

**Voor dit examen zijn maximaal 68 punten te behalen; het examen bestaat uit 23 vragen.
Voor elk vraagnummer is aangegeven hoeveel punten met een goed antwoord behaald kunnen worden.
Voor de uitwerking van de vragen 1 en 13 is een uitwerkbijlage toegevoegd.
Bij dit examen hoort een informatieboekje.**

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.

Polymelkzuur

Van melkzuur (2-hydroxypropaanzuur) bestaan twee stereo-isomeren, die respectievelijk D- en L-melkzuur worden genoemd.

L-melkzuur speelt een rol in de stofwisseling in het menselijk lichaam.

Hieronder is weergegeven hoe de bindingen rondom een asymmetrisch koolstofatoom zijn georiënteerd:

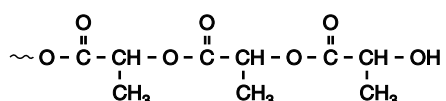


In deze structuur liggen de bindingen die zijn getekend met – in het vlak van tekening; de binding die is getekend met ► komt uit het vlak van tekening naar voren en de binding die is getekend met … ligt achter het vlak van tekening.

Op de uitwerkbijlage bij deze opgave is deze ruimtelijke structuur nog tweemaal opgenomen.

- 2p 1 Tekend op de uitwerkbijlage de ruimtelijke structuurformules van beide stereo-isomeren van melkzuur, door het tekenen van een waterstofatoom, een methylgroep, een alcoholgroep en een carboxylgroep aan de bindingen in elk van de gegeven structuren. Noteer hierin het waterstofatoom als H, de methylgroep als CH₃, de alcoholgroep als OH en de carboxylgroep als COOH.

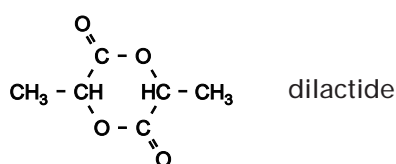
Het polymeer van melkzuur, het zogenoemde polymelkzuur, wordt onder meer gebruikt als chirurgisch hechtdraad. Hieronder is een uiteinde van een polymelkzuurmolecuul weergegeven:



In het lichaam wordt polymelkzuur, bijvoorbeeld na gebruik als hechtdraad, geleidelijk door hydrolyse afgebroken tot melkzuur.

- 3p 2 Geef de reactievergelijking van de hydrolyse van het hierboven weergegeven fragment waarbij uit dit fragment onder andere twee melkzuurmoleculen ontstaan. Noteer hierin de organische stoffen in structuurformules.

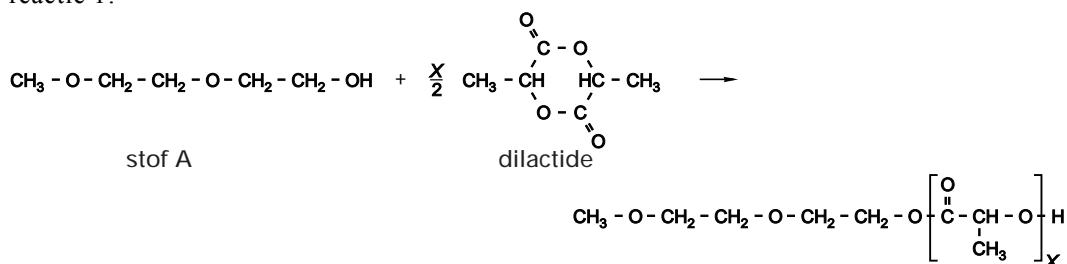
Polymelkzuur wordt vaak gemaakt uit het zogenoemde dilactide:



Het dilactidemolecuul is op te vatten als een koppelingsproduct dat is ontstaan uit twee melkzuurmoleculen.

