

Examen VWO

2019

tijdvak 1
donderdag 9 mei
13.30 - 16.30 uur

scheikunde

Bij dit examen hoort een uitwerkbijlage.

Maak zo nodig gebruik van Binas of ScienceData

Dit examen bestaat uit 28 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.

Afvalhout als grondstof

Caprolactam is een belangrijke grondstof waar onder andere nylon van wordt gemaakt. Tot nu toe werd caprolactam geproduceerd uit aardolie. Vanwege de toekomstige schaarste van aardolie wordt er gezocht naar hernieuwbare grondstoffen voor caprolactam. Een nieuwe ontwikkeling betreft de toepassing van afvalhout als grondstof voor caprolactam. Een belangrijk tussenproduct hierbij is levulinezuur ($C_5H_8O_3$).

De structuurformule van levulinezuur is hieronder weergegeven.



levulinezuur

De stappen die verlopen bij de omzetting van afvalhout tot uiteindelijk caprolactam zijn hieronder verkort weergegeven.



Voor de productie van levulinezuur wordt een batch bereid van pulp (gemalen afvalhout), geconcentreerd zwavelzuur en water. Het ontstane reactiemengsel bevat 21 massa% afvalhout en 3,0 massa% zwavelzuur. Een batch bevat 200 kg reactiemengsel.

- 2p 1 Bereken het volume in L geconcentreerd zwavelzuur dat nodig is per batch. Maak gebruik van de volgende gegevens:
- Geconcentreerd zwavelzuur bevat 98,0 massa% zwavelzuur.
 - Geconcentreerd zwavelzuur heeft een dichtheid van $1,832 \text{ kg L}^{-1}$.

Een vereenvoudigd en onvolledig blokschema voor de productie van levulinezuur is op de uitwerkbijlage bij vraag 4 weergegeven. Het proces bestaat uit een aantal stappen:

- In een mengkamer M wordt de batch bereid, waarna het reactiemengsel naar reactor R1 wordt geleid.
- In R1 wordt de cellulose uit de pulp eerst omgezet tot onder andere disachariden zoals maltose. Hieruit worden vervolgens levulinezuur, methaanzuur en water gevormd. Er ontstaan tevens bijproducten. Onder de gebruikte omstandigheden verdampt het ontstane methaanzuur en wordt het afgevoerd uit R1.

Het zwavelzuur treedt in R1 op als katalysator.

- 3p 2 Geef de vergelijking van de omzetting van maltose tot levulinezuur, methaanzuur en water.
- Gebruik molecuulformules.
 - Gebruik Binas-tabel 67F of ScienceData-tabel 13.1.d.

- Vervolgens wordt de in R1 ontstane suspensie gescheiden in scheidingsruimte 1 (S1). Het vaste afval met daarin alle pulpresten en een deel van het water en zwavelzuur wordt afgevoerd. De rest van het mengsel wordt naar scheidingsruimte 2 (S2) gevoerd.
- In S2 wordt 4-methyl-pentaaan-2-on (MIBK) aan het filtraat toegevoegd.
Levulinezuur en alle bijproducten van de reactie in R1 lossen op in het MIBK en de rest van het zwavelzuur en water niet.
- Het deel van het mengsel met daarin levulinezuur wordt doorgevoerd naar scheidingsruimte 3 (S3).
- In S3 wordt levulinezuur afgescheiden van MIBK en de bijproducten door middel van gefractioneerde destillatie. De bijproducten verlaten S3 aan de onderzijde. De stof met het laagste kookpunt komt boven uit S3.

