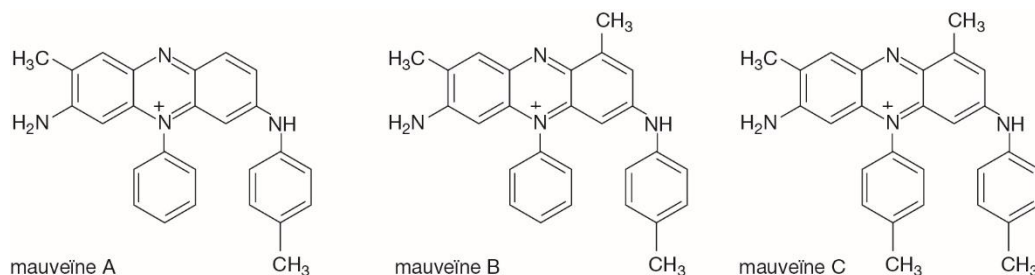


Oefenopgaven tot en met H9

Mauveïne (2018-2)

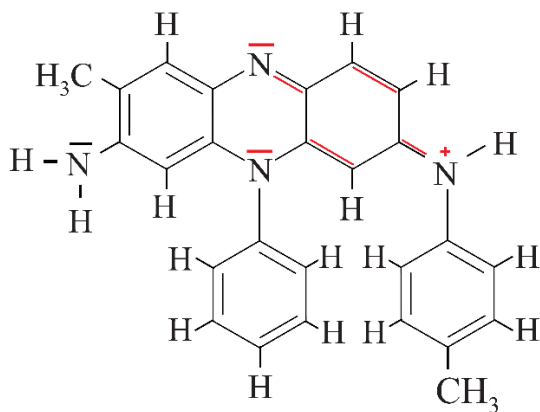
In 1994 onderzocht men de samenstelling van de paarse kleurstof uit verschillende historische textielmonsters. De kleurstof bleek een mengsel te zijn van verwante verbindingen, waaronder mauveïne A, B en C.

Hieronder zijn de structuurformules van de organische beginstoffen weergegeven..

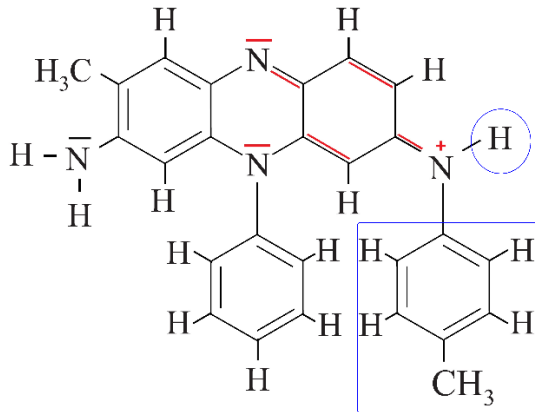


Bij nader onderzoek naar de structuur van de moleculen bleek dat mauveïne A in twee vormen voorkomt. Deze vormen kunnen worden opgevat als een *cis*- en een *trans*-isomeer. Op de uitwerkbijlage is de Lewisstructuur gegeven van mauveïne A en de onvolledige Lewisstructuur van een andere grensstructuur. In deze grensstructuur is de positieve lading verplaatst naar een ander N atoom. In het molecuul is dan ook een andere C=N binding aanwezig. Met behulp van deze grensstructuur kan het bestaan van *cis-trans*-isomerie in mauveïne A worden verklaard.

- 1 Maak op de uitwerkbijlage de onvolledige Lewisstructuur compleet met elektronenparen en formele lading(en).



