

Examen VWO

2018

tijdvak 2
dinsdag 19 juni
13.30 - 16.30 uur

scheikunde

Bij dit examen hoort een uitwerkbijlage.

Maak zo nodig gebruik van Binas of ScienceData.

Dit examen bestaat uit 26 vragen.

Voor dit examen zijn maximaal 67 punten te behalen.

Voor elk vraagnummer staat hoeveel punten met een goed antwoord behaald kunnen worden.

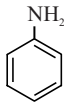
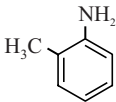
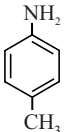
Als bij een vraag een verklaring, uitleg, berekening of afleiding gevraagd wordt, worden aan het antwoord meestal geen punten toegekend als deze verklaring, uitleg, berekening of afleiding ontbreekt.

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, dan worden alleen de eerste twee in de beoordeling meegeteld.

Mauveïne

In 1856 probeerde William Perkin kinine, een medicijn tegen malaria, te synthetiseren. Hij verkreeg geen kinine maar een mengsel met een paarse kleur. In de reactie was een paarse kleurstof gevormd, die later geschikt bleek om textiel te verven. Perkin noemde deze stof mauveïne en deze toevallige ontdekking werd een mijlpaal in de geschiedenis van de textielverf.

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, B2 en C. Perkins gebruikte voor de synthese drie organische beginstoffen en een oxidator. Hieronder zijn de structuurformules van de organische beginstoffen weergegeven.

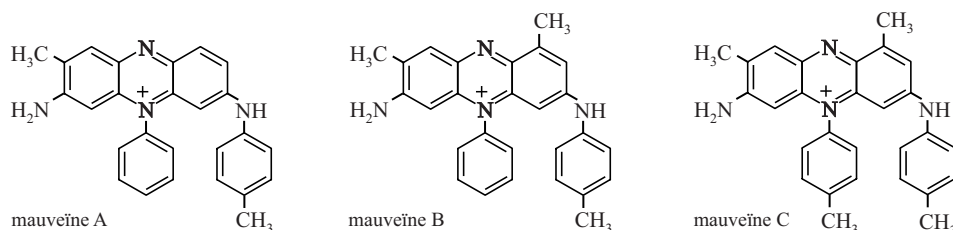
aniline	o-toluïdine	p-toluïdine
		

Op de uitwerkbijlage is de structuurformule van mauveïne B weergegeven. In de structuur van mauveïne B is de oorspronkelijke structuur van de drie organische beginstoffen te herkennen.

- 2p 1
- Omcirkel op de uitwerkbijlage de delen van het molecuul mauveïne B die afkomstig zijn van een van de organische beginstoffen.
 - Noteer bij elk omcirkeld deel de naam van de betreffende beginstof.

In het onderzoek van de monsters mauveïne is gebruikgemaakt van chromatografie. De onderzoekers gebruikten daarbij een hydrofobe stationaire fase en methanol als mobiele fase.

De structuurformules van de drie stoffen die het meest in het paarse mengsel aanwezig zijn, zijn hieronder weergegeven.



- 2p 2
- Leg aan de hand van de structuurformules uit welke van deze drie mauveïnes de grootste retentietijd heeft in dit experiment.

Van het mengsel van mauveïnes van Perkin is een massaspectrum gemaakt. Met de gebruikte techniek zagen de onderzoekers alleen de pieken van de molecuulionen van de mauveïnes. De gegevens van de mauveïnes A, B en C afkomstig uit het massaspectrum zijn in onderstaande tabel gegeven.

tabel

	A	B	C
<i>m/z</i> -waarde	390	405	420
intensiteit	94	100	77

- 2p **3** Bereken de massaverhouding waarin de mauveïnes A, B en C in het mengsel van Perkin aanwezig waren. Geef je antwoord als volgt weer:
1,0 g A : g B : g C

De onderzoekers hebben mauveïne B2, een isomeer van mauveïne B, op microschaal gesynthetiseerd. Een molecuul mauveïne B2 wordt gevormd uit één molecuul aniline, één molecuul o-toluïdine en twee moleculen p-toluïdine.

