

Examen VWO

2022

tijdvak 3
dinsdag 5 juli
13.30 - 16.30 uur

scheikunde

Bij dit examen hoort een uitwerkbijlage.

Achter het correctievoorschrift is een aanvulling op het correctievoorschrift opgenomen.

Dit examen bestaat uit 24 vragen.

Voor dit examen zijn maximaal 66 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.

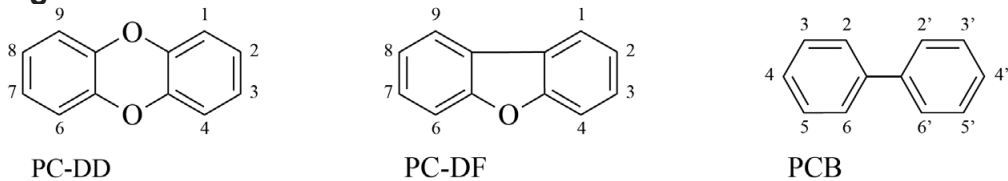
Geef niet meer antwoorden (redenen, voorbeelden e.d.) dan er worden gevraagd. Als er bijvoorbeeld twee redenen worden gevraagd en je geeft meer dan twee redenen, dan worden alleen de eerste twee in de beoordeling meegeteld.

Tenzij anders vermeld, is er sprake van standaardomstandigheden:
 $T = 298 \text{ K}$ en $p = p_0$.

Dioxines en PCB's

Dioxines en PCB's zijn zeer giftige chloorbevattende stoffen die zich gemakkelijk ophopen in vetweefsel. Onder de term dioxines vallen twee groepen stoffen: PC-DD's en PC-DF's. In figuur 1 is de basisstructuur van de PC-DD's, PC-DF's en PCB's weergegeven.

figuur 1



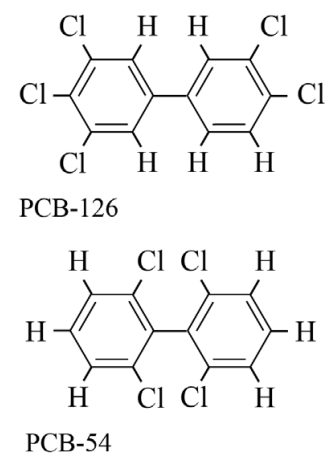
In elke weergegeven structuur kunnen een of meer waterstofatomen zijn vervangen door chlooratomen. In de afkortingen wordt daarom PC (polychloor) gebruikt.

- 3p 1 Geef het aantal mogelijke structuurisomeren voor elke groep stoffen in figuur 1, wanneer in de structuurformules één chlooratoom aanwezig is. Noteer je antwoord als volgt:
- PC-DD: ... isomeren
 PC-DF: ... isomeren
 PCB: ... isomeren

In 1976 kwam in Seveso in Italië door een fout in de productie van 2,4,5-trichloorfenol een grote hoeveelheid 2,3,7,8-tetrachloor-DD vrij. Deze stof is de giftigste dioxine. Men heeft ontdekt dat de toxische werking hiervan mede wordt veroorzaakt door de platte vorm van de moleculen.

In figuur 2 zijn de structuurformules van twee PCB's weergegeven. Een molecuul PCB-126 kan ook een platte vorm aannemen, wat mede verklaart waarom deze stof een vergelijkbare toxische werking heeft als 2,3,7,8-tetrachloor-DD. PCB-54 heeft deze toxische werking niet.

