

**Voor dit examen zijn maximaal 69 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 beantwoording van de vragen 1, 3 en 23 is een uitwerkbijlage bijgevoegd.
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.

Papier bestaat hoofdzakelijk uit cellulose. In papier is ook water aanwezig, omdat watermoleculen zich via waterstofbruggen aan cellulosemoleculen hechten. Op de uitwerkbijlage bij dit examen is een gedeelte van de structuurformule van een cellulosemolecuul getekend.

- 2p 1 Teken op de uitwerkbijlage hoe twee watermoleculen aan het stukje cellulosemolecuul kunnen zijn gebonden. Teken daarbij:
- de watermoleculen in structuurformule;
 - de watermoleculen rechtstreeks aan het stukje cellulosemolecuul;
 - de waterstofbruggen met stippellijntjes.

Cellulose wordt door water langzaam gehydrolyseerd. H^+ ionen versnellen dit proces. Papier kan door de afbraak van cellulose uit elkaar vallen. Inktsoorten uit vroegere tijden bevatten vaak opgeloste ijzer(III)zouten. In het water dat in papier aanwezig is, zijn daarom gehydrateerde Fe^{3+} ionen, $Fe(H_2O)_6^{3+}$, aanwezig. Deze gehydrateerde ionen gedragen zich als een zwak zuur (zie Binas-tabel 49). Daardoor treedt vooral op plaatsen waar een oude inktsoort op het papier aanwezig is, een versnelde afbraak van de cellulose op. Onder de inkt wordt de cellulose dikwijls zo sterk aangetast dat het papier er helemaal verdwijnt. De inkt vreet zich door het papier heen. Dit verschijnsel staat bekend als inktvraat.

- 3p 2 Geef de vergelijking van de reactie waarmee kan worden verklaard dat een oplossing die $Fe(H_2O)_6^{3+}$ ionen bevat, zuur is.

Als het zuur in het papier met een base wordt geneutraliseerd voordat de inkt zich door het papier heeft gevretten, gaat het papier langer mee. Dit effect wordt nog versterkt wanneer op en in het papier een extra voorraad van die base wordt aangebracht. Men spreekt dan van een alkalische reserve.

Bij een moderne ontzuringmethode van papier, de boekkeepermethode, gebruikt men magnesiumoxide. Het magnesiumoxide reageert met de H^+ ionen uit het papier. Daarbij worden magnesiumzouten en water gevormd. De magnesiumzouten blijven in het papier achter; het water wordt uit het papier verwijderd.

Ontzuren van papier volgens de boekkeepermethode verloopt als volgt.

- 1 Het papier (meestal boeken) wordt in een ontzuringstank O gebracht, waarna de tank wordt afgesloten.
- 2 Uit een voorraadvat V wordt een fijnverdeelde suspensie van magnesiumoxide in perfluorheptaan (C_7F_{16}) gepompt. De boeken worden in de suspensie voorzichtig heen en weer bewogen.
- 3 Na twintig minuten wordt de suspensie met het overgebleven magnesiumoxide teruggepompt naar het voorraadvat.
- 4 Vervolgens wordt de ontzuringstank vacuüm gezogen. Hierdoor worden water en perfluorheptaan (dat nog in het papier is achtergebleven) als damp uit het papier verwijderd.
- 5 De damp wordt in een condensor C door afkoeling vloeibaar gemaakt.
- 6 De vloeistoffen worden naar een scheidrecther S gepompt, waar de perfluorheptaan van het water wordt gescheiden.
- 7 De perfluorheptaan wordt naar het voorraadvat teruggepompt; het water wordt afgevoerd.
- 8 De boeken, met daarin de gevormde magnesiumzouten en de alkalische reserve, worden uit de ontzuringstank gehaald.
- 9 Tenslotte wordt de installatie weer in gereedheid gebracht om een volgende portie boeken te ontzuren.