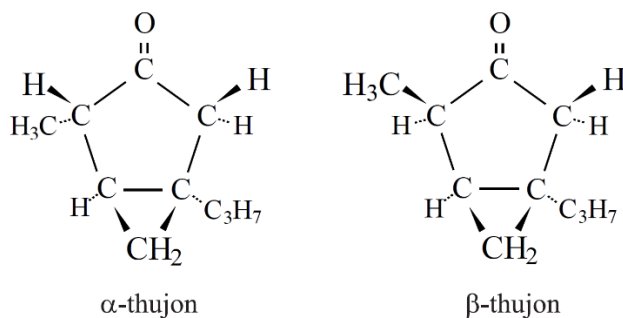
- 2 Geef een verklaring dat bij mauveïne A *cis-trans*-isomerie mogelijk is.
Door de mesomerie ontstaat er een C=N binding met een (gemethyleerde) benzeenring en een H atoom aan de ene kant en een (asymmetrische) ringstructuur aan de andere kant. De benzeenring en het H atoom kunnen niet van plaats wisselen door rotatie omdat de C=N binding star is.



Absint (2009-2)

Absint is een sterk alcoholisch extract van diverse kruiden, waaronder alsem (*Artemisia absinthium*). De drank kreeg een slechte naam, doordat sommige drinkers tekenen van waanzin gingen vertonen of blind werden. Daarom is absint in veel landen lange tijd verboden geweest. De genoemde gezondheidseffecten worden niet alleen veroorzaakt door het hoge alcoholgehalte. Rond 1900 werd ontdekt dat in absint ook de verbinding thujon voorkomt. In experimenten met proefdieren bleek deze stof schadelijke werkingen te hebben.

In de natuur komen twee soorten thujon voor: α -thujon en β -thujon. Hieronder staan de ruimtelijke structuurformules van α -thujon en β -thujon.



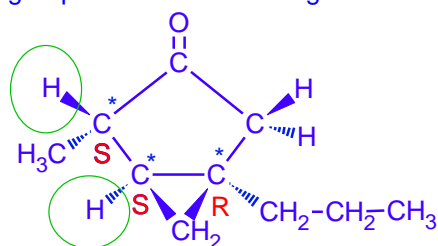
De bindingen die zijn getekend met – liggen in het vlak van tekening, de bindingen die zijn getekend met \blacktriangleright komen uit het vlak van tekening naar voren en de bindingen die zijn getekend met \cdots liggen achter het vlak van tekening. Met de groep C_3H_7 wordt de isopropylgroep bedoeld: $CH_3-CH-CH_3$.

α -Thujon is een stereo-isomeer van β -thujon.

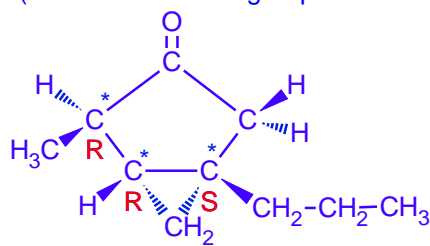
- 1 Leg aan de hand van de structuurformules uit of een molecuul α -thujon het spiegelbeeld is van een molecuul β -thujon.

In de structuurformule van α -thujon is de CH_3 groep naar achteren getekend en de CH_2 groep naar voren. In de structuurformule van β -thujon zijn beide groepen naar voren getekend. Dan is een molecuul α -thujon niet het spiegelbeeld van een molecuul β -thujon, want dan zou de CH_2

groep ook naar achteren getekend moeten zijn (aan ieder C* twee groepen wisselen)



α -thujon

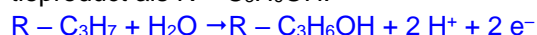


spiegelbeeld van α -thujon

- 2 Leg aan de hand van de structuurformules uit of α -thujon en β -thujon *cis-trans*-isomeren zijn. In een molecuul α -thujon zitten de groen omcirkelde H-atomen (CH₃ groep en de CH₂ groep) aan weerskanten van de ring en in een molecuul β -thujon zitten deze (CH₃ groep en de CH₂ groep) aan dezelfde kant van de ring. Dus zijn het *cis-trans*-isomeren.

Uit onderzoek is gebleken dat tijdens de stofwisseling van α -thujon en β -thujon een zogenoemde hydroxylering plaatsvindt. Bij hydroxylering worden één of meer OH groepen in het molecuul ingebouwd. Hydroxylering van thujon kan onder andere plaatsvinden aan de isopropylgroep. Hierbij wordt de C₃H₇ groep omgezet tot een C₃H₆OH groep. Deze omzetting kan worden opgevat als een redoxreactie.