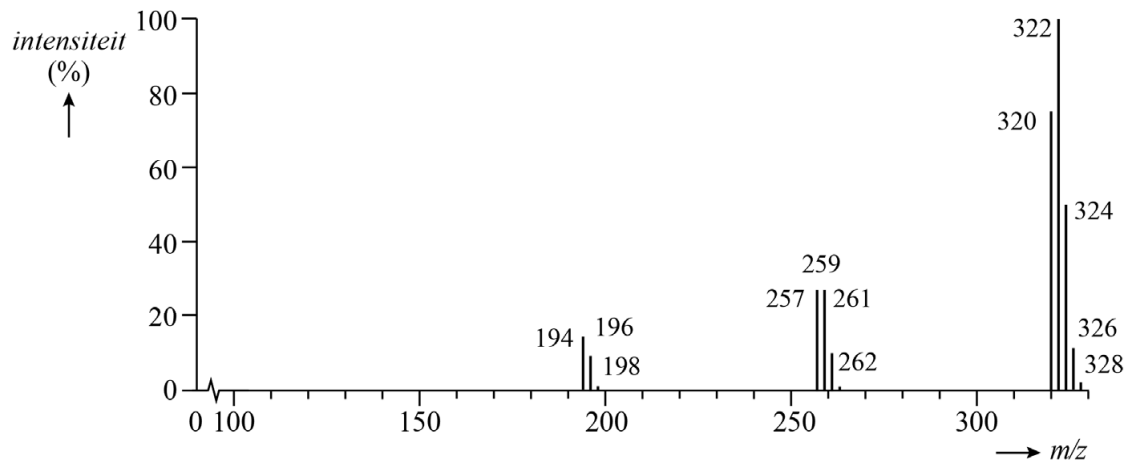
figuur 2



- 2p 2 Leg uit dat PCB-126 wel een platte vorm kan aannemen en PCB-54 niet. Gebruik hierbij begrippen op microniveau.

Dioxines ontstaan bij verbrandingsreacties, zowel in verbrandingsovens als bij natuurlijke branden. Eenmaal in het milieu terechtgekomen, hopen dioxines zich op in het vetweefsel van onder andere paling. Omdat paling wordt geconsumeerd, wordt regelmatig onderzocht of in paling dioxines aanwezig zijn. Hiertoe worden monsters van palingen genomen, waarna met massaspectrometrie wordt bepaald welke stoffen in de monsters aanwezig zijn. In figuur 3 is het massaspectrum van zuiver 2,3,7,8-tetrachloor-DD vereenvoudigd weergegeven.

figuur 3



De bundel van vijf pieken vanaf $m/z = 320$ is afkomstig van het molecuulion. De formule van het molecuulion is $C_{12}H_4O_2Cl_4^+$.

- 2p **3** Geef de isotopensamenstelling van het molecuulion met $m/z = 322$.
- Neem aan dat van alle isotopen van C, H en O alleen de meest voorkomende isotopen in het ion aanwezig zijn.
 - Noteer van elke atoomsoort de isotoop en het aantal atomen.
 - Gebruik hierbij Binas-tabel 25 of ScienceData-tabel 1.11.

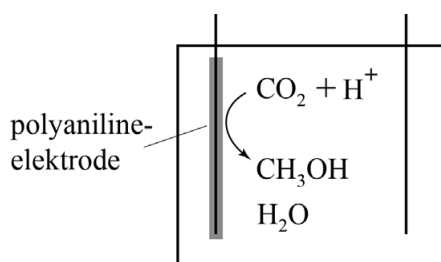
In het massaspectrum zijn drie samenhangende piekenbundels te zien. Vanaf $m/z = 320$ zijn er vijf pieken van het molecuulion, vanaf $m/z = 257$ vier pieken van één fragmention en vanaf $m/z = 194$ drie pieken van één volgend fragmention. De piekenbundels ontstaan doordat telkens een fragment $COCl$ afsplitst.

- 2p **4** Leg uit dat de piekenbundel bij $m/z = 257$ vier pieken bevat. Neem aan dat van alle isotopen van C, H en O alleen de meest voorkomende isotopen in het ion aanwezig zijn.

Alcoholen uit CO₂

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



- 3p 5 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.



- 3p 6 Bereken de reactiewarmte van de totaalreactie per mol methanol.

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.

- 3p 7 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 $5,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

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 CO_2 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
 $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.
- 2 De halfreactie $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ wordt ook versneld door de polyaniline elektrode.

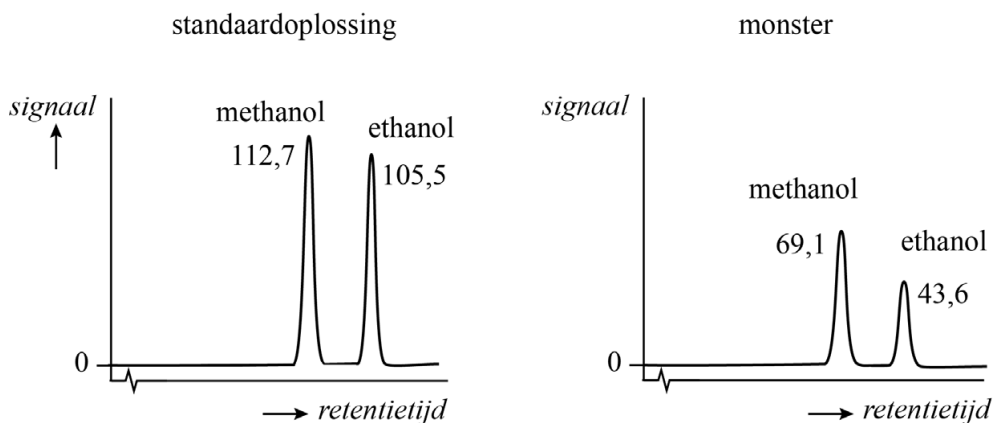
- 3p **8** Geef met behulp van de tabel een onderbouwend argument voor elk van beide conclusies.