Het hierboven in de punten 1 t/m 9 beschreven proces kan in een blokschema met vier blokken (O, V, C en S) worden weergegeven. Op pagina 2 van de uitwerkbijlage is een deel van dit blokschema getekend.

- 4p 3 Maak op de uitwerkbijlage het blokschema af door het plaatsen van de drie ontbrekende blokken en lijnen met pijlen. Zet bij alle zelf getekende lijnen met pijlen de namen van de bijbehorende stoffen en/of mengsels.

De alkalische reserve wordt uitgedrukt als het massapercentage MgO in het papier. Het is de bedoeling dat papier dat met de boekkeepermethode is ontzuurd, na de behandeling minimaal een alkalische reserve van 0,60 massaprocent magnesiumoxide heeft. Van iedere partij ontzuurd papier wordt direct na de behandeling dit massapercentage bepaald. Bij deze bepaling worden twee titraties uitgevoerd. Het voorschrift van deze bepaling luidt als volgt:

voorschrift

Titratie 1

Weeg 1,0 g van het ontzuurde papier af.
Breng het over in een erlenmeyer en pipetteer hierbij 20,0 mL verdund zoutzuur (circa 0,1 M).
Zorg ervoor dat alle basische stoffen uit het papier hebben gereageerd.
Titreer daarna het overgebleven zoutzuur met 0,100 M natronloog.
Noteer het aantal mL toegevoegde natronloog.

Titratie 2

Pipetteer hierna in een erlenmeyer opnieuw 20,0 mL van hetzelfde verdunde zoutzuur.
Titreer met 0,100 M natronloog.
Noteer het aantal mL toegevoegde natronloog.

Bij zo'n bepaling was voor de eerste titratie 16,4 mL natronloog nodig en voor de tweede titratie 19,7 mL.

- 5p **4** Ga door berekening na of in het ontzuurde papier inderdaad 0,60 massaprocent (of meer) aan magnesiumoxide aanwezig is.

Na de behandeling neemt het papier langzaam weer water op. Een deel van het aangebrachte MgO wordt daardoor omgezet tot Mg(OH)₂. Door reactie met koolstofdioxide uit de lucht worden het in het papier aanwezige MgO en Mg(OH)₂ gedeeltelijk omgezet tot MgCO₃.

- 3p **5** Leg uit of ten gevolge van het ontstaan van MgCO₃ het aantal mmol H⁺ dat in een bladzijde van een boek kan worden geneutraliseerd minder wordt, gelijk blijft, of toeneemt.

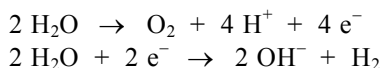
Lichaamswater

In natuurlijk waterstof komen twee isotopen voor, H-1 en H-2. De isotoop H-2 heet deuterium en wordt weergegeven met het symbool D. In de tabel staan enkele gegevens van de twee waterstofisotopen.

tabel

	H	D
atoommassa	1,0078 u	2,0141 u
aanwezig in natuurlijk waterstof	99,985%	0,015%

De atoommassa 1,008 u die vermeld staat in Binas-tabel 104 (4e druk) respectievelijk 99 (5e druk) is het gewogen gemiddelde van de atoommassa's uit bovenstaande tabel. In natuurlijk water komen dus watermoleculen voor waarin alleen H atomen zijn gebonden (H_2O) maar ook moleculen waarin D atomen aanwezig zijn (HDO en D_2O). De watermoleculen waarin D atomen zijn gebonden, bewegen iets trager dan de watermoleculen waarin alleen H atomen zijn gebonden. Ook is de O–D binding wat sterker dan de O–H binding. Door deze twee oorzaken worden bij elektrolyse van water eerder H_2O moleculen ontleed dan moleculen waarin D atomen zijn gebonden. Het percentage D atomen in het overblijvende water wordt daardoor tijdens de elektrolyse steeds groter. G. N. Lewis heeft voor de eerste keer in de geschiedenis zuiver D_2O bereid. In 1933 elektrolyseerde hij 100 L zuiver water. Hij stopte de elektrolyse toen er nog maar 1 mL vloeistof over was. Dat bleek zuiver D_2O te zijn; het heeft de naam zwaar water gekregen. De vergelijkingen van de halfreacties bij de elektrolyse van water zijn:

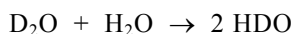


Met behulp van bovenstaande halfreacties kan worden aangetoond dat bij de elektrolyse van water per mol H_2O twee mol elektronen betrokken is.