Uit een dilactide kunnen behalve polymeren van melkzuur ook zogenoemde oligomeren van melkzuur worden gevormd. Oligomeren van melkzuur zijn opgebouwd uit veel minder melkzuureenheden dan polymeren. Oligomeren van melkzuur kunnen worden gemaakt via reactie 1:

reactie 1



Stof A en het dilactide worden, samen met een katalysator, verwarmd tot 130 °C. In het vloeibare mengsel treedt dan de vorming van oligomeren op. Het aantal melkzuureenheden per oligomeermolecuul wordt de polymerisatiegraad genoemd. Bij reactie 1 ontstaat een mengsel van oligomeren. De gemiddelde polymerisatiegraad van de oligomeren in dit mengsel wordt bepaald door de gekozen molverhouding tussen stof A en het dilactide.

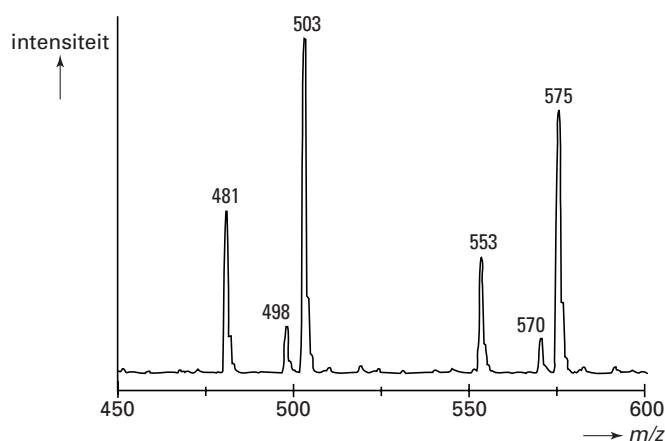
- 3p **3** Bereken hoeveel mmol stof A nodig is om 69 mmol (10 g) dilactide volledig om te zetten tot oligomeren met een gemiddeld aantal van 10 melkzuureenheden per oligomeermolecuul. Ga ervan uit dat ook stof A volledig reageert en dat geen andere reactie optreedt dan reactie 1.

Na de synthese van oligomeren van melkzuur uit stof A en het dilactide is het mengsel van de ontstane oligomeren onderzocht met behulp van een bepaalde methode van massaspectrometrie. Hierbij vallen de moleculen niet uiteen in brokstukken. Ze blijven intact, maar worden voorzien van een positieve lading door ze te behandelen met een oplossing waarin H^+ ionen, NH_4^+ ionen en Na^+ ionen voorkomen. Zo'n positief geladen oligomeerion ontstaat doordat een ongeladen oligomeermolecuul een H^+ ion of een NH_4^+ ion of een Na^+ ion bindt.

In het massaspectrum dat zo wordt verkregen, is een regelmatig patroon te zien van steeds groepjes van drie pieken. Dit is duidelijk te zien in figuur 1 waarin een deel is weergegeven van het massaspectrum van een mengsel van oligomeren.

De eerste piek in elk groepje van drie is toe te kennen aan een oligomeermolecuul dat een H^+ ion heeft gebonden. De andere twee pieken zijn toe te kennen aan oligomeermoleculen die een NH_4^+ ion respectievelijk een Na^+ ion hebben gebonden.

figuur 1



Uit het massaspectrum blijkt dat bij de synthese zowel oligomeren zijn ontstaan met een even als met een oneven aantal melkzuureenheden per oligomeermolecuul.

- 4p **4** Bereken de polymerisatiegraad van de oligomeer waaraan de piek bij $m/z = 575$ moet worden toegekend.
- 2p **5** Leg uit dat uit figuur 1 de conclusie over het even en oneven aantal melkzuureenheden per oligomeermolecuul kan worden getrokken.

De onderzoeker die deze synthese uitvoerde, verbaasde zich over het feit dat ook oligomeren met oneven aantallen melkzuureenheden waren ontstaan.

- 2p **6** Stel een hypothese op waarmee het ontstaan van oligomeren met oneven aantallen melkzuureenheden kan worden verklaard.

Kringloopfosfaat

Deze opgave gaat over het artikel "Kringloopfosfaat" dat is afgedrukt in het informatieboekje dat bij dit examen hoort. Lees dit artikel en beantwoord daarna de volgende vragen.