Uit onderzoek met gaschromatografie bleek dat er behalve methanol ook een aanzienlijke hoeveelheid ethanol aan de polyaniline elektrode wordt gevormd. In het onderzoek werd de ontstane molverhouding tussen ethanol en methanol bepaald.

Aangezien de detector een verschillende gevoeligheid kent voor ethanol en methanol werd eerst een chromatogram gemaakt met een standaardoplossing. Deze standaardoplossing bevatte ethanol en methanol in de molverhouding 1 : 1.

In figuur 2 zijn het chromatogram van de standaardoplossing en dat van een monster weergegeven. Naast elke piek is het relatieve piekoppervlak genoteerd.

figuur 2



- 3p **9** Leg uit met behulp van figuur 2 of in deze bepalingen de stationaire fase meer of minder polair was dan de mobiele fase.
- 2p **10** Bereken met behulp van figuur 2 de molverhouding tussen methanol en ethanol in het monster.
Geef de verhouding weer als: methanol : ethanol = ... : 1,0.

Biodiesel uit sheaboter

De oliën en vetten uit sheanoten worden toegepast in onder andere cosmetica en margarine. De meest voorkomende vetzuren in deze triglyceriden in sheaboter zijn gegeven in tabel 1.

tabel 1

vetzuur	afkorting
linolzuur	L
oliezuur	O
palmitinezuur	P
stearinezuur	S

Onderzocht wordt of sheaboter ook geschikt is als grondstof voor biodiesel. Biodiesel wordt verkregen door de reactie van methanol met de triglyceriden. In deze reactie worden de vetzuren volledig omgezet tot methylesters.

Het meest voorkomende triglyceride in sheaboter wordt aangeduid met de afkorting SOS.

- 3p 11 Geef de vergelijking van de reactie van het triglyceride SOS met methanol. Gebruik hierbij voor de koolwaterstofrest van de vetzuren de notatie C_xH_y met de juiste getalwaarden voor x en y .

Behalve SOS komen nog andere triglyceriden in sheaboter voor. In tabel 2 is de samenstelling van een monster sheaboter gegeven.

tabel 2

triglyceride	massapercentage (%)	molaire massa (g mol^{-1})
SOS	41,0	889
SOO	37,5	887
OOO	11,0	885
SLO	10,5	885

- 4p 12 Bereken het totale gehalte C=C-bindingen in mol per gram sheaboter. **Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.**

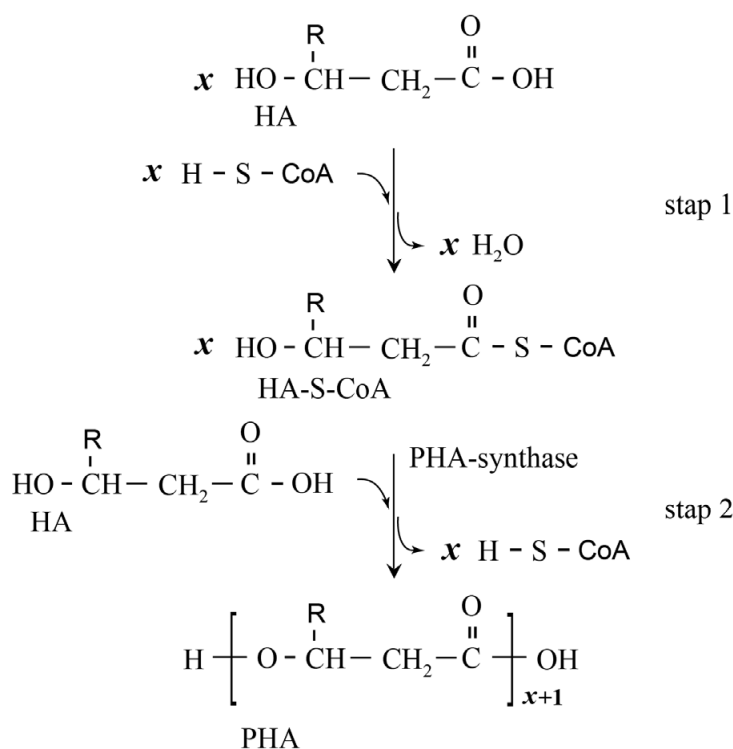
In een proefopstelling werd een monster van de gevormde biodiesel verbrand. Het bleek dat onder de gebruikte omstandigheden 10% van de koolstofatomen werd omgezet tot koolstofmono-oxide en de rest tot koolstofdioxide.

