Y kan niet ontstaan bij de bovengenoemde bereiding van propanal.

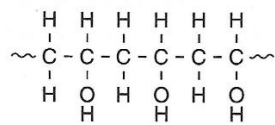
- 3 Geef de structuurformule van het alkanal Y.
- 4 Leg aan de hand van het reactiemechanisme uit hoe het ontstaan van Y in het reactiemengsel moet worden verklaard.

In het reactiemengsel dat ontstaat bij de bereiding van butanal wordt ook een kleine hoeveelheid polypropene aangetroffen. Men veronderstelt dat de vorming van een polypropene molecuul in het reactiemengsel begint met een initiatiereactie. Zo'n initiatiereactie wordt gevolgd door een aantal opeenvolgende propagatiereacties. Deze initiatiereactie treedt op na het verlopen van de eerste stap van het reactiemechanisme voor de omzetting van propene met waterstof en koolstofmonoxide tot butanal. De eerste stap van het reactiemechanisme voor deze bereiding van butanal is vergelijkbaar met stap 1 uit het hierboven weergegeven reactiemechanisme voor de bereiding van propanal.

- 5 Geef een gedeelte uit het midden van een molecuul polypropene in structuurformule weer. Dit gedeelte dient te zijn opgebouwd uit drie monomeereenheden.
- 6 Geef van de reactie die in het reactiemengsel leidt tot de vorming van een polypropene molecuul een mogelijke initiatiereactie en de eerste propagatiereactie in vergelijkingen met structuurformules weer.

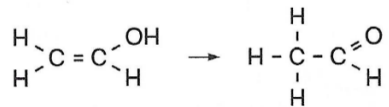
## Licht gevoelige lak

Polyvinylalcohol kan als volgt in een structuurformule worden weergegeven:



polyvinylalcohol

Polyvinylalcohol is op te vatten als het polymeer van vinylalcohol. Polyvinylalcohol kan niet uit vinylalcohol worden gemaakt omdat vinylalcohol niet stabiel is. Deze verbinding wordt namelijk omgezet tot ethanal volgens de reactievergelijking:

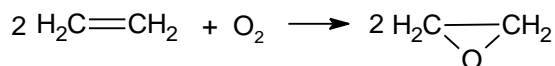


Voor deze reactie geldt dat de reactiewarmte (bij 298 Ken  $p = p_0$ ) in de gasfase  $-1,0 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$  bedraagt.

- 1 Bereken de vormingswarmte in  $\text{J mol}^{-1}$  (bij 298 Ken  $p = p_0$ ) van vinylalcohol. Maak hierbij gebruik van Binas-tabel 57.
- 2 Teken een mogelijk energiediagram dat bij deze reactie hoort en vermeld bij de energieniveaus de bijbehorende stoffen evenals de energiever verschillen tussen de niveaus.

## Productie van epoxyethaan uit etheen

Als etheen in aanwezigheid van een geschikte katalysator reageert met zuurstof ontstaat epoxyethaan:

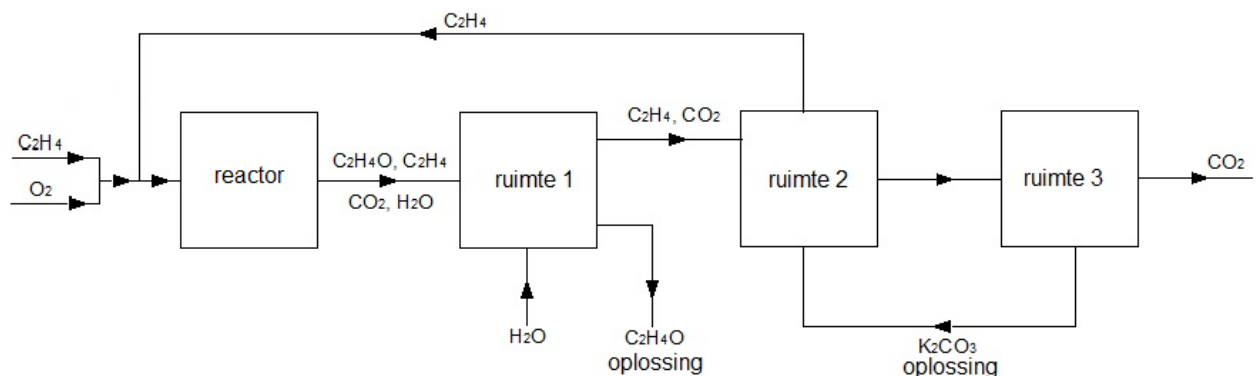


Op deze reactie is de industriële bereidingswijze van epoxyethaan, volgens een continu proces, gebaseerd.

Als nevenreactie wordt etheen met zuurstof omgezet in koolstofdioxide en water.

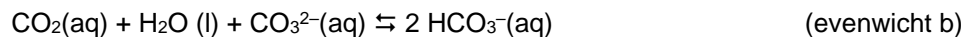
De reacties tussen etheen en zuurstof vinden plaats in een reactor. Vervolgens vinden scheidingsprocessen plaats.

In onderstaand blokschema wordt een en ander weergegeven.



Het mengsel dat uit de reactor komt wordt in ruimte 1 in contact gebracht met (vloeibaar) water. Het epoxyethaan lost hier in op; het koolstofdioxide en het niet-omgezet etheen lossen vrijwel niet op in het water.