Fosfaaterts is een delfstof die onder andere bestaat uit fluorapatiet, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Voorafgaand aan de verwerking tot fosforzuur en polyfosfaat, wordt in de fabriek uit het fosfaaterts eerst gasvormig fosfor (P_4) gemaakt. Dit gebeurt door het erts te verhitten met cokes (C) en grind (SiO_2). Bij deze reactie ontstaan tevens koolstofmonoxide, calciumsilicaat (CaSiO_3) en calciumfluoride.

- 4p **7** Geef de vergelijking van deze reactie.

Hoewel de formule van fosfaat PO_4^{3-} is, wordt het in de industrie vaak weergegeven als difosforpentaoxide, P_2O_5 . Met behulp van een berekening kan worden nagegaan of in het artikel met 'fosfaat' inderdaad difosforpentaoxide wordt bedoeld.

- 4p **8** Geef die berekening. Gebruik daarvoor de volgende gegevens:
- de in het artikel vermelde hoeveelheid fosfaaterts die Thermphos importeert;
 - de in het artikel vermelde hoeveelheid fosfaat die daarmee overeenkomt;
 - het fosfaaterts dat Thermphos importeert, bevat 15 massaprocent P.

Een mogelijke grondstof die Thermphos als vervanger voor fosfaaterts onderzoekt, is slib uit afvalwater.

In het artikel wordt onder andere aluminiumchloride genoemd als stof die kan worden gebruikt om 'fosfor' uit afvalwater te verwijderen. Als nadeel wordt daarbij genoemd: „Bovendien is het niet te vermijden dat er een beetje aluminium (...) in het oppervlaktewater terecht komt”.

Met 'aluminium' worden hier aluminiumionen bedoeld.

- 2p **9** Ben je het eens met het gestelde dat het niet te vermijden is dat er een beetje aluminium in het oppervlaktewater terecht komt? Ondersteun je standpunt met een argument dat je aan de chemie ontleent.

Kippenmest is een andere bron die als vervanger voor fosfaaterts wordt onderzocht.

Een ingenieursbureau is bezig met de ontwikkeling van een elektriciteitscentrale die wordt gestookt met kippenmest. Een student Chemische Technologie die stage liep bij dit ingenieursbureau, schreef daarover het volgende.

tekstfragment

De mest van kippen is droger dan mest van koeien of varkens en is daardoor het meest geschikt. Na de verbranding blijft er as over. Deze as bestaat voornamelijk uit zand en fosfaat. Ik onderzoek de toepassingsmogelijkheden voor deze reststoffen. Het fosfaat kan natuurlijk worden gebruikt door de fabrikanten van kunstmest. Zij gebruiken nu fosfaaterts dat uit Afrika wordt aangevoerd. Als fosfaat uit stront kan worden teruggewonnen, wordt de totale hoeveelheid en dus de fosfaatbelasting beperkt. Maar de fabrikanten hebben niet zoveel aan het zand, dat in de as zit. Ik heb dus een proces bedacht waarin het fosfaat van het zand wordt gescheiden. Wat overblijft is een waardevolle grondstof voor kunstmest. Dit is struviet, een verbinding van fosfaat, magnesium en ammoniak.

uit: Campus, magazine van de Universiteit Twente voor aanstaande studenten

De bewering: „Als fosfaat uit stront kan worden teruggewonnen, wordt de totale hoeveelheid en dus de fosfaatbelasting beperkt.” geeft gebrekkig weer wat de student bedoelt te zeggen. Het is niet duidelijk wat hij bedoelt met ‘totale hoeveelheid’ en ‘fosfaatbelasting’.

- 2p **10** □ Verbeter de zin zo dat de bedoeling wel duidelijk is. Begin je zin met: „Als fosfaat uit stront kan worden teruggewonnen, ...”.