- 3p 13 Geef de vergelijking van de verbranding van deze biodiesel. De gemiddelde molecuulformule van de biodiesel is $C_{18}H_{36}O_2$.

Bacteriële polymeren

PHA is de verzamelnaam van polyesters die door bacteriën worden gevormd. Deze polyesters worden door de bacterie gebruikt als reservestof. In de bacterie worden eerst allerlei voedingsstoffen omgezet tot een groep stoffen, hier aangeduid met HA. In de eerste stap van de productie van PHA wordt een molecuul van een HA gekoppeld aan het S-atoom van de biologische hulpstof 'co-enzym-A' (H-S-CoA). Het gevormde HA-S-CoA wordt vervolgens onder invloed van het enzym PHA-synthase omgezet tot een polyester. Beide stappen van dit proces zijn in figuur 1 weergegeven.

figuur 1



In de structuur van een molecuul van een HA kan onder andere de groep R variëren. Hierdoor kunnen vele soorten PHA worden gevormd. De systematische naam van een polyester zoals PHA wordt gevormd door 'poly-' gevolgd door de systematische naam van het monomeer.

3p 14 Geef de systematische naam van het polymeer waarin $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$.

Bij de vorming van PHA door PHA-synthase wordt telkens een nieuwe eenheid HA gekoppeld aan het zich vormende polymeer. Het blijkt dat hierbij een molecuul HA-S-CoA op een specifieke manier georiënteerd is in het enzym. Dit is op de uitwerkbijlage bij vraag 16 weergegeven.

Deze oriëntatie wordt onder andere mogelijk doordat een atoomgroep van het HA-S-CoA een elektrostatische interactie heeft met de negatief geladen restgroep van een cysteïne-eenheid $\sim\text{Cys}^-$ in de peptidketen van PHA-synthase.

- 2p **15** Leg uit welke interactie/binding aanwezig is tussen een atoomgroep van HA-S-CoA en $\sim\text{Cys}^-$.

De weergegeven oriëntatie is voorwaarde voor de nucleofiele aanval van $\sim\text{Cys}^-$ op het molecuul HA-S-CoA. Hierbij wordt een eenheid HA gekoppeld aan de eiwitketen en komt een deeltje $[\text{S-CoA}]^-$ vrij.

- 4p **16** Maak op de uitwerkbijlage het mechanisme compleet.
- Teken in de twee omkaderde delen de ontbrekende delen van de aminozuureenheden Phe en Cys^- .
 - Teken alleen bij de reeds getekende atomen de niet-bindende elektronenparen.
 - Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens deze reactie.

De bacteriën zetten voedingsstoffen via meerdere routes om in HA-S-CoA. Bij sommige routes blijven (delen van) de moleculen van de voedingsstof intact. Daardoor is het mogelijk om de R-groep in het PHA te wijzigen door de voeding van de bacteriën te wijzigen.

Een onderzoeksgroep is er in geslaagd om de bacteriën copolymeren te laten maken. Het bleek mogelijk om zowel willekeurige (random)-copolymeren als blok-copolymeren te verkrijgen. Om dit voor elkaar te krijgen, gaf men twee soorten voeding aan de bacteriën.

In experiment 1 werden de twee voedingsstoffen tegelijkertijd aangeboden, in experiment 2 werden de twee voedingsstoffen afwisselend aangeboden.