Zij hebben hiertoe 60 µL aniline, 60 µL o-toluïdine en 120 µL p-toluïdine laten reageren. Ze verkregen 12 mg mauveïne B2.

De molaire massa van mauveïne B2 is 406 g mol⁻¹.

- 4p **4** Bereken het rendement van deze synthese.
Maak onder andere gebruik van de volgende gegevens:

	aniline	o-toluïdine	p-toluïdine
dichtheid (g mL ⁻¹)	1,022	1,01	1,05
molaire massa (g mol ⁻¹)	93,1	107	107

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.

- 3p **5** Maak op de uitwerkbijlage de onvolledige Lewisstructuur compleet met elektronenparen en formele lading(en).
- 2p **6** Geef een verklaring dat bij mauveïne A *cis-trans*-isomerie mogelijk is.

Stroom uit hout

In brandstofcellen die glucose of zetmeel gebruiken als energiebron worden enzymen gebruikt. Zo kan amylose in zetmeel met behulp van enzymen door hydrolyse worden omgezet tot glucose. Andere enzymen zetten vervolgens de glucose om.

Op de uitwerkbijlage is de onvolledige reactievergelijking weergegeven van de gedeeltelijke hydrolyse van amylose.

- 3p 7 Maak op de uitwerkbijlage de reactievergelijking af van de gedeeltelijke hydrolyse van amylose, waarbij van het weergegeven fragment twee moleculen glucose worden afgesplitst. Geef koolstofverbindingen weer met structuurformules.

Wetenschappers hebben een brandstofcel voor biomassa ontwikkeld waarin geen enzymen worden gebruikt. Met deze brandstofcel kan energie worden opgewekt uit biomassa waarvoor geen geschikte enzymen bestaan. In het onderzoek naar een geschikte brandstofcel is gebruikgemaakt van ammonium-12-molybdofosfaat.

De verhoudingsformule van deze stof is $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$.

Ammonium-12-molybdofosfaat wordt gemaakt door ammonium-orthomolybdaat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ te verhitten in aanwezigheid van fosforzuur en salpeterzuur. Als bijproducten ontstaan waterdamp en ammoniumnitraat.

- 3p 8 Geef de reactievergelijking voor het maken van ammonium-12-molybdofosfaat.
Gebruik Binas-tabel 66B of ScienceData-tabel 10.2.b.

In oplossingen van ammonium-12-molybdofosfaat komen ionen $\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}^{3-}$ voor. Een ion $\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}^{3-}$ wordt in de rest van deze opgave voorgesteld als POM^{3-} .

Het deeltje POM^{3-} kan worden beschouwd als een fosfaat-ion dat wordt omringd door twaalf eenheden molybdeen(VI)oxide (MoO_3). Elke eenheid MoO_3 bestaat uit drie oxide-ionen en een Mo(VI) -ion.

Onder invloed van licht wordt een deeltje POM^{3-} omgezet tot het zeer reactieve deeltje rPOM^{3-} , dat snel reageert met allerlei organische stoffen. De structuur van POM^{3-} en rPOM^{3-} is gelijk, de deeltjes verschillen alleen in de verdeling van de elektronen binnen het deeltje. Bij de omzetting van POM^{3-} tot rPOM^{3-} wordt binnen een eenheid MoO_3 één elektron van één oxide-ion overgedragen naar de N-schil van één Mo(VI) -ion.

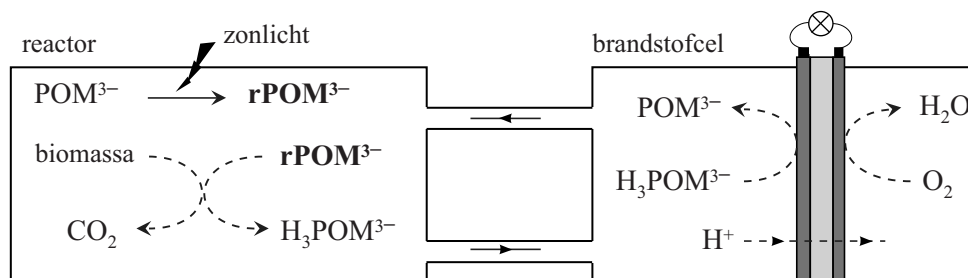
- 3p 9 Geef op de uitwerkbijlage de opbouw van de elektronenwolk van het omgezette oxide-ion en het omgezette molybdeen-ion in het reactieve deeltje rPOM^{3-} . Gebruik het Periodiek Systeem uit je informatieboek.