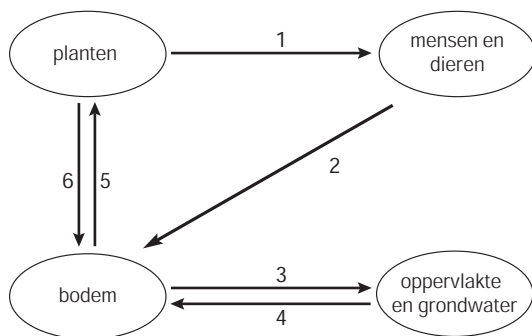
Struviet is een slecht oplosbaar zout dat bestaat uit drie ionsoorten. De beschrijving die de student van struviet geeft, is niet geheel juist. Met name het gebruik van het woord ‘ammoniak’ is verkeerd. Toch kan met behulp van die beschrijving wel worden afgeleid wat de formule van struviet is.

- 2p **11** □ Geef de formules van de ionen die in struviet voorkomen en leid daarmee de formule van struviet af.

- 4p **12** □ Beschrijf een methode, die de student zou kunnen hebben bedacht, om struviet uit de as te verkrijgen. Ga ervan uit dat het fosfaat in de vorm van calciumfosfaat in de as zit en niet in de vorm van struviet. Gebruik het gegeven dat het fosfaation een base is.

In figuur 2 is een gedeelte van de natuurlijke fosforkringloop door middel van een eenvoudig schema weergegeven. In deze kringloop zijn uitsluitend de belangrijkste natuurlijke processen weergegeven. Menselijke activiteiten zoals het op industriële schaal onttrekken van stoffen aan de bodem en het gebruik van kunstmest zijn niet in dit schema opgenomen.

figuur 2



- 1 = voedsel 3 = oplossen van mineralen 5 = opnemen van mineralen
 2 = mest 4 = afzetting van mineralen 6 = afsterven van planten

Het bedrijf Thermphos wil dus bewerkstelligen dat er in de toekomst een fosforkringloop ontstaat, waarbij ze minder beslag hoeven te leggen op fosfaaterts. Met behulp van gegevens uit het artikel kunnen de huidige activiteiten van Thermphos en de activiteiten die in de toekomst wellicht kunnen worden uitgevoerd, in dit schema worden opgenomen. Op de uitwerkbijlage is het schema opnieuw weergegeven. Hierin is met een extra ovaal, aangeduid met ‘TH’, de plaats van Thermphos aangegeven.

- 4p **13** □ Teken in het schema op de uitwerkbijlage nog twee extra ovaal en extra pijlen op de manier zoals in het schema is gedaan, zodat de informatie uit het artikel duidelijk wordt gemaakt.

Zet in de extra ovaal: *RZI* (voor rioolwaterzuiveringsinstallatie) en *VI* (voor verbrandingsinstallatie). Zet bij de extra pijlen op de juiste plaats de nummers 7 tot en met 13.

Deze nummers staan voor de volgende aanduidingen:

- 7 = fosfaaterts 10 = slib 13 = gezuiverd rioolwater
 8 = fosforzuur en polyfosfaten 11 = as
 9 = afvalwater (rioolwater) 12 = mest

Witte verf

Voor witte verf wordt vaak titaan(IV)oxide (TiO_2) als pigment gebruikt. Deze stof wordt bereid uit het erts ilmeniet.

Ilmeniet is van oorsprong ijzer(II)titanaat (FeTiO_3).

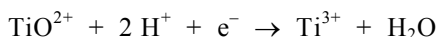
In de loop van de tijd heeft echter een deel van het ijzer(II)titanaat met zuurstof uit de lucht gereageerd. Door deze reactie bestaat het erts behalve uit ijzer(II)titanaat ook uit ijzer(III)titanaat ($\text{Fe}_2(\text{TiO}_3)_3$) en ijzer(III)oxide (Fe_2O_3).

- 2p **14** □ Leg uit waarin het massapercentage titaan het hoogst is: in zuiver ijzer(II)titanaat of in erts waarvan een deel van het ijzer(II)titanaat met zuurstof heeft gereageerd.