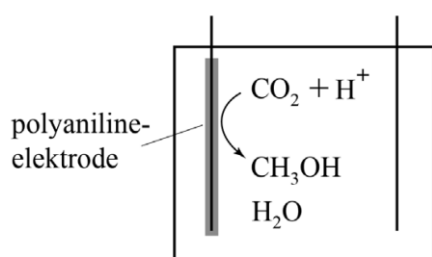
- 3 Geef de vergelijking van de halfreactie voor deze hydroxylering van thujon. In deze vergelijking komen onder andere H₂O en H⁺ voor. Noteer in deze vergelijking thujon als R – C₃H₇ en het reactieproduct als R – C₃H₆OH.



Alcoholen uit CO₂ (2022-3)

De stijging van het CO₂-gehalte in de atmosfeer heeft geleid tot onderzoek naar het gebruik van CO₂ als grondstof voor brandstoffen. Zo is bijvoorbeeld de elektrochemische omzetting van CO₂ tot methanol onderzocht. Hierbij is gebruikgemaakt van een elektrochemische cel zoals is weergegeven in figuur 1.

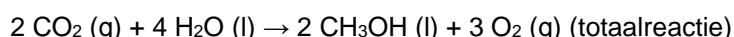
figuur 1



- 1 Geef met behulp van figuur 1 de vergelijking van de halfreactie waarbij CO₂ wordt omgezet tot methanol.



De totaalvergelijking van de reactie in de elektrochemische cel is hieronder weergegeven.



- 2 Bereken de reactiewarmte van de totaalreactie per mol methanol.

$$\Delta E = E_{\text{eind}} - E_{\text{begin}} = [(-2,39) - (-3,94 + 2 \times -2,86)] \cdot 10^5 = 7,27 \cdot 10^5 \text{ J/mol ethanol}$$

De elektrode die in het onderzoek is gebruikt, was bedekt met een laagje polyaniline. Hiervoor is gekozen omdat door de polyaniline niet alleen elektrische energie maar ook lichtenergie kan worden overgedragen bij elektrochemische reacties. Het rendement van de omzetting van CO₂ tot

methanol nam inderdaad sterk toe wanneer de elektrode werd belicht met een felle lamp. Men heeft de stroomsterkte tijdens de omzetting onderzocht, waarbij de volgende omstandigheden werden gekozen:

- De oplossing bevatte geen CO₂ (blanco) of was juist verzadigd met CO₂.
- De cel werd verlicht of verduisterd.

- 3 Bereken de pH van een verzadigde oplossing van CO₂ in water.
- Ga er hierbij van uit dat CO₂ zich gedraagt als een eenwaardig zuur.
 - De maximale oplosbaarheid van CO₂ bedraagt 5,31·10⁻² mol L⁻¹.



$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{begin}} = 5,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{x^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{begin}} - x} = \frac{x^2}{5,31 \cdot 10^{-2} - x} \rightarrow 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \rightarrow$$

pH = -log 1,54·10⁻⁴ = 3,81 controle: [H₂CO₃]_{begin} / K_z = 5,31·10⁻² / 4,5·10⁻⁷ >> 100, dus x in de noemer mocht worden verwaarloosd.

Voorafgaand aan de experimenten werd met een buffer de waarde van de pH ingesteld op 4 ofwel op 7.

De resultaten van de metingen zijn in de tabel weergegeven. De waarden in de tabel zijn de gemeten stroomsterktes in µA.

tabel

	blanco		verzadigd met CO ₂	
	donker	licht	donker	licht
pH = 4	7	34	12	67
pH = 7	2	6	8	15

Uit de blanco metingen blijkt dat er ook stroom loopt als er geen CO₂ aanwezig is. De stoffen uit de gebruikte buffer kunnen niet als oxidator optreden, en verklaren dus ook niet de stroom die er loopt.