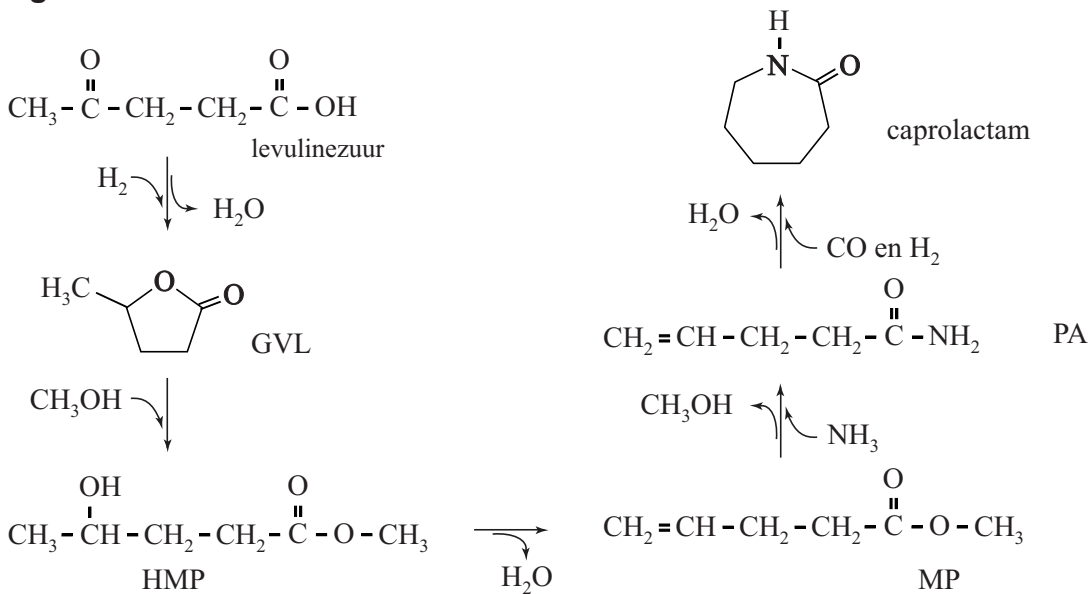
3p **3** Leg uit op microniveau welke stof een lager kookpunt heeft: MIBK of levulinezuur.

4p **4** Maak het blokschema op de uitwerkbijlage compleet.

- Noteer ontbrekende pijlen en ontbrekende stoffen bij de pijlen.
- Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen.

De uiteindelijke omzetting van levulinezuur tot caprolactam is in de figuur weergegeven.

figuur



De omzetting van de stof GVL tot HMP wordt gekatalyseerd door H^+ -ionen. Het O-atoom van de ketongroep van GVL neemt hierbij eerst een H^+ -ion op. Hierbij wordt een deeltje X gevormd. De Lewisstructuur van het deeltje X is op de uitwerkbijlage onvolledig weergegeven. Het deeltje Y is een grensstructuur van deeltje X.

Vervolgens valt het O-atoom van methanol als nucleofiel aan op deeltje Y, waarbij HMP ontstaat.

In het deeltje Y komt een atoom voor waarbij niet wordt voldaan aan de oktetregel.

- 2p 5 Maak op de uitwerkbijlage de grensstructuur van beide deeltjes af. Geef formele lading(en) aan.

Het totale rendement van de omzettingen van levulinezuur tot caprolactam is nog laag.

- 3p 6 Geef met behulp van de figuur de totaalvergelijking voor de omzetting van levulinezuur tot caprolactam. Gebruik molecuulformules.
- 2p 7 Bereken de atomeconomie van de omzetting van levulinezuur tot caprolactam volgens de figuur.

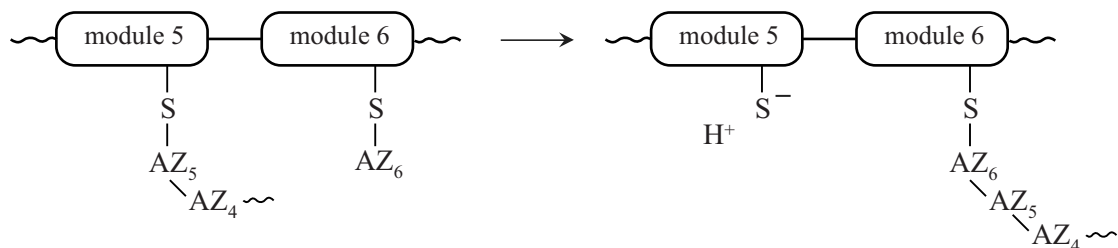
Deze productie van caprolactam is ontworpen zodat afvalhout nuttig kan worden gebruikt als hernieuwbare grondstof. Toch kan het proces als geheel nog niet groen worden genoemd op basis van de uitgangspunten van de groene chemie.