- 2p **6** Laat met behulp van bovenstaande halfreacties zien dat bij de elektrolyse van water per mol H_2O twee mol elektronen betrokken is.
- 4p **7** Bereken hoeveel dagen het experiment van Lewis heeft geduurd als de stroomsterkte tijdens de elektrolyse 50 A was (293 K). Ga er bij de berekening vanuit dat al het water wordt geëlektrolyseerd; verwaarloos dus de kleine hoeveelheid zwaar water (1 mL) die overblijft. Maak bij de berekening onder andere gebruik van het gegeven dat de lading van een mol elektronen gelijk is aan $9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$ (A betekent ampère; 1 ampère = 1 C s^{-1}).

Als mensen een lever- en/of nierziekte hebben, is het soms nodig om te bepalen hoeveel massaprocent water het lichaam bevat. Op basis van de uitkomst van die bepaling kan de medicatie worden vastgesteld. Bij een onlangs ontwikkelde methode om het massapercentage lichaamswater te bepalen, wordt D_2O gebruikt. Deze methode geeft binnen twee uur de uitslag.

Men laat een patiënt een afgewogen hoeveelheid (22 g) D_2O innemen. Met het water dat in het lichaam aanwezig is, treedt de volgende reactie op:



De uitwisseling tussen H en D atomen verloopt snel omdat er ionen bij betrokken zijn. Een klein deel van de moleculen die in water voorkomen, is namelijk geïoniseerd.

- 3p **8** Leid de vergelijking $\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HDO}$ af door gebruik te maken van de ionisatie van water.

De HDO moleculen verdelen zich over al het water dat in het lichaam aanwezig is. Deze situatie is twee uur na de inname van D_2O bereikt. Overal in het lichaam is dan de concentratie HDO in het lichaamswater verhoogd. Als gevolg daarvan is de concentratie HDO in de waterdamp van de uitgedemde lucht ook verhoogd.

De concentratie HDO in uitgeademde lucht kan worden gemeten. Daartoe wordt de uitgeademde lucht in een speciale massaspectrometer geleid. Daar worden aan de lucht H_3O^+ ionen toegevoegd. Aan deze H_3O^+ ionen binden zich drie watermoleculen waardoor ionen H_9O_4^+ ontstaan.

Er ontstaan ook ionen H_8DO_4^+ . Deze ionen ontstaan als in plaats van één H_2O molecuul één HDO molecuul wordt gebonden. De ionen H_8DO_4^+ zorgen in de massaspectrometer voor een signaal bij $m/z = 74$. De grootte van dit signaal wordt vergeleken met de grootte van het signaal bij $m/z = 73$. Uit de verhouding tussen die twee signalen is het percentage D atomen in de waterdamp van de uitgeademde lucht, en daarmee in het lichaamswater, te berekenen. Wel moet de gemeten intensiteit bij $m/z = 74$ nog worden gecorrigeerd. Er is namelijk nog een ionsoort, waarin geen D atomen voorkomen, die een signaal bij $m/z = 74$ veroorzaakt.

- 2p **9** Welke combinatie van zuurstof- en waterstofisotopen is in deze ionsoort aanwezig? Gebruik Binas-tabel 25.

Bij zo'n bepaling is van een patiënt van 65 kg, twee uur na de inname van 22 g D_2O , het gehalte H_8DO_4^+ ionen in de uitgeademde lucht 4,4 keer zo groot geworden. Dat betekent dat het aantal mol HDO in het lichaamswater ook 4,4 keer zo groot is geworden.