Op grond van de resultaten formuleerden de onderzoekers twee conclusies:

- 1 Aan de polyaniline elektrode verloopt ook de halfreactie 2 H⁺ + 2 e⁻ → H₂.
- 2 De halfreactie 2 H⁺ + 2 e⁻ → H₂ wordt ook versneld door de polyaniline elektrode.

- 4 Geef met behulp van de tabel een onderbouwend argument voor elk van beide conclusies.
- 1 Bij de blanco-metingen neemt de stroomsterkte toe bij lagere pH. Bij lagere pH is de [H₃O⁺] (of [H⁺]) groter, dus de halfreactie van H⁺ is verantwoordelijk voor de stroomsterkte.
 - 2 Bij de blanco proef neemt de stroomsterkte toe als de cel wordt verlicht.

Fles wijn (2002-1-oude stijl)

Wijn bevat alcohol (ethanol, C₂H₆O) die ontstaan is door vergisting van glucose.

- 1 Geef de vergelijking voor de vergisting van glucose in molecuulformules.



Door de aanwezigheid van opgeloste zuren heeft wijn een pH die tussen 2,9 en 3,9 ligt. In een aangebroken fles wijn wordt dikwijls in de loop van enkele dagen een deel van de alcohol door reactie met zuurstof omgezet tot azijnzuur. De aanwezigheid van azijnzuur in wijn zorgt voor een onaangename smaak. De vorming van azijnzuur in wijn zorgt nauwelijks voor een verlaging van de pH. Dit komt doordat wijn een bufferende werking heeft. De bufferende werking van wijn wordt voor een groot deel veroorzaakt door een zuur HZ met K_z = 1,0·10⁻³. In wijn is van dit zuur een groot deel omgezet tot de geconjugeerde base.

- 2 Bereken hoeveel procent van dit zuur is omgezet tot de geconjugeerde base als de wijn een pH waarde van 3,2 heeft.

$$1,0 \cdot 10^{-3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]} = \frac{10^{-3,2}[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]} \rightarrow \frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3,2}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,58}{1,00} . \text{ Hieruit volgt}$$

$$[\text{Z}^-] + [\text{HZ}] = 1,58 + 1,00 = 2,58 = c_{\text{HZ}}$$

$$\text{omgezet} = \frac{[\text{Z}^-]}{c_{\text{HZ}}} \times 100\% = \frac{1,58}{2,58} \times 100\% = 61\%$$

Bij een geopende fles wijn duurt het enkele uren voordat de zuurstof die in de wijn oplost en de zuurstof in de lucht boven de wijn met elkaar in evenwicht zijn. Vanaf dat moment geldt:

$$\text{O}_2 (\text{wijn}) \rightleftharpoons \text{O}_2 (\text{lucht}) \text{ met: } \frac{[\text{O}_2 (\text{lucht})]}{[\text{O}_2 (\text{wijn})]} = K$$

Bij 20 °C geldt voor de waarde van de evenwichtsconstante $K = 29$.

Een fles wijn met een inhoud van 720 mL wordt ontkurkt. Op dat moment bevat de wijn nog geen opgeloste zuurstof. Er wordt wijn uitgeschonken, in de fles blijft 360 mL wijn achter. De fles wordt niet afgesloten.

- 3 Bereken het aantal mg zuurstof dat na enkele uren, als het evenwicht zich heeft ingesteld, aanwezig is in de 360 mL wijn in de fles. Het molair volume van een gas is bij de heersende temperatuur (20 °C) en druk (1,0 bar) $24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Lucht bevat 21 volumeprocent zuurstof.

$$\text{hoeveelheid O}_2 \text{ in 360 mL lucht is } 0,21 \times \frac{360 \text{ mL}}{24 \text{ mL/mmol}} = 3,15 \text{ mmol}$$

$$[\text{O}_2 (\text{lucht})] = \frac{3,15 \text{ mmol}}{360 \text{ mL}} = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/mL}$$