- 1 Leg uitgaande van de molecuulbouw van epoxyethaan en koolstofdioxide uit waarom verwacht mag worden dat epoxyethaan beter oplosbaar is in water dan koolstofdioxide. In ruimte 2 worden het koolstofdioxide en het niet-omgezette etheen van elkaar gescheiden; dit etheen wordt vervolgens voor hergebruik teruggeleid. De scheiding in ruimte 2 vindt plaats door het gasmengsel in contact te brengen met een oplossing van kaliumcarbonaat. In ruimte 2 stellen zich de volgende even wichten in:

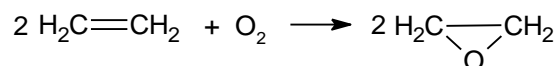


De omstandigheden in ruimte 2 zijn zodanig dat in het mengsel dat van ruimte 2 naar ruimte 3 gaat zowel evenwicht a als evenwicht b vrijwel naar rechts aflopend is: het koolstofdioxide wordt in ruimte 2 dus nagenoeg volledig omgezet. Vrijwel al het koolstofdioxide dat in ruimte 2 was ingeleid, ontstaat in ruimte 3 weer als gas.

In ruimte 3 heerst dezelfde temperatuur als in ruimte 2. De druk in ruimte 3 verschilt echter van de druk die in ruimte 2 heerst.

- 2 Leg aan de hand van een evenwichtsbeschouwing uit of de druk in ruimte 3 hoger dan wel lager moet zijn dan de druk in ruimte 2. Verwerk in de uitleg ook de redenen waarom de ligging van evenwicht a en de ligging van evenwicht b in ruimte 3 veranderen.

Zowel de vorming van epoxyethaan als de volledige verbranding van etheen zijn exotherme reacties. De reactiewarmte (bij 298 K en  $p = p_0$ ) voor de reactie



is  $-1,05 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$  etheen; die voor de volledige verbranding van etheen (met  $\text{O}_2$ ) is  $-14,11 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$  etheen. In een fabriek waar epoxyethaan volgens boven beschreven proces wordt gemaakt, heeft men gevonden dat de reactiewarmte per mol omgezet etheen  $-5,00 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$  (omgerekend naar 298 K en  $p = p_0$ ) bedraagt.

- 3 Bereken uit deze gegevens welk percentage van het etheen dat heeft gereageerd, is omgezet in epoxyethaan. Ga er daarbij vanuit dat de twee genoemde reacties de enige zijn die plaatsvinden.

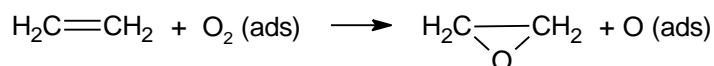
De katalysator die in de reactor gebruikt wordt, is zilver. De vorming van epoxyethaan in de reactor vindt uitsluitend onder invloed van deze katalysator plaats. Het blijkt echter niet mogelijk de nevenreactie, waarbij etheen met zuurstof wordt omgezet in koolstofdioxide en water, te voorkomen. Een verklaring daarvoor biedt het onderstaande mechanisme.

Stap 1

Zuurstof wordt aan (het oppervlak van) het (vaste) zilver geadsorbeerd.

Stap 2

De geadsorbeerde zuurstof,  $\text{O}_2(\text{ads})$ , reageert met het etheen onder vorming van epoxyethaan en aan zilver geadsorbeerde, atomaire zuurstof:



Stap 3

De aan zilver geadsorbeerde, atomaire zuurstof reageert snel en volledig met etheen onder vorming van  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

- 4 Leid af welk deel van de hoeveelheid etheen die per tijdseenheid in de reactor reageert, volgens dit mechanisme maximaal in epoxyethaan kan worden omgezet.

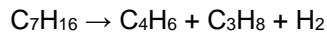
## Styreen -butadien-rubber

Voor het maken van autobanden is jaarlijks een enorme hoeveelheid rubber nodig. die op grote schaal synthetische rubber wordt gemaakt.

Hierbij is 1,3-butadien ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) een belangrijke grondstof. 1,3-butadien ontstaat bij het stoomkraken van mengsels van verzadigde koolwaterstoffen. Uit het hierin aanwezige heptaan worden 1,3-butadien, propaan en nog één andere stof gevormd.

- 1 Ga met een berekening na of deze reactie exotherm of endotherm is.

De vormingswarmte van heptaan bedraagt  $-1,88 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ .



De meest gebruikte rubbersoort voor autobanden is het zogeheten styreen-butadien-rubber (SBR), een zogenoemd copolymeer van buta-1,3-dien en styreen (fenyletheen). Buta-1,3-dien kan op twee manieren polymeriseren met styreen:

- 1,4-additie. In het polymerisatieproces worden de koolstofatomen nummer 1 en 4 van 1,3-butadien elk verbonden met een andere monomeereenheid. De hierbij in elke gepolymeriseerde monomeereenheid 1,3-butadien gevormde dubbele binding tussen koolstofatomen nummer 2 en 3 kan zowel de *cis*- als de *trans*-configuratie aannemen;
- 1,2-additie. De reactie verloopt via koolstofatomen nummer 1 en 2 van buta-1,3-dien.

- 2 Geef een fragment uit het midden van een SBR-polymeer weer met behulp van structuurformules. Dit fragment moet bestaan uit twee styreeneenheden, één butadien-eenheid met de *trans*-structuur die is ontstaan na 1,4-additie en één butadien-eenheid die is ontstaan na 1,2-additie.