Bij de bereiding van titaan(IV)oxide laat men het erts eerst reageren met een zwavelzuuroplossing. Hierbij treden reacties op waarbij onder andere TiO_3^{2-} wordt omgezet tot TiO^{2+} . Door reactie met water wordt vervolgens TiO^{2+} omgezet tot TiO_2 . Deze laatste reactie is geen redoxreactie.

- 3p **15** □ Geef de vergelijking van de reactie van TiO^{2+} met water onder vorming van onder andere TiO_2 .

In de oplossing die ontstaat nadat de zwavelzuuroplossing is toegevoegd, komen ook Fe^{3+} ionen voor. Voor het verkrijgen van het witte pigment is de aanwezigheid van geel Fe^{3+} ongewenst. Daarom wordt Fe^{3+} verwijderd vóórdat water wordt toegevoegd. Dit gebeurt door toevoeging van een overmaat ijzer (Fe). Bij de reactie tussen Fe^{3+} en Fe ontstaat Fe^{2+} . Door het toegevoegde ijzer wordt ook een klein deel van het TiO^{2+} omgezet tot Ti^{3+} . De vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van TiO^{2+} tot Ti^{3+} is:



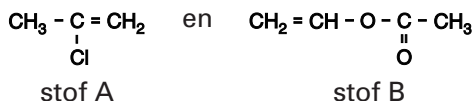
Voor deze halfreactie geldt $V^0 = +0,06 \text{ V}$.

Het ontstane Ti^{3+} verhindert dat na verwijdering van het overgebleven Fe, het Fe^{2+} door opgeloste zuurstof weer wordt omgezet tot Fe^{3+} .

- 2p **16** □ Geef hiervoor een verklaring aan de hand van bovenstaande gegevens en een gegeven uit Binas.

Een verf bevat behalve pigment ook een oplosmiddel en een bindmiddel. Bij veel soorten verf vormt het bindmiddel na verdampen van het oplosmiddel een vast laagje op het geverfde voorwerp. De pigmentdeeltjes zitten dan in het vaste bindmiddel opgesloten. Bindmiddelen die in deze soorten verf voorkomen, zijn additiepolymeren van onverzadigde verbindingen.

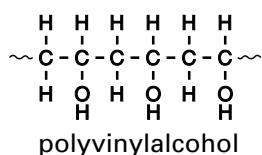
Een voorbeeld van zo'n bindmiddel is het polymeer dat kan worden verkregen uit de volgende monomeren:



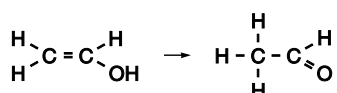
- 3p **17** □ Geef de structuurformule van een stukje uit het midden van het polymeer dat uit stof A en stof B kan ontstaan. Dit stukje moet vier monomeereenheden bevatten: twee van stof A en twee van stof B.

Lichtgevoelige lak

Polyvinylalcohol kan als volgt in een structuurformule worden weergegeven:



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:



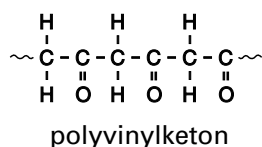
Voor deze reactie geldt dat de reactiewarmte (bij 298 K en $p = p_0$) in de gasfase $-1,0 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ bedraagt.

- 3p **18** □ Bereken de vormingswarmte in J mol^{-1} (bij 298 K en $p = p_0$) van vinylalcohol. Maak hierbij gebruik van Binas-tabel 57.

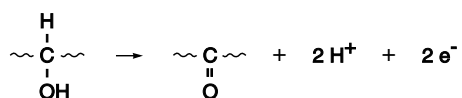
Bij een methode om lichtgevoelige stoffen in een bepaald patroon aan te brengen op bijvoorbeeld het oppervlak van de beeldbuis van een kleurentelevisie wordt op dat oppervlak een lak aangebracht waaruit polyvinylalcohol kan ontstaan. Nadat het polyvinylalcohol is gevormd, wordt de laklaag behandeld met een aangezuurde oplossing van kaliumdichromaat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Het op te brengen patroon wordt vervolgens met licht van een bepaalde golflengte op de beeldbuis geprojecteerd. Op de plaatsen waar de laklaag wordt belicht, wordt polyvinylalcohol omgezet tot polyvinylketon.