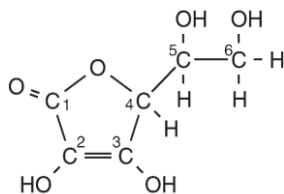
$$\text{of } [\text{O}_2 (\text{lucht})] = \frac{0,21 \text{ L}}{24 \text{ L/mol}} = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L (mmol/mL)}$$

$$\text{uit } K \text{ volgt: } [\text{O}_2 (\text{wijn})] = \frac{8,75 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/mL}}{29} = 3,017 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/mL}$$

$$\text{in 360 mL wijn aanwezig } 360 \text{ mL} \times 3,017 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/mL} = 0,1089 \text{ mmol O}_2 \\ 0,1089 \text{ mmol O}_2 \equiv 0,1089 \text{ mmol} \times 32,00 \text{ mg/mmol} = 3,5 \text{ mg per 360 mL}$$

Vitamine C (2002-1)

Vitamine C heeft de molecuulformule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. De structuurformule is hieronder weergegeven:

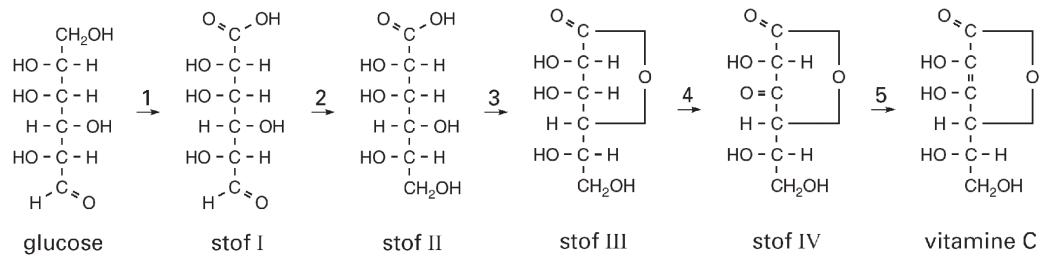


Vitamine C is één van de optische isomeren die met deze structuurformule kunnen worden weergegeven.

- 1 Geef het nummer van elk asymmetrisch koolstofatoom in bovenstaande structuurformule. **De koolstofatomen met de nummers 4 en 5 zijn asymmetrisch.**

Veel levende organismen - planten en ook dieren - zijn in staat om zelf vitamine C te vormen. De belangrijkste reacties die plaatsvinden tijdens deze zogenoemde biosynthese van vitamine C kunnen schematisch worden weergegeven zoals in figuur 1:

figuur 1



De reacties 1 tot en met 4 vinden plaats onder invloed van enzymen. De mens dient vitamine C met zijn voedsel binnen te krijgen doordat in het menselijk lichaam het enzym ontbreekt dat nodig is voor de omzetting van stof III tot stof IV volgens reactie 4. In reactie 4 van de biosynthese van vitamine C wordt uitsluitend de OH groep aan koolstofatoom 3 omgezet.

- 2 Leg uit hoe het mogelijk is dat alleen deze OH groep wordt omgezet.

Het enzym werkt specifiek voor juist deze omzetting.

Reactie 4 is een redoxreactie.

- 3 Leg uit of stof III in reactie 4 met een oxidator of met een reductor reageert.

In reactie 4 wordt een C - OH groep omgezet tot een C = O groep / wordt een secundair alcohol omgezet tot een alkanon volgens:



Hiervoor moet stof III met een oxidator reageren.

In figuur 1 komen, behalve reactie 4, nog meer redoxreacties voor. Tevens is een reactie weergegeven die op te vatten is als estervorming.