- 3 Leg uit hoe rubber van een autoband er op deeltjesniveau uitziet en leg uit:

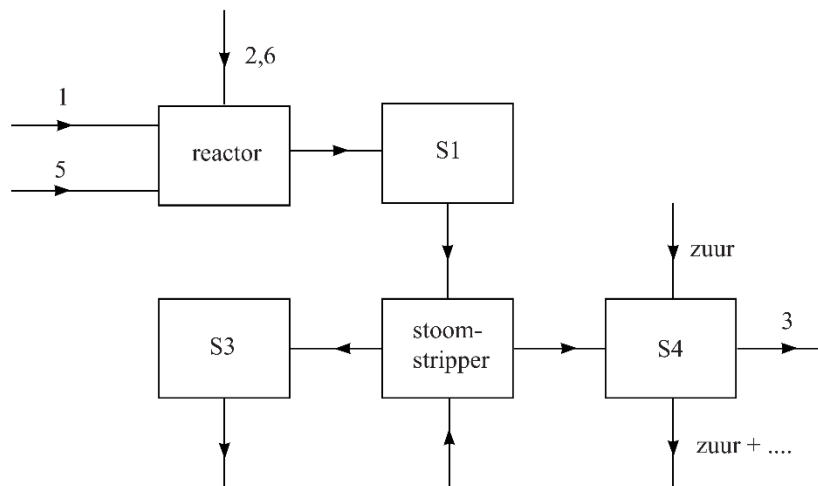
- waarom dit rubber niet kan worden gebruikt voor de productie van nieuwe banden;
- waarom dit rubber elastisch is.

De productie van SBR is hieronder vereenvoudigd beschreven. Styreen, 1,3-butadien, water, een emulgator en hulpstoffen worden in een reactor gemengd. Als 60% van de monomeren is omgezet, wordt de reactor geleegd in ruimte S1.

In S1 wordt 1,3-butadien afgescheiden uit het mengsel dat uit de reactor komt. Het resterende mengsel wordt naar een zogenoemde stoomstripper geleid. Hier wordt stoom door het mengsel geleid. De stoom neemt het resterende styreen mee. Het mengsel van stoom en styreen wordt daarna in ruimte S3 gecondenseerd en gescheiden.

Aan het overblijvende mengsel van onder andere water en SBR wordt in ruimte S4 een zuur toegevoegd. Het SBR klontert daardoor samen en kan worden afgescheiden.

In het figuur hieronder is een onvolledig blokschema afgebeeld voor de productie van SBR. Bij deze productie wordt zo efficiënt mogelijk omgegaan met grondstoffen.



- 4 Maak het blokschema af. Gebruik lijnen met pijlen voor de ontbrekende stofstromen.

Geef de stofstromen in het schema aan met cijfers:

- |                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| 1 1,3-butadien             | 4 stoom           |
| 2 emulgator en hulpstoffen | 5 styreen         |
| 3 SBR                      | 6 vloeibaar water |

Hergebruik van stoffen afkomstig uit S4 en hergebruik van water hoeft niet te worden aangegeven.

Voor de productie van een autoband wordt vloeibaar SBR gemengd met zwavel en enkele andere hulpstoffen. De band wordt opgebouwd uit een aantal lagen van dit mengsel, waartussen versterkende staaldraden aanwezig zijn. Aan het eind van het proces laat men de gehele band enige tijd in een mal uitharden bij 290 °C. Tijdens het uitharden worden de SBR ketens op een beperkt aantal plaatsen onderling verbonden door zwavelatomen. Het resultaat is een stevige, elastische rubber band.

Rubber afkomstig van oude autobanden kan niet worden gebruikt voor de productie van nieuwe banden.

- 5 Leg uit hoe rubber van een autoband er op deeltjesniveau uitziet en leg uit:

- waarom dit rubber niet kan worden gebruikt voor de productie van nieuwe banden;
- waarom dit rubber elastisch is.

Een manier om autobanden nuttig te gebruiken is door ze in korrelvorm in cementovens te verbranden. Bij de verbranding ontstaan H<sub>2</sub>O en CO<sub>2</sub> en twee andere oxides. Deze twee andere oxides worden in het cement opgenomen. De beide oxides vormen een nuttige grondstof voor het cement. In vergelijking met gewone verbranding, kan zo milieuoverlast door één van deze oxides worden voorkomen.

Een manier om autobanden nuttig te gebruiken is door ze in korrelvorm in cementovens te verbranden. Bij de verbranding ontstaan H<sub>2</sub>O en CO<sub>2</sub> en twee andere oxides. Deze twee andere oxides worden in het cement opgenomen. De beide oxides vormen een nuttige grondstof voor het cement. In vergelijking met gewone verbranding, kan zo milieuoverlast door één van deze oxides worden voorkomen.

- 6 Geef de formules van de twee oxides die ontstaan naast H<sub>2</sub>O en CO<sub>2</sub> bij de volledige verbranding van een autoband. Geef aan welk milieuvoordeel wordt bereikt doordat één van de oxides in het cement wordt opgenomen. Gebruik Binas-tabel 97A.

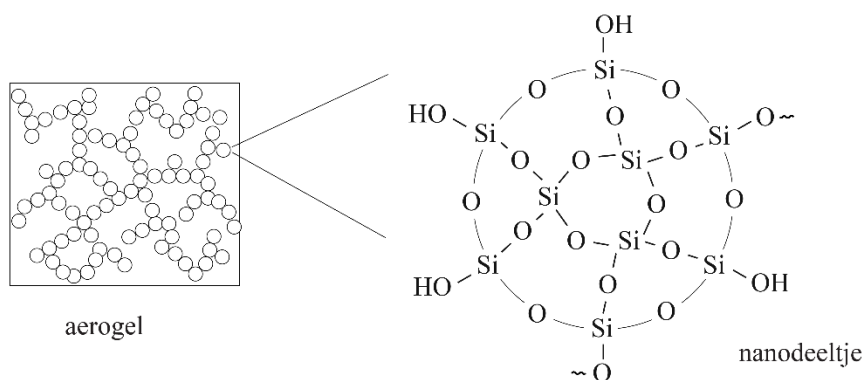
## Water zuiveren met aerogel

Aerogels zijn materialen met een extreem lage dichtheid. Aerogels hebben een zeer groot inwendig oppervlak, wat ze zeer geschikt maakt als adsorptiemateriaal bij de zuivering van water. De eerste aerogel werd gemaakt op basis van  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Deze stof werd gemaakt door natriumsilicaat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) aan zoutzuur toe te voegen.