- 2p 8 Geef twee argumenten voor de stelling dat deze productie van caprolactam nog niet groen kan worden genoemd.
- Baseer je argumenten op de uitgangspunten 7, 8 en/of 12.
 - Gebruik Binas-tabel 97F of ScienceData-tabel 38.6.

Teixobactine

In 2015 is een nieuw soort antibioticum ontdekt, het zogeheten teixobactine. Teixobactine wordt gemaakt door een bepaald type bodembacterie om zich te verdedigen tegen andere bacteriën. In deze bacterie wordt teixobactine gemaakt door een zeer groot enzym: een zogeheten niet-ribosomaal peptide synthetase (NRPS). De aminozuurvolgorde voor teixobactine is niet gecodeerd via mRNA, maar direct vastgelegd in de structuur van het betrokken NRPS-enzym. Het NRPS-enzym bestaat uit elf katalytische delen (modules) die ieder één aminozuur aan de peptideketen toevoegen. Hoe een module van het NRPS telkens één aminozuur (AZ) aan de peptideketen toevoegt, is in de figuur vereenvoudigd weergegeven. Met AZ_n zijn aminozuren uit het midden van de groeiende peptideketen weergegeven.

figuur

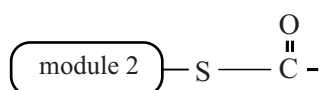


Op de uitwerkbijlage is de figuur gedeeltelijk weergegeven met structuurformules.

- 2p 9 Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef op de uitwerkbijlage links van de reactiepijl de niet-bindende elektronenparen weer.
 - Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens deze reactie.

Aan module 1 wordt als eerste gemethyleerd fenylalanine gekoppeld. In dit fenylalanine is op de aminogroep een H-atoom vervangen door een methylgroep. Aan module 2 wordt isoleucine gekoppeld, waarna de beide aminozuren aan elkaar worden gekoppeld zoals in de figuur is weergegeven.

- 3p 10 Geef de structuurformule van module 2 waaraan isoleucine en gemethyleerd fenylalanine zijn gekoppeld. Geef module 2 en de binding met het koolstofatoom van de zuurgroep van Ile als volgt weer:



Het uiteindelijk gevormde polypeptide is op de uitwerkbijlage schematisch weergegeven als beginstof voor de omzetting tot teixobactine. In de figuur op de uitwerkbijlage staat de letter R symbool voor de niet-weergegeven delen van de peptideketen. In de structuur van het polypeptide is een aminozuureenheid enduracididine aanwezig. Dit enduracididine is aangegeven met een pijl. Dit aminozuur wordt door de bacterie gevormd uit een niet-cyclisch aminozuur. Tijdens deze reactie ontstaat een ringstructuur en worden twee H-atomen afgesplitst.

- 3p 11 Geef de structuurformule van het aminozuur enduracididine en geef de naam van het aminozuur waaruit enduracididine wordt gevormd. Gebruik Binas-tabel 67H1 of ScienceData tabel 13.7.

Wanneer alle aminozuren aan de peptideketen zijn toegevoegd, treedt ringsluiting op, waardoor de keten van module 11 wordt afgesplitst. Deze reactie is op de uitwerkbijlage weergegeven.

Bij de ringsluiting ontstaat een ester. Uit de figuur op de uitwerkbijlage valt af te leiden welke atoomgroepen in de peptideketen betrokken zijn in deze reactie.

- 3p 12 Voer de volgende opdrachten uit:
- Omcirkel op de uitwerkbijlage rechts van de reactiepijl de gevormde estergroep.
 - Omcirkel op de uitwerkbijlage links van de reactiepijl zowel het nucleofiele als het elektrofile atoom.
 - Geef bij elk omcirkeld atoom aan of het als nucleofiel of als elektrofiel optreedt in de reactie.