In hout is onder andere het biopolymeer lignine aanwezig. Lignine is een netwerkpolymeer dat in brandstofcellen niet kan worden omgezet met enzymen. Met het gebruikte ammonium-12-molybdofosfaat kan lignine wel worden omgezet, zodat zelfs houtafval kan worden gebruikt in een brandstofcel. Op de uitwerkbijlage is een van de optredende omzettingen weergegeven. In stap 1 treedt oxidatie van lignine op. In stap 2 wordt het omcirkelde H atoom als een H^+ ion afgesplitst. Tevens wordt dan een C–C binding verbroken en een H^+ ion opgenomen. Dit H^+ ion is weergegeven in het kader.

- 2p 10 Geef op de uitwerkbijlage in het omkaderde deel met pijlen aan hoe elektronenparen zich verplaatsen.

In onderstaande figuur is de gebruikte opstelling schematisch weergegeven. In een lichtdoorlatende reactor heeft men biomassa gemengd met ammonium-12-molybdofosfaat. De reactor is vervolgens in zonlicht geplaatst, zodat POM^{3-} onder invloed van licht wordt omgezet tot $rPOM^{3-}$. Het $rPOM^{3-}$ reageert met de biomassa, waarbij onder andere H_3POM^{3-} en CO_2 worden gevormd.

figuur



Na verloop van tijd wordt het mengsel door de brandstofcel gepompt. Het in de reactor ontstane H_3POM^{3-} wordt in de brandstofcel weer omgezet tot POM^{3-} .

- 3p 11 Geef de vergelijkingen van de halfreacties die verlopen in de brandstofcel en geef de totaalvergelijking.

In het onderzoek is een hoeveelheid verdunde biomassa gemengd met 20 mL van een 0,25 M oplossing ammonium-12-molybdofosfaat. Nadat dit mengsel enige tijd in het zonlicht had gestaan, bleek dat 80% van alle $rPOM^{3-}$ was omgezet tot H_3POM^{3-} . Het mengsel werd door de brandstofcel gepompt tot alle ontstane H_3POM^{3-} weer was omgezet tot POM^{3-} . De brandstofcel leverde gedurende 30 minuten een gemiddelde stroomsterkte van 0,530 A.

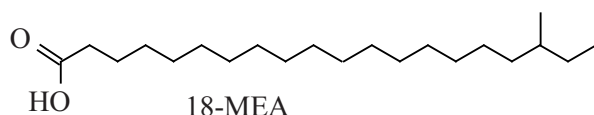
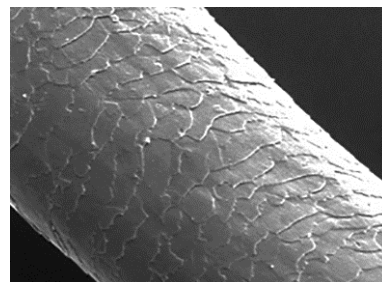
- 4p 12 Bereken hoeveel procent van de elektronen die $rPOM^{3-}$ van de biomassa heeft opgenomen, door H_3POM^{3-} is afgestaan in de brandstofcel. Maak onder andere gebruik van de volgende gegevens:

- $1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$
- een mol elektronen heeft een lading van $9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$.

Haarverf

Haarverf moet hechten aan het haar, daarom is kennis van de moleculaire structuur van een haar belangrijk.

De buitenkant van een haar bestaat uit schubben die de haar compleet bedekken. Aan het oppervlak van deze schubben zijn moleculen van het vetzuur 18-MEA gebonden aan het eiwit keratine.



18-MEA is aan keratine gebonden door middel van een thio-esterbinding. Deze binding is ontstaan door een condensatiereactie tussen moleculen 18-MEA en SH groepen van cysteïne-eenheden in keratinemoleculen. Deze reactie verloopt op dezelfde wijze als de condensatie van een zuur en een alcohol.