Hierbij reageren de silicaationen met  $\text{H}_3\text{O}^+$  tot de moleculaire stof  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en water.

- 2p 1 Geef de vergelijking van de vorming van  $\text{Si}(\text{OH})_4$  uit silicaationen.

De vorming van een aerogel uit  $\text{Si}(\text{OH})_4$  vindt plaats in een organisch oplosmiddel. In het begin van het proces reageren moleculen  $\text{Si}(\text{OH})_4$  met elkaar, waarbij  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  bindingen worden gevormd onder afsplitsing van water. Hierbij worden in het begin alleen nanodeeltjes gevormd. Vervolgens reageren nanodeeltjes met elkaar via enkele OH groepen aan het oppervlak van de nanodeeltjes. Hierdoor ontstaat een netwerk van aan elkaar verbonden bolletjes. Door verdamping van het oplosmiddel wordt de aerogel verkregen. In het netwerk zijn moleculen uit lucht aanwezig. Hieronder is een schematische weergave van een aerogel en een nanodeeltje gegeven.



Door andere beginstoffen te kiezen, kan men de grootte van de nanodeeltjes beïnvloeden. Als beginstoffen worden dan  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  gebruikt. Een belangrijke voorwaarde voor de keuze van de groep R is dat deze niet met andere groepen R of met OH groepen kan reageren. Alleen dan zullen deze groepen aan het oppervlak van de nanodeeltjes terecht komen. Als voor de molverhouding  $\text{RSi}(\text{OH})_3 : \text{Si}(\text{OH})_4$  een grotere waarde wordt gekozen, worden kleinere nanodeeltjes gevormd.

- 2p 2 Geef een verklaring voor de waarneming dat kleinere nanodeeltjes worden gevormd wanneer de molverhouding  $\text{RSi}(\text{OH})_3 : \text{Si}(\text{OH})_4$  groter wordt.

De verhoudingsformule voor een dergelijke aerogel kan worden weergegeven als  $\text{R}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ . De waarden van x, y en z in deze verhoudingsformule hangen af van de molverhouding waarin  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  worden gemengd.

- 3p 3 Leid af wat de waarden voor x, y en z zijn wanneer  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  in de molverhouding 1 : 2 reageren. Ga ervan uit dat alle H atomen worden opgenomen in watermoleculen.

Wanneer voor de groep R propylamine  $\sim\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$  wordt genomen, is de aerogel geschikt om metaalionen te binden. Bij aerogels met propylaminegroepen aan het oppervlak hangt de hoeveelheid metaalionen die gebonden wordt, sterk af van de zuurgraad.

- 2p 4 Leg uit op microniveau (deeltjesniveau) waarom aerogels met propylaminegroepen aan het oppervlak, geschikt zijn om metaalionen te binden.

- 3p 5 Leg uit of te verwachten is dat bij een lage pH-waarde van de oplossing de metaalionen beter, even goed of slechter gebonden zullen worden dan bij een neutrale pH.

De mercaptopropylgroep ( $\sim\text{C}_3\text{H}_6\text{-SH}$ ) is ook geschikt om metaalionen te binden. In een experiment is gemeten hoeveel procent van de aanwezige metaalionen uit een oplossing werd gebonden aan deze aerogel.



Bij dit experiment werden oplossingen gebruikt die  $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$  of  $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$  bevatten. Uit de resultaten van dit experiment bleek dat voor het volledig uit de oplossing verwijderen van deze ionen per mL oplossing ongeveer drie keer zoveel aerogel nodig is voor het verwijderen van de  $\text{Cu}^{2+}$  ionen als voor de  $\text{Hg}^{2+}$  ionen.

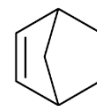
- 2p **6** Leg uit waarom per mL oplossing ongeveer drie keer zoveel aerogel nodig is voor het verwijderen van  $\text{Cu}^{2+}$  als voor  $\text{Hg}^{2+}$ . Neem aan dat  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Hg}^{2+}$  op eenzelfde manier aan de mercaptopropylgroepen binden.

Voor het verwijderen van de kwikionen uit 1,0 mL oplossing was in het experiment 0,60 mg aerogel nodig. De verhoudingsformule van de gebruikte aerogel is  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})\text{Si}_4\text{O}_7$ . Eén kwik(II)ion bindt aan twee mercaptopropylgroepen.

- 4p **7** Bereken hoeveel procent van het maximale aantal bindingsplekken in deze aerogel bezet is, wanneer de kwik(II)ionen uit 1,0 mL van een oplossing van  $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$  zijn verwijderd. Neem aan dat 100% van de kwik(II)ionen is verwijderd.

# Nanomotors

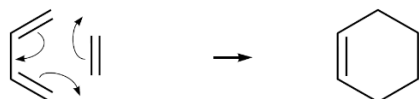
Nanomotors zijn apparaatjes van enkele nanometers lang die in staat zijn zichzelf voort te bewegen. Een groep wetenschappers heeft een nanomotor gemaakt die kan voortbewegen als gevolg van de polymerisatie van norborneen. Norborneen wordt gemaakt uit een alkaadien en etheen.



norborneen

In figuur 1 is met schematische structuurformules weergegeven hoe 1,3-butadieen met etheen reageert. Met pijltjes is aangegeven hoe elektronenparen zich verplaatsen tijdens de reactie. De stof waaruit norborneen gevormd wordt, reageert op vergelijkbare wijze met etheen.