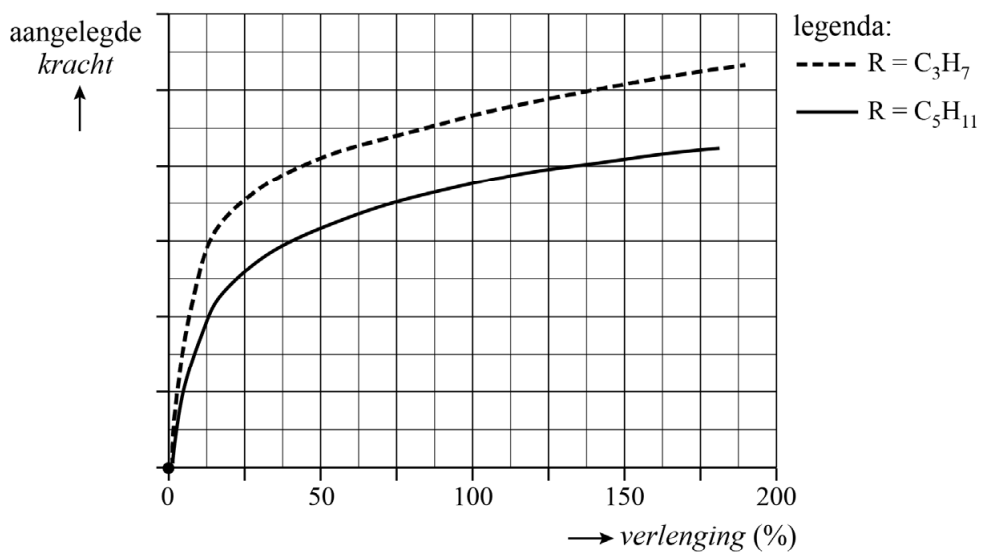
- 2p **17** Leg uit in welk experiment men een blok-copolymeer heeft verkregen. Gebruik hierbij Binas-tabel 66F of ScienceData-tabel 11.1.3.

De bacteriën produceren PHA als korrels. De onderzoekers hebben platte stroken van gelijk formaat gemaakt van verschillende monsters PHA-korrels.

- 2p 18 Leg uit of deze PHA's tot de thermoplasten of tot de thermoharders behoren.

Deze stroken zijn vervolgens onderworpen aan een trekproef. Hierbij wordt gemeten hoeveel langer een strook PHA wordt afhankelijk van de aangelegde kracht. In figuur 2 zijn de meetresultaten opgenomen van twee soorten PHA met verschillende R-groepen.

figuur 2



- 2p 19 Verklaar het verschil in meetresultaat tussen beide polymeren.
- Gebruik hierbij begrippen op microniveau.
 - Neem aan dat de gemiddelde ketenlengte van beide polymeren gelijk is.

Ademtest voor leverziekte

Een leverziekte kan soms lang onopgemerkt blijven. Een goed functionerende lever breekt afvalstoffen uit bloed af, zodat de afvalstoffen kunnen worden uitgescheiden. Wanneer een lever slecht functioneert, worden sommige afvalstoffen niet meer goed afgebroken. Hierdoor kan de concentratie van deze afvalstoffen in de uitgeademde lucht van leverpatiënten hoger worden.

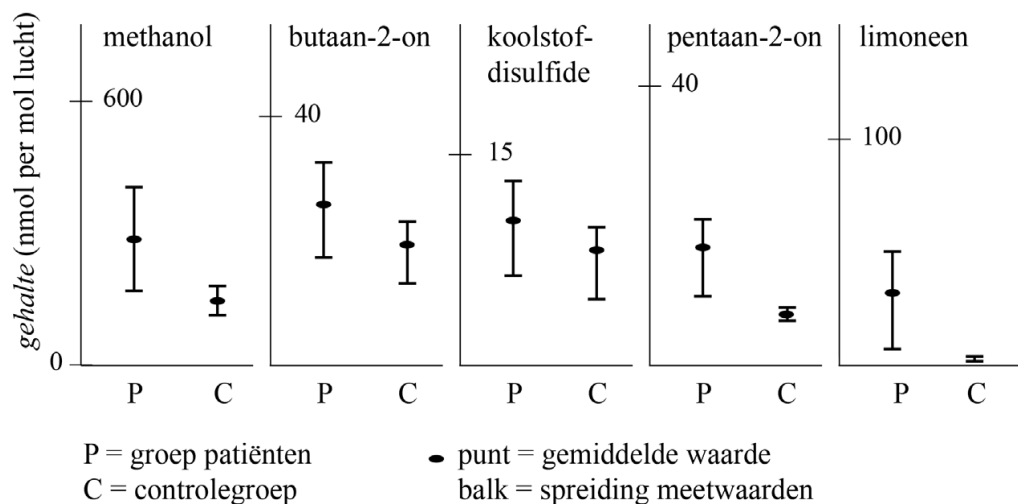
Een groep onderzoekers doet onderzoek naar een ademtest waarmee vroegtijdig een leverziekte kan worden opgespoord.