- 3p **13** Geef de structuurformule van een cysteïne-eenheid waaraan 18-MEA is gebonden door middel van een thio-esterbinding. De cysteïne-eenheid moet afkomstig zijn uit het midden van een peptideketen. Gebruik voor de koolwaterstofrest van 18-MEA de notatie C_xH_y met de juiste getalwaarden voor x en y .

Haarverf heeft een hoge pH. Bij deze hoge pH zwellen bepaalde delen van keratine op en dringen pigmentmoleculen tot diep in een haar door. Onderzoekers vermoeden dat het opzwellen van delen van keratine wordt veroorzaakt doordat in de betrokken peptideketens relatief veel aminozuureenheden met zure restgroepen aanwezig zijn.

- 2p **14** Leg uit op microniveau dat de aanwezigheid van aminozuureenheden met zure restgroepen bijdraagt aan het opzwellen van keratine bij hoge pH.

Voordat haarverf wordt aangebracht, behandelt men soms het haar met waterstofperoxide (H_2O_2). Tijdens deze behandeling treden allerlei redoxreacties op, die leiden tot veranderingen in de structuur van de peptideketens in keratine.

Op de uitwerkbijlage is de halfreactie van de peptideketen in keratine onvolledig weergegeven. In de andere halfreactie wordt H_2O_2 omgezet tot OH^- .

- 3p 15 Maak op de uitwerkbijlage de onvolledige halfreactie compleet en geef met behulp van de vergelijking van de halfreactie van H_2O_2 de totaalreactie.

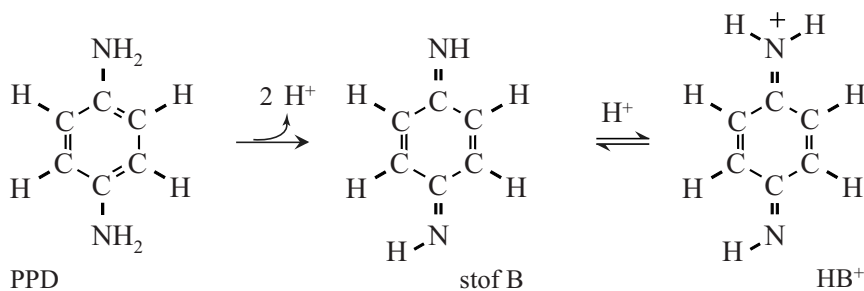
Gebruik Binas-tabel 48 of ScienceData-tabel 9.1.f.

- 2p 16 Leg uit of door de op de uitwerkbijlage weergegeven omzetting de primaire, de secundaire of de tertiaire structuur van de peptideketen in keratine verloren gaat.

Een doosje permanente haarverf bevat twee flesjes, die de gebruiker mengt vlak voordat hij de verf aanbrengt. Tijdens het aanbrengen en het intrekken van het mengsel ontstaan pas de uiteindelijke kleurpigmenten. Veelgebruikte componenten van haarverf zijn p-fenyleendiamine (PPD) en waterstofperoxide. PPD wordt door waterstofperoxide omgezet tot stof B. Stof B is een zwakke base. Bij de heersende pH is een klein deel van stof B aanwezig als het geconjugeerde zuur (HB^+).

In onderstaande figuur zijn de omzetting van PPD tot stof B en het evenwicht tussen stof B en HB^+ weergegeven.

figuur



Het deeltje HB^+ is een sterk elektrofiel deeltje dat een rol speelt in het verdere mechanisme van de vorming van de uiteindelijke pigmenten.

- 2p 17 Maak de grensstructuur van HB^+ op de uitwerkbijlage af en geef een andere grensstructuur voor HB^+ . Gebruik Lewisstructuren.

Door de hoge pH van haarverf is slechts een klein deel van stof B aanwezig als HB^+ . De K_z van HB^+ is $1,8 \cdot 10^{-6}$.

- 4p **18** Bereken hoeveel procent van de deeltjes B en HB^+ aanwezig is als HB^+ bij $\text{pH} = 9,50$ ($T = 298 \text{ K}$).