**figuur 1**



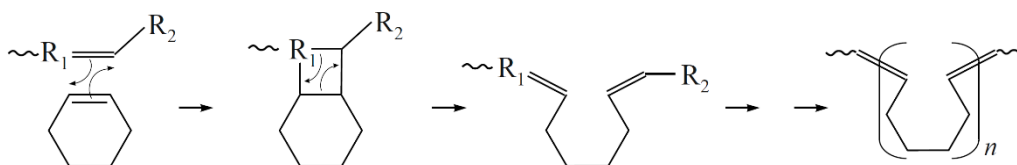
- 1 Geef de schematische structuurformule van de stof waaruit norborneen ontstaan is.

Norborneen polymeriseert volgens een zogeheten ROMP-reactie.

Deze polymerisatie van norborneen verloopt hierbij op vergelijkbare wijze als de polymerisatie van cyclohexeen. De polymerisatie van cyclohexeen volgens een ROMP-reactie is in figuur 2 schematisch weergegeven.

De atoomgroep  $\sim R_1-CH=CH-R_2$  katalyseert de polymerisatie.

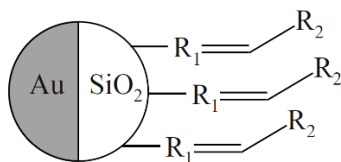
**figuur 2**



- 2 Geef een gedeelte uit het midden van een molecuul polynorborneen in schematische structuurformule weer. Dit gedeelte moet zijn ontstaan uit twee norborneen-eenheden. In figuur 3 is een onderzochte nanomotor weergegeven. Een nanomotor bestaat uit een klein bolletje siliciumdioxide. Op 50% van het oppervlak zijn de katalysatormoleculen bevestigd waar zich polymeerketens vormen.

Het andere deel is bedekt met goud. De polymerisatiereactie zorgt voor de voortbeweging van de nanomotor.

**figuur 3**



Een student brengt een hoeveelheid nanomotors in een oplossing van norborneen. Na verloop van 25 seconden analyseert hij het gevormde polymeer en stelt vast dat de gemiddelde ketenlengte van de polymeerketens  $3,6 \cdot 10^2$  eenheden bedraagt.

- 3 Bereken de gemiddelde molecuulmassa van de gevormde polymeerketens. Neem aan dat de massa van de katalysatordeeltjes verwaarloosd mag worden.

De omzettingfrequentie geeft aan hoeveel moleculen norborneen er per seconde worden gekoppeld per nanomotor. Hoe hoger de omzettingfrequentie, hoe sneller de motor kan bewegen.

- 4 Bereken de gemiddelde omzettingsfrequentie voor de onderzochte nanomotor tussen 0 en 25 seconden.

Maak gebruik van eerder in deze opgave verstrekte gegevens en onderstaande gegevens.

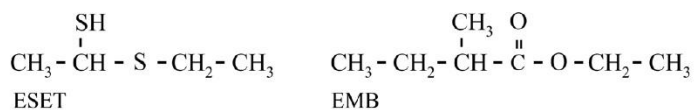
- Het totale oppervlak van het siliciumbolletje is  $2,90 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$

- Er bevindt zich  $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  katalysatoren op het  $\text{SiO}_2$  deel van een nanomotor.

## Doerian

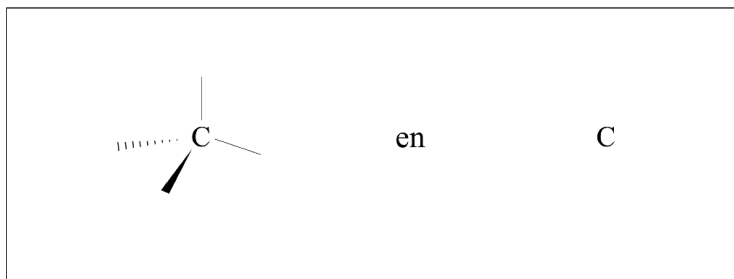
Doerian is een vrucht met een kenmerkende geur. De een houdt ervan terwijl de ander de geur weerzinwekkend vindt. Uit onderzoek is gebleken dat in doerians vooral twee verbindingen geurbepalend zijn: ESET en EMB. Als een van beide verbindingen ontbreekt, is de kenmerkende doerian-geur er niet. De structuurformules van deze verbindingen zijn weergegeven in figuur 1.

figuur 1



Gebleken is dat van ESET twee stereo-isomeren voorkomen in doerians.

- 3p 1 Geef de systematische naam van EMB  
1p 2 Teken hieronder de twee stereo-isomeren van ESET.

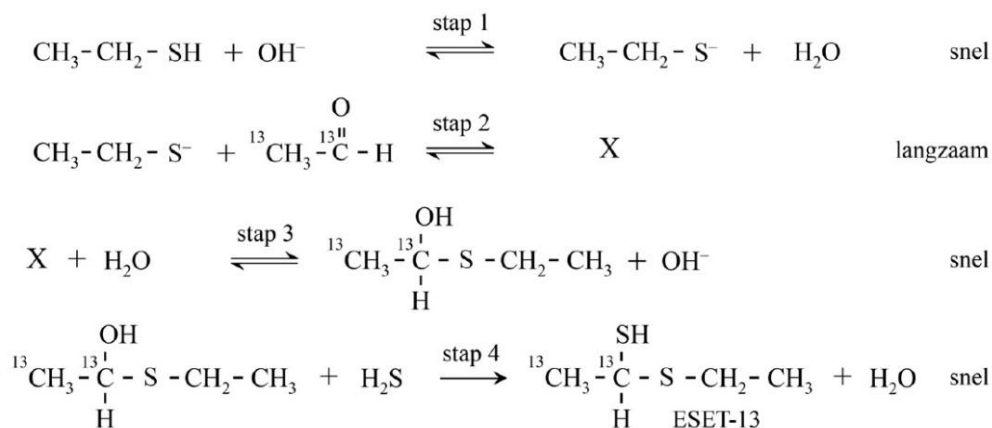


Uit eerder onderzoek was de aanwezigheid van een groot aantal stoffen in doerians al bekend. Om de gehalten van deze stoffen te kunnen bepalen, zijn van deze stoffen analoga gemaakt.