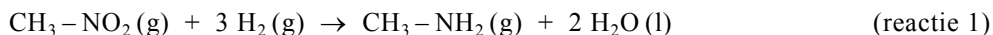
- 2p **10** Bereken het aantal mol HDO dat uit 22 g D_2O wordt gevormd.

- 3p **11** Bereken het massapercentage lichaamswater van de patiënt van 65 kg. De dichtheid van lichaamswater bij 37 °C is 0,993 kg dm⁻³. Ga ervan uit dat:
- de hoeveelheid HDO die het lichaam verlaat gedurende de twee uur die het onderzoek duurt te verwaarlozen is;
 - de concentratie HDO in normaal lichaamswater bij 37 °C 0,017 mol L⁻¹ is.

Bij een patiënt die het bovenbeschreven onderzoek heeft ondergaan, neemt de verhoogde concentratie HDO in het lichaamswater langzaam af. Bij een normaal leefpatroon is de tijd waarin de helft van de extra hoeveelheid HDO moleculen wordt uitgescheiden ongeveer 12 dagen. Het duurt dus ruim drie maanden voordat de concentratie HDO in het lichaamswater weer op het oorspronkelijke niveau is. Bij sommige patiënten kan het nodig zijn om binnen drie maanden na de eerste bepaling opnieuw het massapercentage lichaamswater te bepalen.

- 2p **12** Leg uit of het mogelijk is om kort na de eerste bepaling (bijvoorbeeld binnen een maand) opnieuw het massapercentage lichaamswater correct te bepalen door inname van D_2O .

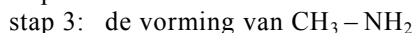
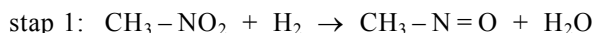
Organische verbindingen waarvan de moleculen NO_2 groepen bevatten, worden nitroverbindingen genoemd. Nitroverbindingen kunnen reageren met waterstof. De NO_2 groep wordt daarbij omgezet tot een NH_2 groep. Zo kan nitromethaan met waterstof worden omgezet tot methaanamine:



Reactie 1 is een sterk exotherme reactie.

- 3p **13** □ Bereken de reactiewarmte (298 K, $p = p_0$) van reactie 1 in J per mol nitromethaan. Gebruik Binas-tabel 57; de vormingswarmte van nitromethaan (g) bedraagt $-0,81 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ (298 K, $p = p_0$).

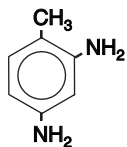
Reactie 1 verloopt in drie opeenvolgende stappen, die hieronder zijn weergegeven:



- 3p **14** □ Geef de reactievergelijkingen van de stappen 2 en 3. Noteer hierin de organische stoffen in structuurformules. Noteer je antwoord als volgt:
 reactievergelijking van stap 2: ...
 reactievergelijking van stap 3: ...

De reactie van nitroverbindingen met waterstof wordt in de industrie onder andere toegepast bij de bereiding van de stof die wordt aangeduid met de afkorting TDA.

De structuurformule van TDA is hieronder weergegeven:

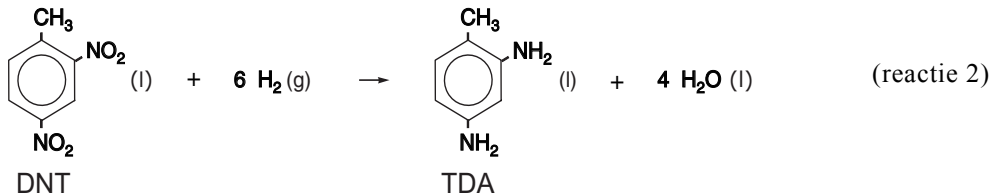


TDA

TDA is een belangrijke grondstof voor polyurethanen. Polyurethanen worden onder andere toegepast in matrassen, sportschoenen en PUR schuim.