In een bepaalde soort haarverf is behalve PPD ook de stof 3-aminofenol aanwezig. PPD en 3-aminofenol ondergaan opeenvolgende additie- en oxidatie-reacties. Op de uitwerkbijlage zijn de verlopende reacties weergegeven.

Het mengsel met PPD en 3-aminofenol leidt tot een bruinrode haarkleur. Het is ook mogelijk om een paarsrood pigment, stof 2, te verkrijgen.

Hiertoe wordt een andere beginstof gekozen dan 3-aminofenol.

Wanneer in het molecuul 3-aminofenol een H atoom aan de benzeenring is vervangen door een CH_3 groep, wordt uitsluitend stof 2 gevormd.

De C atomen van 3-aminofenol op de uitwerkbijlage zijn genummerd.

- 2p **19** Leg uit op welk C atoom van 3-aminofenol de methylgroep zich moet bevinden, zodat uitsluitend stof 2 wordt gevormd. Neem aan dat de aanwezigheid van de methylgroep de kleur van dit pigment niet verandert.

Van afvalgas naar brandstof

Afvalgassen uit de staal- en petrochemische industrie bevatten behalve koolstofdioxide vaak ook veel koolstofmono-oxide.

Het bedrijf Lanzatech heeft een proces ontwikkeld waarbij deze afvalgassen worden gemengd met waterstof en andere gassen afkomstig van vergaste biomassa en vergaste kolen. Het verkregen mengsel wordt vervolgens door speciale micro-organismen omgezet tot ethanol (C_2H_6O) en andere alcoholen.

De totaalvergelijking van één van de biochemische routes waarmee deze micro-organismen ethanol produceren, is weergegeven met reactie 1.



- 3p **20** Bereken de reactiewarmte van reactie 1 per mol ethanol.

Een andere biochemische route kan met reactie 2 worden beschreven.



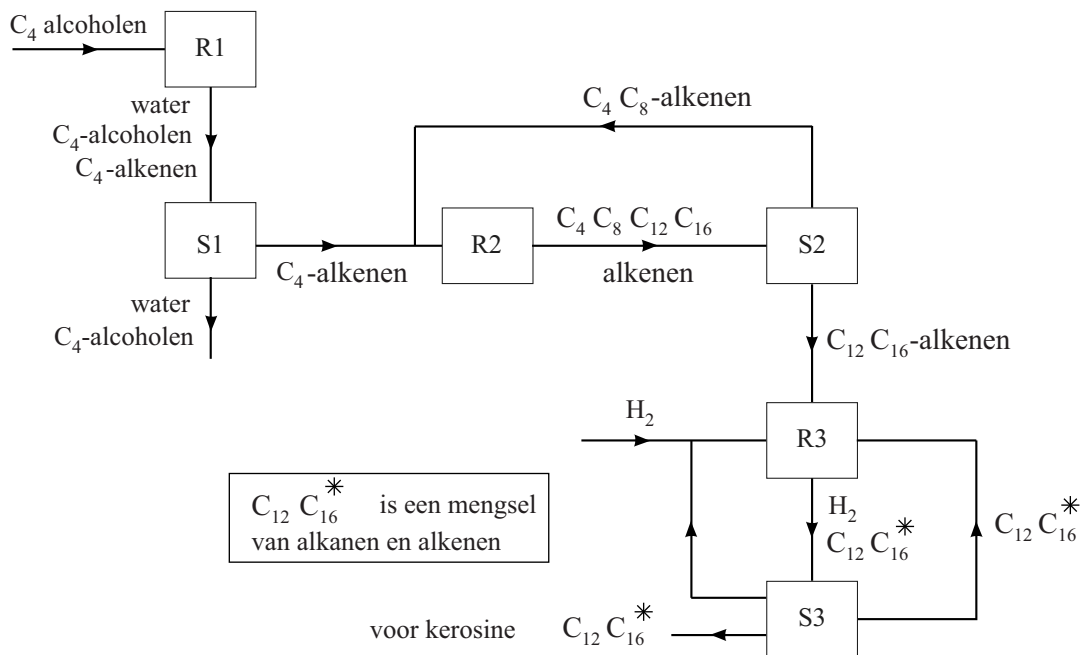
In de bioreactor wordt uiteindelijk alle CO en CO_2 omgezet tot ethanol en andere alcoholen. De opbrengst aan ethanol in het Lanzatech-proces wordt uitgedrukt in MJ. Dit is de hoeveelheid energie die vrijkomt als het geproduceerde ethanol zou worden verbrand.