Om de effectiviteit van teixobactine te onderzoeken, besmetten de onderzoekers een aantal muizen met de moeilijk te bestrijden MRSA-bacterie. Vervolgens diende men teixobactine of het reeds bekende antibioticum vancomycine toe. Men vergeleek hierbij de PD-50-waarde (Protective Dose). Dit is de dosis (mg kg^{-1}) antibioticum waarbij de helft van de besmette muizen wordt beschermd tegen de MRSA-bacterie. In de tabel zijn enkele gegevens van beide antibiotica weergegeven.

tabel

antibioticum	molaire massa (g mol^{-1})	PD-50 (mg kg^{-1})
vancomycine	$1,45 \cdot 10^3$	2,75
teixobactine	$1,24 \cdot 10^3$	0,20

- 2p 13 Bereken met behulp van de tabel hoeveel moleculen vancomycine nodig zijn om net zo effectief te zijn als één molecuul teixobactine.

Melamine detecteren in voeding

Melkpoeder voor babymelk bevat eiwitten die een baby nodig heeft om te groeien. Om het eiwitgehalte in melkpoeder te bepalen wordt gebruik-gemaakt van de Kjeldahl-methode. De Kjeldahl-methode bestaat uit de volgende stappen:

- 1 Alle stikstofatomen in het melkpoeder worden omgezet tot ammoniumionen.
- 2 Aan de ontstane oplossing wordt een overmaat kaliloog toegevoegd. Hierbij treedt de volgende reactie op:
$$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- 3 Door het mengsel te verwarmen komt de ammoniak vrij als gas. De ammoniak wordt vervolgens door een boorzuoroplossing geleid. Hierbij treedt de volgende reactie op:
$$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$$
- 4 Het mengsel dat is ontstaan na het doorleiden van ammoniak, wordt met zoutzuur getitreerd. Hierbij treedt de volgende reactie op:
$$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Uit het titratieresultaat kan het massapercentage stikstof (N) worden berekend.

- 1p 14 Leg uit of de overmaat kaliloog in stap 2 nauwkeurig bekend moet zijn.

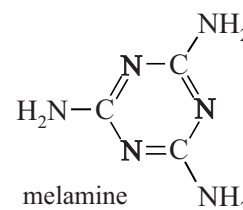
Henrike en Marjel bepalen het eiwitgehalte in een bepaald soort melkpoeder volgens de Kjeldahl-methode.

Ze wegen 0,505 g melkpoeder af. Bij de titratie gebruiken ze zoutzuur met een concentratie van 0,102 M. Ze lezen een beginstand van 2,25 mL en een eindstand van 7,84 mL af.

Het massapercentage stikstof (N) in een monster kan worden omgerekend naar het massapercentage eiwit door te vermenigvuldigen met 6,38.

- 3p 15 Bereken het massapercentage eiwit in het melkpoeder. Neem aan dat de molverhouding H_3O^+ en N 1 : 1 is.

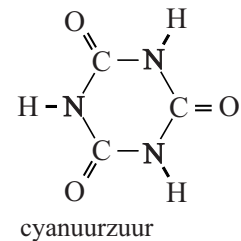
Een nadeel van de Kjeldahl-methode is, dat alle stikstofatomen worden bepaald en de methode dus niet selectief is voor eiwitten. Hierdoor bleef het in China lang onopgemerkt dat men de stikstofrijke stof melamine aan melkpoeder toevoegde om het eiwitgehalte hoger te doen lijken. De structuurformule van melamine is hiernaast weergegeven.



Een handelaar had melamine toegevoegd aan een partij melkpoeder, bestemd voor de bereiding van $5,0 \cdot 10^3$ L melk. Het gehalte stikstof in het poeder was hierdoor voldoende om $7,5 \cdot 10^3$ L melk te kunnen bereiden.

- 3p 16 Bereken de massa in g melamine die deze handelaar had toegevoegd. Melk bevat gemiddeld 3,3 gram eiwit per 100 mL melk.

In 2007 kwam het schandaal aan het licht omdat veel baby's ziek werden. Ook huisdierenvoer bleek verontreinigd. In dit voer was behalve melamine ook cyanuurzuur aanwezig. De structuurformule van cyanuurzuur is hiernaast weergegeven. Het bleek dat deze stoffen in de nieren kristallen vormen die het nierweefsel aantasten.