- 3p **15** □ Geef de systematische naam van TDA.

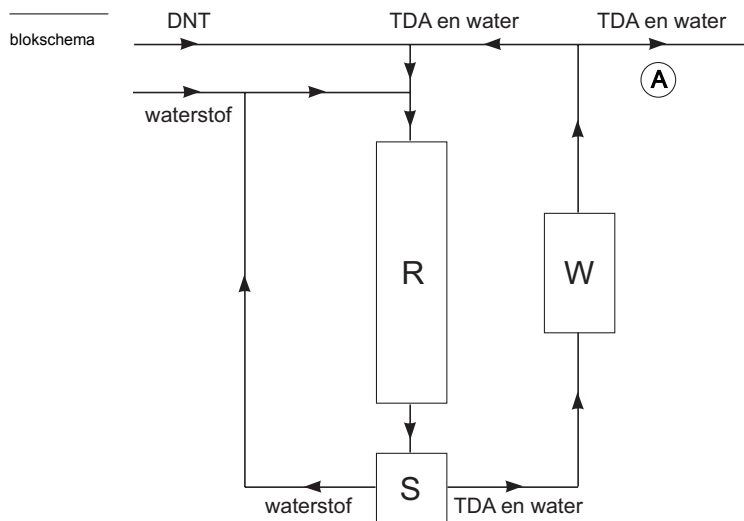
Bij de industriële bereiding van TDA wordt een grondstof gebruikt die wordt aangeduid met de afkorting DNT. Deze bereiding verloopt volgens reactie 2:



Reactie 2 is evenals reactie 1 exotherm. Het warmte-effect van dit soort reacties wordt (vrijwel) uitsluitend veroorzaakt door de omzetting van NO_2 groepen tot NH_2 groepen. Het is in de industrie gebruikelijk om hoeveelheden stof niet in mol uit te drukken maar in kg of in ton.

- 3p **16** □ Leg uit of de hoeveelheid warmte die vrijkomt bij de bereiding van een kg TDA volgens reactie 2 groter of kleiner is dan of (ongeveer) gelijk is aan de hoeveelheid warmte die vrijkomt bij de bereiding van een kg methaanamine volgens reactie 1.

De researchafdeling van een chemisch bedrijf heeft een nieuw continu proces ontworpen om TDA te bereiden volgens reactie 2. Hieronder is dit nieuwe proces in een blokschema weergegeven.



R = Reactor

S = Scheider

W = Warmtewisselaar

Om veiligheidsredenen moet de temperatuur in de reactor laag worden gehouden. Om dit te realiseren wordt steeds een kleine hoeveelheid DNT aan een mengsel van TDA en water toegevoegd. Dit mengsel wordt samen met de waterstof in de reactor gepompt.

Het mengsel van TDA en water treedt op als warmtebuffer. Het neemt de warmte op die bij de reactie vrijkomt en staat deze weer af in de warmtewisselaar. Een klein deel van het mengsel van TDA en water wordt bij (A) afgevoerd; het grootste gedeelte wordt teruggeleid in de reactor.

Bij een bepaalde opzet van dit continue proces wordt per minuut 25,0 g DNT gemengd met een kg van het mengsel van TDA en water.

- 5p 17 Bereken hoeveel gram van het mengsel van TDA en water dat uit de warmtewisselaar komt, bij (A) per minuut moet worden afgevoerd. Ga er bij de berekening vanuit dat de molverhouding TDA : water in dit continue proces gelijk blijft.

Huilfactor in uien

Deze opgave gaat over het artikel 'Japanners ontdekken enzym dat tranen trekt bij uien snijden' uit NRC Handelsblad. Een deel van dit artikel is afgedrukt in het informatieboekje dat bij dit examen hoort. Lees het artikel en beantwoord vervolgens de vragen.