De CO_2 -opname door de micro-organismen in het Lanzatech-proces is 81,5 g CO_2 per MJ. De CO_2 -uitstoot van de overige processen is 51 g CO_2 per MJ.

- 4p **21** Bereken de netto CO_2 -uitstoot uitgedrukt in g CO_2 per MJ geproduceerde energie wanneer het geproduceerde ethanol uiteindelijk wordt verbrand ($T = 293 \text{ K}$). De energie die vrijkomt bij de verbranding van ethanol is $2,15 \cdot 10^{10} \text{ J m}^{-3}$.

Het ethanol en de overige alcoholen worden door destillatie gescheiden van het mengsel in de bioreactor. Behalve ethanol worden in de Lanzatech-bioreactor ook butaan-1-ol, butaan-2-ol, 2-methylpropan-1-ol en 2-methylpropan-2-ol gevormd door de micro-organismen. Deze C_4 -alcoholen kunnen in een aansluitend proces worden gebruikt om door additie-reacties koolwaterstoffen te produceren met 12 en 16 koolstofatomen in de moleculen. Deze koolwaterstoffen kunnen worden toegevoegd aan kerosine. Dit proces is in onderstaand blokschema weergegeven. Met C_4 tot en met C_{16} is het aantal koolstofatomen in de koolwaterstoffen aangegeven.

blokschema



In reactor 1 (R1) worden de C_4 -alcoholen onvolledig omgezet tot de C_4 -alkenen methylpropeen, but-1-een en but-2-een. Hierbij ontstaat ook water.

- 2p **22** Geef de reactievergelijking voor de omzetting van 2-methylpropan-1-ol tot methylpropeen. Gebruik structuurformules voor de koolstofverbindingen.

Het mengsel afkomstig uit R1 wordt in scheidingsruimte 1 (S1) afgekoeld. Hierdoor worden de C_4 -alkenen afgescheiden van het water en van de C_4 -alcoholen die niet hebben gereageerd.

- 2p **23** Leg uit binnen welk temperatuurgebied deze scheiding kan plaatsvinden ($p = p_0$). Gebruik Binas-tabel 42B of ScienceData-tabel 8.3.b. Het kookpunt van methylpropeen is 267 K.

In R2 vinden additiereacties plaats tussen de C_4 -alkenen, waarbij alkenen met 8, 12 of 16 C atomen worden gevormd.

In S2 wordt het verkregen mengsel van alkenen gescheiden in twee fracties. De fractie met de C_4 - en de C_8 -alkenen wordt teruggevoerd naar R2. De fractie met de C_{12} - en de C_{16} -alkenen wordt doorgevoerd naar R3. De scheiding in S2 kan eenvoudig plaatsvinden omdat bij de gebruikte omstandigheden in de scheidingsruimte steeds één fractie in de vloeibare fase is en de andere fractie in de gasfase.

- 2p **24** Leg uit welke fractie in S2 vloeibaar is en welke fractie gasvormig is.

In R3 reageren de gevormde alkenen onvolledig met een overmaat waterstof tot alkanen. In S3 wordt de overmaat waterstof gescheiden van de rest van het mengsel en teruggevoerd naar R3.

Een deel van het mengsel afkomstig uit R3 wordt opgeslagen als een product dat kan worden gebruikt als toevoeging aan kerosine. Het overgebleven deel wordt weer naar R3 teruggevoerd. Deze recirculatie zorgt voor een hoger rendement in R3.

- 1p **25** Geef aan waarom door de recirculatie het rendement in R3 hoger wordt.

In R2 wordt per minuut $1,4 \cdot 10^3$ mol C_4H_8 omgezet tot evenveel mol C_{12} - als C_{16} -alkenen. In het product dat uiteindelijk wordt opgeslagen is 98% van de C_{12} - en de C_{16} -alkenen omgezet tot alkanen.

- 2p **26** Bereken hoeveel mol H_2 per minuut dan moet worden ingevoerd in R3.