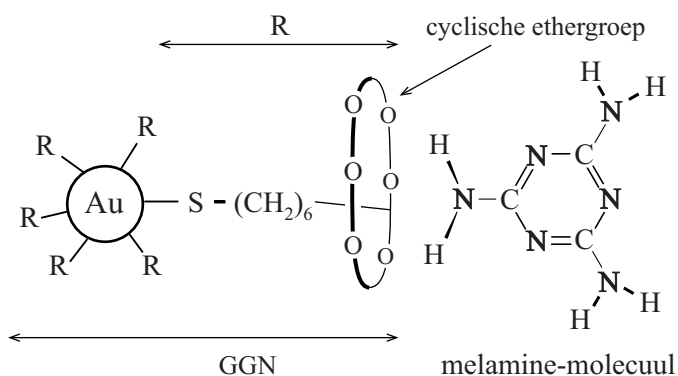
De vorming van deze kristallen wordt veroorzaakt doordat moleculen van beide stoffen waterstofbruggen vormen met elkaar, waardoor platte lagen worden gevormd. Op de uitwerkbijlage is een molecuul melamine weergegeven.

- 2p 17 Geef op de uitwerkbijlage weer hoe een molecuul cyanuurzuur door middel van drie waterstofbruggen aan een molecuul melamine is gebonden. Geef elke waterstofbrug weer met een stippellijn.

Om melamine te detecteren in voeding is een methode ontwikkeld die gebruikmaakt van gefunctionaliseerde goud-nanodeeltjes (GGN's). In figuur 1 is een GGN weergegeven. Aan het oppervlak van een goud-nanodeeltje zijn enkele functionele groepen (R) gekoppeld. Elke R-groep eindigt met een cyclische ethergroep, bestaande uit zes $\sim\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$ eenheden in een ring. De ethergroep is in figuur 1 vereenvoudigd weergegeven.

De ethergroep vormt waterstofbruggen met een NH_2 -groep van een melamine-molecuul. De binding van de ethergroep met een NH_2 -groep is zeer specifiek en is veel sterker dan de binding aan andere groepen of moleculen. Elke R-groep kan één molecuul melamine binden.

figuur 1



Als GGN's worden toegevoegd aan een mengsel waarin melamine aanwezig is, vormen zich netwerken waarin vele GGN's en moleculen melamine aan elkaar gebonden zijn met waterstofbruggen.

- 2p 18 Leg uit op microniveau dat deze netwerken ontstaan als in een mengsel melamine en GGN's aanwezig zijn.

In de netwerken van melamine en GGN's is de afstand tussen de verschillende GGN's klein. Door de kleine afstand ontstaat een interactie tussen de aanwezige deeltjes goud. Deze interactie veroorzaakt een specifieke kleur.

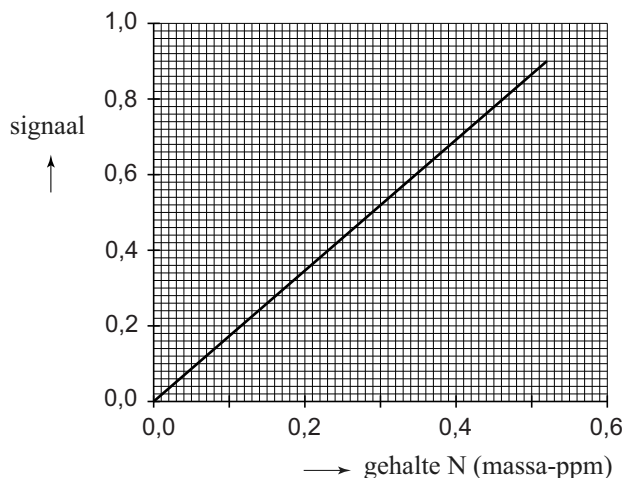
Als GGN's aan een eiwit-oplossing worden toegevoegd, binden de GGN's aan de eiwitketens. Toch blijkt dan geen kleuring te ontstaan, waardoor de meting aan melamine in eiwitrijke mengsels dus niet wordt verstoord. De GGN's binden niet aan de aanwezige peptidegroepen in eiwitten.