Dit zijn stoffen waarbij in de moleculen een of meer atomen zijn vervangen door bijvoorbeeld  $^2\text{H}$  en  $^{13}\text{C}$ .

In ESET werden twee  $^{12}\text{C}$ -atomen vervangen door  $^{13}\text{C}$ -atomen. De gevormde stof wordt in het vervolg aangeduid met ESET-13. ESET-13 werd gemaakt door gebruik te maken van ethanal, waarin twee  $^{13}\text{C}$ -atomen aanwezig zijn. In figuur 2 zijn de hierbij verlopende reacties weergegeven.

figuur 2

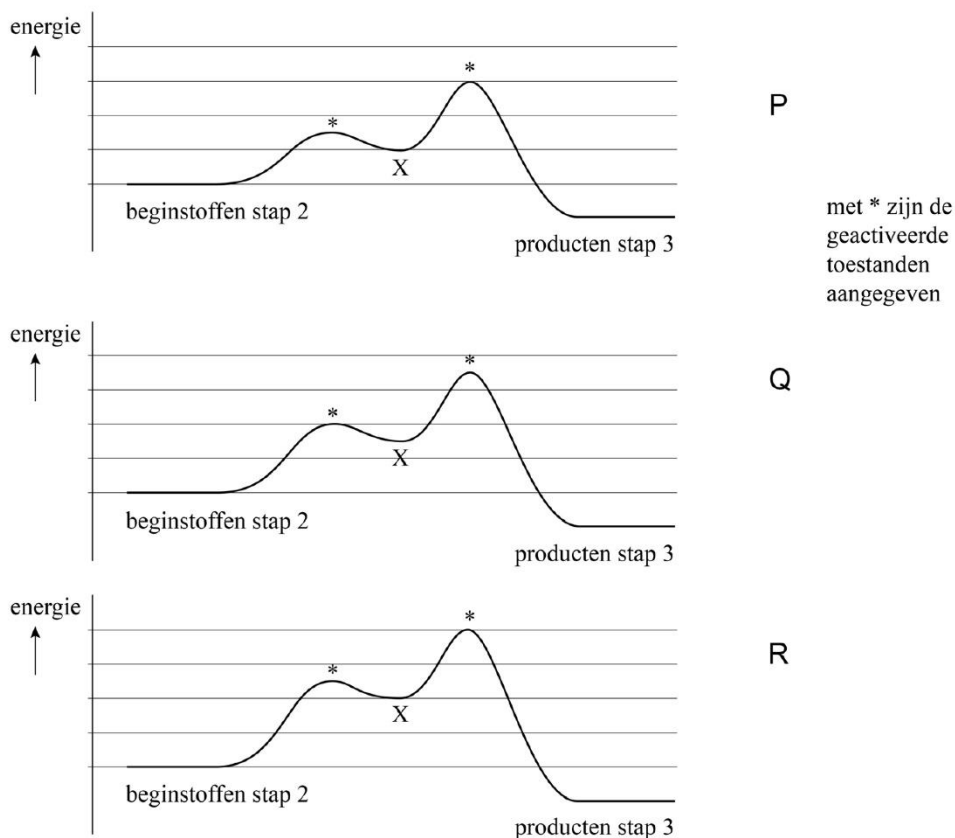


In stap 2 wordt uitsluitend deeltje X gevormd. Het mechanisme van de reactie in stap 2 is op de uitwerkbijlage onvolledig weergegeven.

- 4p **3** Maak op de uitwerkbijlage het mechanisme van de reactie in stap 2 compleet.
- Geef rechts van de pijl de structuurformule van deeltje X.
  - Geef in alle deeltjes de niet-bindende elektronenparen aan.
  - Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens deze reactie.
  - Geef formele ladingen weer wanneer die voorkomen.

Van de weergegeven omzettingen in figuur 2 is stap 2 de snelheidsbepalende stap. Van stap 2 en 3 zijn drie mogelijke energiediagrammen weergegeven in figuur 3.

**figuur 3**



- 2p **4** Leg uit welk van de diagrammen (P, Q of R) in overeenstemming is met de gegevens over de relatieve snelheden van stap 2 en stap 3 in figuur 3.

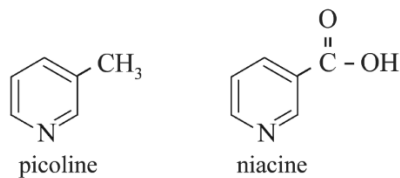
# Niacine

Niacine (vitamine B3) is een vitamine die van belang is voor het functioneren van een groot deel van de enzymsystemen in het lichaam.

Er bestaan productieprocessen om niacine uit goedkope fossiele grondstoffen te produceren. In de eerste stap van zo'n proces wordt picoline gevormd. In de tweede stap wordt picoline omgezet tot niacine.