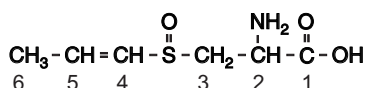
In het artikel is beschreven welke reactie optreedt wanneer LF in aanraking komt met water.

- 4p 18 Geef de vergelijking van deze reactie. Noteer hierin de ontstane zuren in ongeïoniseerde vorm en de organische stoffen in structuurformules; de structuurformule van LF is $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{S} = \text{O}$.

Let op: de laatste vragen van dit examen staan op de volgende pagina.

In de volledige naam van PRENCISO (regel 15) komen aanduidingen voor die betrekking hebben op de ruimtelijke structuur van een PRENCISO molecuul.

Hieronder is de structuurformule van PRENCISO weergegeven. Hierin zijn de koolstofatomen voorzien van een nummer.



- 3p **19** Noem de twee aanduidingen die betrekking hebben op de ruimtelijke structuur van PRENCISO en geef bij elke aanduiding aan op welk structuuronderdeel deze betrekking heeft. Maak hierbij gebruik van de hierboven weergegeven nummering van de koolstofatomen.

In het artikel worden twee manieren genoemd die ervaren koks gebruiken om de “tranenvloed te kunnen keren”.

- 2p **20** Verklaar voor elk van deze twee manieren waarom deze helpt tegen de tranenvloed.

In het artikel wordt zeer in het kort beschreven hoe de basenvolgorde in het gen is opgehelderd (regels 22-24). Deze beschrijving roept verschillende vragen op. Met name bij de vermelding van “**de** basenvolgorde van het DNA” dringt zich behalve de vraag of dit de basenvolgorde op de matrijsstreng dan wel op de coderende streng betreft, een andere kritische vraag op.

Stel, jij besluit de onderzoekers een vraag te mailen naar aanleiding van “**de** basenvolgorde” in het artikel. Om de onderzoekers een indruk te geven van je kennis op het gebied van aminozuurvolgorde en basenvolgorde in het DNA, leid jij je vraag in met enkele zinnen waaruit deze kennis blijkt.

- 3p **21** Geef zo’n inleiding en formuleer de vraag. Gebruik in je inleiding gegevens uit Binas-tabel 70E.

Aan het eind van het artikel (regels 25-27) wordt een conclusie vermeld die de Japanse onderzoekers zouden hebben getrokken uit verschillende experimenten. De resultaten van deze experimenten zijn gepubliceerd in *Nature*. Ze zijn wat betreft de LF vorming samengevat in figuur 1 in het informatieboekje dat bij dit examen hoort. Op basis van hun onderzoekingen hebben de Japanners ook een schema opgesteld van de reacties die plaatsvinden wanneer uien worden gesneden. Dit schema staat afgebeeld in figuur 2 van het informatieboekje. Voor hun experimenten beschikten de Japanse onderzoekers over oplossingen van PRENCISO, van LFS en van AL (= alliinase-extract, zonder LFS, uit uien). De conclusie die in het artikel in NRC Handelsblad is vermeld (regels 25-27), is niet geheel in overeenstemming met het schematische overzicht van figuur 2: LFS zet namelijk PRENCISO niet om.

- 2p **22** Verbeter de zin uit de regels 25-27 zo dat de vorming van de “moleculaire tranentrekker” wel juist wordt verklaard.

Het thiosulfinaat dat eveneens wordt gevormd wanneer uien worden gesneden, is verantwoordelijk voor de geur en de smaak van de uien. De hoeveelheden thiosulfinaat die bij de experimenten van de Japanse onderzoekers zijn gevormd, kunnen ook in een figuur als figuur 1 worden samengevat. Op de uitwerkbijlage is de aanzet voor zo’n figuur gegeven.

- 3p **23** Teken in de figuur op de uitwerkbijlage schematisch de hoeveelheden thiosulfinaat die bij de experimenten van de Japanse onderzoekers zijn gevormd.

Einde