- 2p 19 – Leg uit dat GGN's wel binden aan eiwitten,
– maar dat er geen kleuring ontstaat wanneer GGN's aan een eiwit-oplossing worden toegevoegd.

Het blijkt dat de kleur van het mengsel van GGN's en melamine afhankelijk is van het gehalte melamine, waardoor bepaling van het gehalte melamine mogelijk wordt.

De onderzoekers hebben een serie monsters bereid waarin uitsluitend melamine aanwezig was. Hiervan hebben ze met behulp van de GGN's de kleuring bepaald. De resultaten van de metingen zijn in figuur 2 weergegeven. Het gehalte melamine in de monsters is hierbij uitgedrukt als gehalte N in massa-ppm.

figuur 2



De onderzoekers hebben vervolgens een monster melk onderzocht, dat was bereid met verontreinigd melkpoeder. Het gemeten signaal bedroeg 0,68. De grenswaarde (TGG) van melamine voor baby's bedraagt 0,50 mg melamine per kg lichaamsgewicht.

- 4p 20 Bereken met behulp van figuur 2 of de grenswaarde in dit geval wordt overschreden.
- Neem aan dat een baby van 5,0 kg gemiddeld 750 mL van deze melk drinkt per dag.
 - De dichtheid van melk bedraagt $1,02 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

Ammoniak en energie uit afvalwater

Wereldwijd wordt jaarlijks ongeveer $1,0 \cdot 10^8$ ton ammoniak (NH_3) geproduceerd om stikstofrijke verbindingen te maken voor kunstmest. In fabrieken wordt hiervoor aardgas gebruikt als energiebron en als bron van waterstofatomen.

Het totaalproces kan worden gezien als een reactie van methaan met zuurstof, water en stikstof. Als reactieproducten ontstaan koolstofdioxide en ammoniak. In het proces wordt gemiddeld een mol methaan ingevoerd per mol N_2 . Het water wordt als vloeistof in het proces ingevoerd.

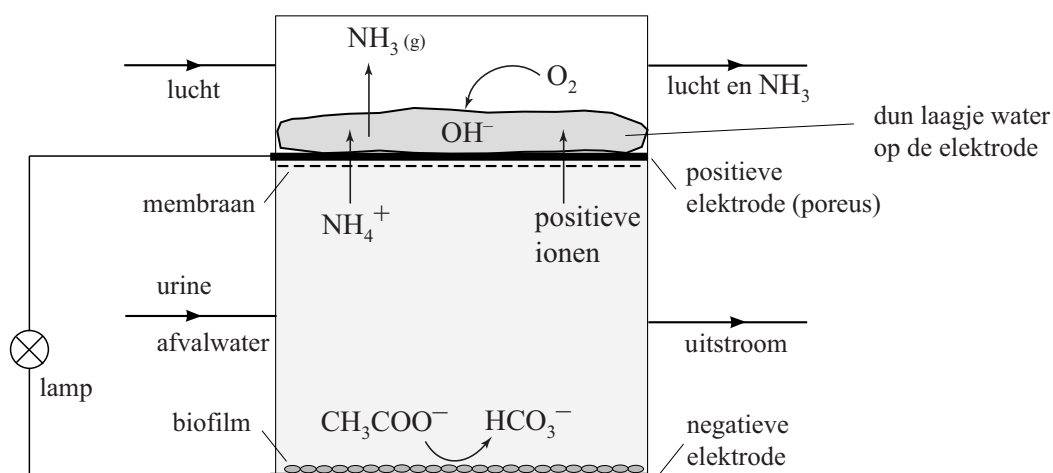
- 2p 21 Geef de reactievergelijking van deze productie van ammoniak.
3p 22 Bereken de reactiewarmte van het totaalproces in joule per mol ammoniak.

De kunstmest levert de stikstofverbindingen die noodzakelijk zijn voor een goede groei van gewassen.

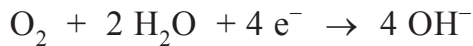
- 1p 23 Noem twee soorten biologische macromoleculen waarvoor de opname van stikstofverbindingen essentieel is.