De structuurformules van picoline en niacine zijn in figuur 1 weergegeven.

**figuur 1**



In de eerste stap wordt picoline gemaakt uit propanal, prop-2-enal en ammoniak. Prop-2-enal is een aldehyde met molecuulformule C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O.

In deze reactie worden behalve picoline ook water en nog één andere stof gevormd.

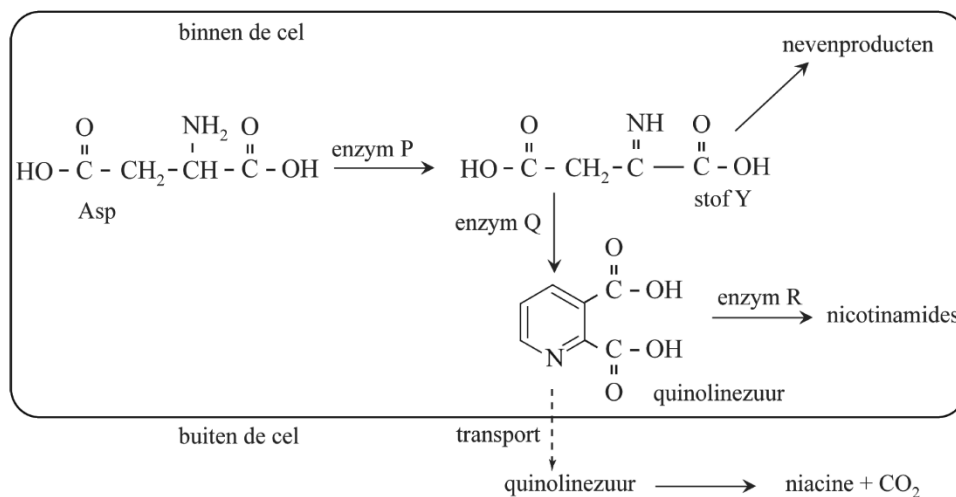
- 4p **1** Geef de vergelijking van deze vorming van picoline. Gebruik structuurformules voor de organische deeltjes.

Niacine kan ook worden gemaakt op basis van de stof quinolinezuur waarbij wordt gebruikgemaakt van micro-organismen.

Om de productie van quinolinezuur in het micro-organisme zo hoog mogelijk te maken, hebben onderzoekers genetisch gemodificeerde micro-organismen gekweekt. Als gevolg van de modificatie scheiden deze micro-organismen meer quinolinezuur uit.

In figuur 2 is deze biosynthese schematisch weergegeven. Binnen de cel zijn drie enzymen (P, Q en R) betrokken bij de vorming van quinolinezuur.

**figuur 2**



Stof Y wordt door enzym Q omgezet tot quinolinezuur. Stof Y reageert echter ook snel en zonder hulp van enzymen tot allerlei nevenproducten.

De snelheid van iedere enzymatische omzetting in dit proces wordt bepaald door de concentratie van het betrokken enzym.

In de genetisch gemodificeerde micro-organismen waren de concentraties van de enzymen P, Q en R afwijkend.

Hierbij waren er twee doelstellingen:

- 1 zo min mogelijk andere stoffen dan quinolinezuur produceren;
- 2 zo veel mogelijk quinolinezuur per tijdseenheid produceren.

Bij een presentatie van het onderzoek gebruikten de onderzoekers een tabel waaruit blijkt hoe de concentratie van elk enzym moest veranderen om beide doelstellingen te realiseren. Hieronder is deze tabel onvolledig weergegeven.

	concentratie lager dan normaal	concentratie hoger dan normaal	concentratie veel hoger dan normaal
P			
Q			
R			

- 2p **2** Zet in de tabel achter elk enzym een kruisje in de juiste kolom. Elke kolom moet hierbij één kruisje bevatten.

Alle stoffen in figuur 2 reageren in de molverhouding 1:1. In figuur 2 is ook aangegeven dat een deel van het gevormde quinolinezuur de cel verlaat.

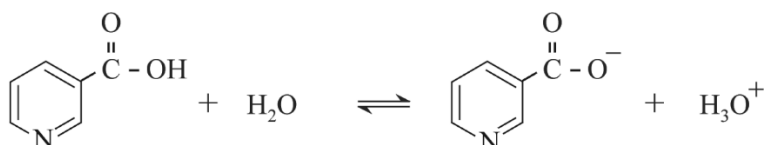
Bij een van de proeven werd zo een oplossing met daarin 5,5 g quinolinezuur verkregen. Het quinolinezuur werd vervolgens door de onderzoekers omgezet tot niacine. Hierbij werd 3,8 g niacine gevormd.

- 3p **3** Bereken het rendement van deze omzetting.

Halverwege de twintigste eeuw is ontdekt dat niacine ook kan worden toegepast als geneesmiddel. Uit onderzoek naar de werking van niacine bleek dat het zuurrest-ion van niacine aan een receptoreiwit bindt.

Niacine is een zwak zuur. In water treedt het evenwicht uit figuur 3 op.

**figuur 3**



De pH in de vloeistof rondom het receptoreiwit is zodanig, dat meer dan 90% van alle niacine-deeltjes voorkomt als zuurrest-ion. De waarde van de  $K_z$  van niacine bij de heersende omstandigheden is  $1,3 \cdot 10^{-5}$ .

- 4p **4** Bereken de pH waarbij 90% van alle niacine-deeltjes voorkomt als zuurrest-ion.

**Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.**

- 2p **5** Leg uit of de pH van de vloeistof rondom het receptoreiwit hoger of lager is dan de berekende waarde.

In figuur 4 is een gedeelte van de coderende streng van het menselijk DNA weergegeven, beginnend bij de base met nummer 1072.