Van vijf stoffen is de concentratie gemeten in de uitgeademde lucht van twee groepen personen:

- een groep leverpatiënten die op de wachtlijst staan voor een levertransplantatie;
- een controlegroep van gezonde vrijwilligers.

De resultaten van de metingen zijn in de figuur weergegeven.

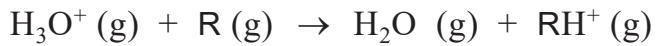
figuur



Op basis van deze gegevens concludeerden de onderzoekers dat een concentratiebepaling van limoneen kan worden gebruikt voor deze ademtest.

- 2p 20 Leg uit met behulp van de figuur welke twee onderzochte stoffen het **minst** geschikt zijn voor deze ademtest.

Bij de metingen werd onder andere gebruikgemaakt van 'proton transfer massaspectrometrie'. Bij deze techniek treedt de ionisatie in de gasfase op door botsingen van H_3O^+ -ionen met moleculen R van vluchtige organische verbindingen. De ionisatie kan als volgt worden voorgesteld:



Als in een molecuul R een zuurstofatoom voorkomt, bindt in deze reactie het waterstofion aan het zuurstofatoom.

Wanneer pentaan-2-on een waterstofion bindt, is mesomerie mogelijk in het gevormde molecuulion. Bij een van de grensstructuren van [pentaan-2-on-H]⁺ voldoet een atoom niet aan de octetregel.

- 3p **21** Voer de volgende opdrachten uit:
- Teken de twee grensstructuren van [pentaan-2-on-H]⁺.
 - Geef formele ladingen aan.

Bij geprotoneerd limoneen ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}^+$, $m/z = 137$) treden fragmentaties op, waarbij telkens een neutraal deeltje en een geladen deeltje worden gevormd.

De geladen fragmenten die ontstaan, geven respectievelijk pieken bij $m/z = 67$ en $m/z = 81$ en $m/z = 95$.

De neutrale fragmenten die hierbij worden afgesplitst, behoren tot een klasse van koolwaterstoffen.

- 3p **22** Leg uit met behulp van een berekening tot welke klasse van koolwaterstoffen de neutrale fragmenten behoren.

Limoneen is aanwezig in vetweefsel, in bloed en in de adem. De onderzoekers wilden op basis van de gemeten concentratie limoneen in de adem een schatting maken van de hoeveelheid limoneen die is opgehoopt in het vet van een leverpatiënt. Hiertoe hebben ze experimenten uitgevoerd waarin de verdeling van limoneen tussen olijfolie en bloed en tussen bloed en lucht is bepaald. Ze namen hierbij aan dat olijfolie en vetweefsel vergelijkbare oplosmiddelen zijn voor limoneen. De verdeling van limoneen over deze drie fases is hieronder voorgesteld met twee evenwichten.



De concentratie limoneen wordt bij de berekening van K uitgedrukt in mol L^{-1} . Bij een patiënt bedroeg de concentratie limoneen in de uitgeademde lucht 0,10 volume-ppm.

Aan de hand van bovenstaande gegevens en aannames kan worden berekend dat de concentratie limoneen in het vetweefsel van deze patiënt $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ bedraagt.

- 3p **23** Toon dit aan door middel van een berekening.
Het molair volume van een gas is $2,45 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

De patiënt had een massa van 85 kg en een vetpercentage van 35 massa%.

De gemiddelde dichtheid van lichaamsvet is $0,90 \text{ kg L}^{-1}$.

- 4p **24** Bereken de massa in gram limoneen die in het vetweefsel van de patiënt is opgeslagen.
Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.

Bronvermelding

Een opsomming van de in dit examen gebruikte bronnen, zoals teksten en afbeeldingen, is te vinden in het bij dit examen behorende correctievoorschrift, dat na afloop van het examen wordt gepubliceerd.