In een Nederlandse onderzoeksgroep is onderzocht of het mogelijk is om ammoniak uit urine te winnen met een brandstofcel. In verse urine is de meeste stikstof gebonden als ureum. Wanneer urine in afvalwater terecht komt, wordt het ureum door micro-organismen gehydrolyseerd tot ammoniak en koolzuur (H_2CO_3). In het onderzoek is urine gemengd met afvalwater. Bij de gebruikte pH van het mengsel is het uit ureum gevormde ammoniak volledig omgezet tot NH_4^+ . In figuur 1 is de gebruikte brandstofcel schematisch weergegeven.

figuur 1



De negatieve elektrode is bedekt met een dunne laag micro-organismen (biofilm) die organische verbindingen afbreken. De elektronen die hierbij vrijkomen gaan via een externe stroomkring naar de positieve elektrode. Aan de positieve elektrode verloopt de onderstaande halfreactie:



In afvalwater zijn onder andere ethanoaat-ionen aanwezig.

- 3p 24 Geef aan de hand van figuur 1 de vergelijking voor de halfreactie van ethanoaat aan de negatieve elektrode van de brandstofcel.

De positieve elektrode is poreus, zodat de in het afvalwater en de urine aanwezige positieve ionen erdoorheen kunnen bewegen.

Wanneer tijdens stroomlevering uitsluitend ionen zoals Na^+ en K^+ het membraan en de poreuze elektrode passeren, stijgt de pH in het waterlaagje op de positieve elektrode.

Wanneer tijdens stroomlevering uitsluitend NH_4^+ en H^+ door het membraan gaan, blijft de pH in het waterlaagje op de positieve elektrode gelijk.

- 2p 25 Leg uit dat tijdens stroomlevering de pH in het waterlaagje bij de positieve elektrode gelijk blijft wanneer uitsluitend NH_4^+ en H^+ het membraan passeren.

Wanneer NH_4^+ door het membraan gaat, wordt dit in het waterlaagje omgezet tot NH_3 . Op de positieve elektrode is slechts een dun laagje water aanwezig, zodat de gevormde ammoniak snel uit het water ontwijkt en door de luchtstroom wordt meegevoerd.

Om de zo gevormde ammoniak om te zetten tot een stof die in kunstmest kan worden verwerkt, wordt de uitgaande luchtstroom door een oplossing geleid. In veel soorten kunstmest is ammoniumnitraat verwerkt.

- 1p 26 Geef aan welke stof in water moet worden opgelost om op deze wijze een oplossing met ammoniumnitraat te verkrijgen.

De onderzoekers wilden bepalen welk deel van het ladingstransport door het membraan van de brandstofcel plaatsvond via NH_4^+ .

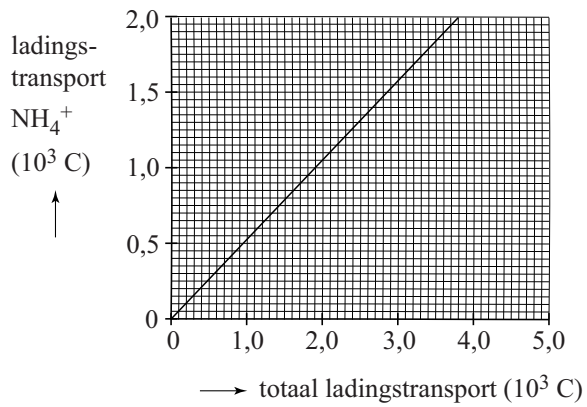
Hiertoe hebben de onderzoekers op regelmatige tijdstippen de hoeveelheid ammoniak bepaald die zich in de luchtstroom bevond.

- 2p 27 Beschrijf globaal hoe de onderzoekers de hoeveelheid ammoniak in de luchtstroom hebben bepaald.

Let op: de laatste vraag van dit examen staat op de volgende pagina.

In figuur 2 is het resultaat van de metingen aan het ladingstransport door NH_4^+ weergegeven.

figuur 2



- 2p 28 Bereken met behulp van figuur 2 de massa in g ammoniak die door het membraan is gepasseerd, wanneer het totale ladingstransport $3,0 \cdot 10^3 \text{ C}$ is. Een mol NH_4^+ heeft een lading van $9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$.