De code voor het receptoreiwit begint bij de base met nummer 1. In het weergegeven gedeelte bevindt zich het stopcodon voor het receptoreiwit.

**figuur 4**

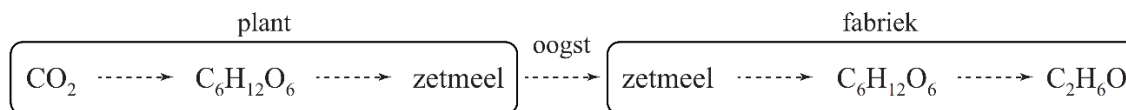
↓ 1072  
 CTGGGCCCAACCTCTCCTTAAATAACCATGCCA...

## Zonnepanelen voor ethanol

Er is tegenwoordig veel vraag naar duurzame energiebronnen zoals bio-ethanol. Bio-ethanol wordt veel geproduceerd uit zetmeel van bijvoorbeeld aardappelen of mais.

De omzettingen die optreden bij de vorming van zetmeel in planten en de productie van bio-ethanol uit het zetmeel zijn in figuur 1 vereenvoudigd weergegeven.

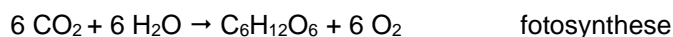
figuur 1



De gemiddelde opbrengst per hectare bedraagt in Nederland  $4,5 \cdot 10^4$  kg aardappelen per jaar. Aardappelen bevatten gemiddeld 19 massa% zetmeel. Het zetmeel wordt in bioreactoren gehydrolyseerd tot glucose. De glucose wordt door vergisting omgezet tot koolstofdioxide en ethanol. Hierbij ontstaat twee mol ethanol per mol glucose.

- 4p **7** Bereken het volume in L ethanol dat maximaal per jaar kan worden geproduceerd per hectare aardappelen ( $T = 293$  K).  
– Neem aan dat zetmeel geheel uit amylose bestaat.

Om te kunnen berekenen wat de minimale hoeveelheid energie is die nodig is om ethanol te produceren uit  $\text{CO}_2$ , wordt zetmeel weggelaten uit bovenstaande omzettingen. De resterende processen kunnen dan worden weergegeven met de volgende reactievergelijkingen:



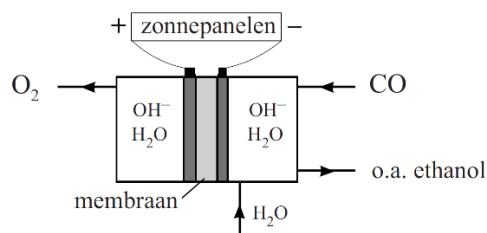
- 2p **8** Geef de totaalvergelijking voor deze vorming van ethanol uit  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

- 2p **9** Bereken de reactiewarmte in joule per mol ethanol van deze vorming van ethanol ( $T = 298$  K,  $p = p_0$ ). Neem aan dat water en ethanol in vloeibare vorm voorkomen.

In het wetenschappelijk tijdschrift Nature is een artikel gepubliceerd over het gebruik van elektrische energie om ethanol te produceren uit  $\text{CO}_2$

Het elektrochemische proces bestaat uit twee stappen. In de eerste stap wordt  $\text{CO}_2$  omgezet tot CO. In de tweede stap wordt CO door elektrolyse omgezet tot ethanol.

De elektrolyse-opstelling die wordt gebruikt, is in onderstaand figuur vereenvoudigd weergegeven. In beide halfcellen zijn  $\text{OH}^-$ -ionen en water aanwezig. Alleen  $\text{OH}^-$ -ionen en watermoleculen kunnen door het membraan tussen beide halfcellen bewegen.

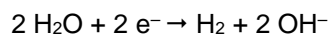
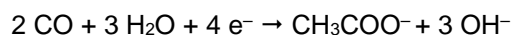


In de rechter halfcel worden acht elektronen opgenomen per molecuul ethanol dat wordt gevormd.

- 3p **10** Geef de vergelijking van de halfreactie van de vorming van ethanol in de rechter halfcel.
- 2p **11** Geef de vergelijking van de halfreactie die plaatsvindt in de linker halfcel en geef de totaalvergelijking.

Aan de negatieve elektrode worden behalve ethanol enkele bijproducten gevormd. Hierdoor is het rendement van de productie van ethanol nog laag. De twee belangrijkste bijproducten zijn ethanoaat en waterstof.

De vergelijkingen van de halfreacties waarbij ethanoaat en waterstof worden gevormd, zijn hieronder weergegeven.



De onderzoekers vonden dat onder optimale omstandigheden 43% van de toegevoerde elektronen werd gebruikt voor de productie van ethanol en 13% voor de productie van ethanoaat. De rest werd gebruikt voor de productie van waterstof. Zowel ethanol als waterstof werd vervolgens gebruikt als brandstof.

- 3p **12** Bereken de molverhouding waarin ethanoaat, ethanol en waterstof worden geproduceerd. Noteer je antwoord als volgt:  
ethanoaat : ethanol : waterstof = 1,0 : ... : ...
- 2p **13** Laat met een berekening zien bij welke verbranding de meeste energie vrijkomt: bij de verbranding van de waterstof die bij de elektrolyse is geproduceerd of bij de verbranding van de geproduceerde ethanol.
- Het water dat wordt gevormd bij de verbrandingen, komt vrij als vloeistof.
  - Gebruik Binas-tabellen 56 en/of 57.
  - Mocht je geen antwoord op vraag 4 hebben, neem dan voor de verhouding molverhouding ethanoaat : ethanol : waterstof = 1,0 : 2,0 : 7,0