De structuurformule van polyvinylketon kan als volgt worden weergegeven:



De vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van een C - OH groep in polyvinylalcohol tot een C = O groep in polyvinylketon is hieronder weergegeven:



De vergelijking van de halfreactie van $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in zuur milieu staat in Binas-tabel 48.

- 5p **19** □ Bereken hoeveel mL 0,500 M aangezuurde kaliumdichromaatoplossing minstens nodig is om 1,00 gram polyvinylalcohol volledig om te zetten tot polyvinylketon.

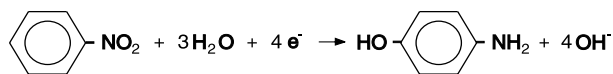
Polyvinylalcohol is veel beter oplosbaar in water dan polyvinylketon. Daarom kan de laklaag op plaatsen waar deze niet is belicht op eenvoudige wijze met water worden weggespoeld. De laklaag op de belichte plaatsen lost vrijwel niet op in water.

- 2p **20** □ Geef mede aan de hand van een kenmerkend verschil tussen een molecuul polyvinylalcohol en een molecuul polyvinylketon een mogelijke verklaring voor het feit dat polyvinylalcohol beter in water oplost dan polyvinylketon.

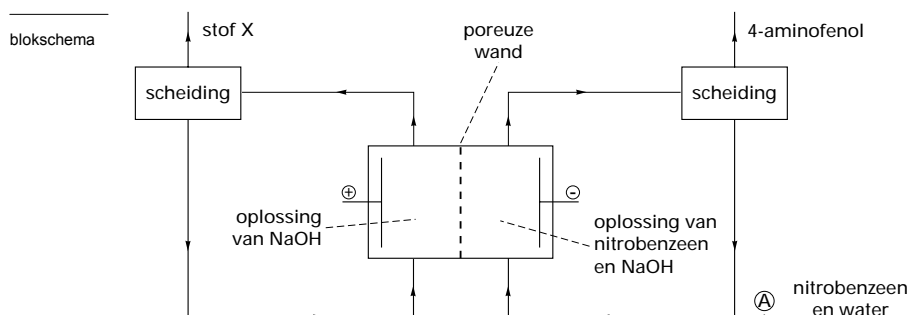
Let op: de laatste opgave van dit examen staat op de volgende pagina.

Elektrosynthese

De bereiding van stoffen door middel van elektrolyse wordt wel elektrosynthese genoemd. Bij de elektrosynthese van 4-aminofenol gaat men uit van nitrobenzeen. De elektrolyse vindt plaats met onaantastbare elektroden. De vergelijking van de reactie die hierbij aan de negatieve elektrode optreedt, is:



De elektrosynthese van 4-aminofenol wordt uitgevoerd in een continu proces dat als volgt schematisch kan worden weergegeven:



De poreuze wand is doorlaatbaar voor Na^+ , OH^- en H_2O , maar niet doorlaatbaar voor de organische stoffen.

Behalve 4-aminofenol ontstaat bij het beschreven proces een stof X.

- 3p **21** Geef de vergelijking van de reactie die optreedt aan de positieve elektrode en geef de formule van stof X.
- 2p **22** Leg uit in welke molverhouding nitrobenzeen en water bij A (zie blokschema) moeten worden ingeleid om er voor te zorgen dat het hele proces continu verloopt.

Een fabriek streeft ernaar om door middel van het beschreven continu proces per etmaal (24 uur) 100 kg 4-aminofenol te produceren. Daarvoor is een hoge stroomsterkte nodig.

- 5p **23** Bereken de stroomsterkte in ampère (1 ampère = 1 coulomb per seconde) die nodig is om per etmaal 100 kg 4-aminofenol te produceren. Maak hierbij onder andere gebruik van het gegeven dat de lading van een mol elektronen gelijk is aan $9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$.

Einde