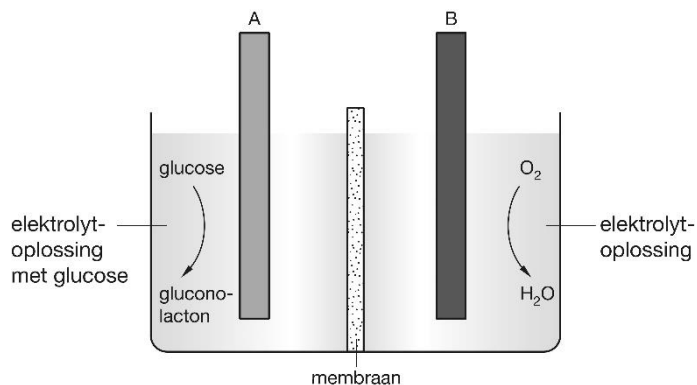
- 4 Geef het reactienummer van een andere redoxreactie dan reactie 4

Redoxreactie: nummer

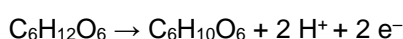
Reactienummer 1: $-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{COOH}$ of nr. 2: $-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HC}=\text{O}$

Suikerbatterij

In 2007 hebben onderzoekers van Sony een prototype ontwikkeld van een elektrochemische cel (batterij) die zijn energie haalt uit een reactie van glucose met zuurstof. In onderstaand figuur is deze suikerbatterij schematisch weergegeven.



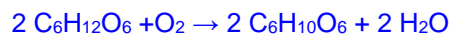
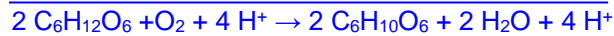
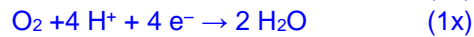
De batterij bevat twee koolstofelektroden (A en B) die elk zijn bedekt met een laagje van een verschillend enzym. De elektroderuimtes worden gescheiden door een membraan. Aan elektrode A wordt glucose omgezet tot gluconolacton ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$) volgens de halfreactie:



- 1 Is elektrode A de positieve of de negatieve pool van de suikerbatterij? Motiveer je antwoord.
Elektrode A staat e^- af en is zodoende de negatieve elektrode.

Bij elektrode B wordt zuurstof omgezet tot water. Bij deze omzetting reageren ook H^+ -ionen. De vergelijking van de halfreactie van zuurstof die plaatsvindt bij elektrode B staat in Binas-tabel 48.

- 2 Leid met behulp van de vergelijking van de halfreactie van zuurstof en de vergelijking van de halfreactie bij elektrode A, de vergelijking af van de totale redoxreactie die plaatsvindt in de suikerbatterij.



De H^+ ionen kunnen zich door het membraan verplaatsen.

- 3 Leg uit of de H^+ -ionen zich van elektrode A naar elektrode B verplaatsen of van elektrode B naar elektrode A.

Bij elektrode A ontstaan H^+ ionen en bij elektrode B reageren H^+ ionen. De H^+ ionen bewegen dus van elektrode A naar B.

Het prototype van de suikerbatterij heeft de vorm van een kubus met een ribbe van 4 cm. De elektroderuimte van elektrode A wordt gevuld met 20 mL 0,40 M glucose-oplossing.

De suikerbatterij kan worden gebruikt om een mp3-speler te voorzien van elektrische stroom. De mp3-speler werkt op een stroomsterkte van 61 mA.

- 4 Bereken hoeveel uur de mp3-speler kan spelen op de glucose die aanwezig is in 20 mL 0,40 M glucose-oplossing. Neem aan dat alle glucose wordt omgezet. Gegeven: $1 A = 1 C s^{-1}$. Maak gebruik van Binas tabel 7.

20 mL 0,40 M glucose-oplossing bevat $20 \text{ mL} \times 0,40 \text{ mmol/mL} = 8,0 \text{ mmol glucose}$

$8,0 \text{ mmol glucose} \equiv 2 \times 8,0 = 16 \text{ mmol } e^- = 0,016 \text{ mol } e^-$

$1 \text{ mol } e^- \equiv 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$

$0,016 \text{ mol } e^- \equiv 0,016 \times 9,6485 \cdot 10^4 = 1,543 \cdot 10^3 \text{ C}$

$1,543 \cdot 10^3 \text{ C} \equiv 1,543 \cdot 10^3 \text{ C} / 61 \cdot 10^{-3} \text{ C/s} = 2,53 \cdot 10^4 \text{ s} = 7,0 \text{ uur spelen}$

uitwerkbijlage

Naam & klas _____

1

mauveïne A

