

Examen VWO

2014

tijdvak 2
woensdag 18 juni
13.30 - 16.30 uur

scheikunde (pilot)

Dit examen bestaat uit 26 vragen.

Voor dit examen zijn maximaal 68 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.

Stabilisator voor PVC

PVC wordt in de chemische industrie op grote schaal gemaakt door polymerisatie van chlooretheen. PVC wordt vervolgens in korrelvorm geleverd aan fabrieken waar men van PVC bijvoorbeeld kozijnen, deuren, waterleidingen en kabels maakt. Hierbij wordt gebruikgemaakt van het feit dat PVC een thermoplast is.

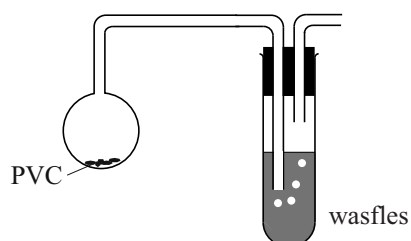
- 2p 1 Leg uit met behulp van begrippen op microniveau (deeltjesniveau) dat PVC een thermoplast is.

Voorafgaand aan de verwerking tot kozijn voegt men aan de PVC-korrels allerlei stoffen toe, zoals kleurstoffen en stabilisatoren. Als PVC wordt verwarmd zonder een stabilisator, ontleedt het bij verwarmen waarbij waterstofchloride ontstaat. Bij deze ontleding ontstaan in moleculen PVC zogenoemde geconjugeerde bindingen. Daarbij zijn om en om C–C en C=C bindingen aanwezig. De H atomen rondom de C=C bindingen nemen hierbij de *trans*-configuratie aan.

- 4p 2 Geef met behulp van structuurformules deze reactie van PVC weer. Geef hierbij een fragment uit het midden van een PVC keten weer, bestaande uit totaal 6 koolstofatomen.

Om deze ontleding te onderzoeken, verwarmt een groepje leerlingen een monster van 1,0 g PVC-korrels. Om te bewijzen dat het gas waterstofchloride is, voeren de leerlingen de proef uit in een opstelling zoals in figuur 1 schematisch is weergegeven. In de wasfles is uitsluitend water aanwezig.

figuur 1



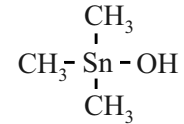
Om aan te tonen dat bij het verwarmen van PVC waterstofchloride is ontstaan, voeren de leerlingen na de proef twee afzonderlijke experimenten uit met monsters van de inhoud van de wasfles.

- 4p 3 Leg uit welke chemicaliën de leerlingen bij deze twee experimenten kunnen gebruiken en geef aan welke waarnemingen ze zullen doen, indien waterstofchloride aanwezig is in het monster.

Uit onderzoek is gebleken dat het waterstofchloride dat bij de ontleding ontstaat, deze ontleding verder katalyseert. Aan PVC worden daarom stabilisatoren toegevoegd die als functie hebben waterstofchloride te binden.

Vaak worden zogenoemde organo-tinverbindingen gebruikt. Dit zijn stoffen met de algemene formule $R_n\text{SnY}_{4-n}$, waarbij $n = 1, 2, 3$ of 4 . R is een organische groep (methyl, ethyl, etc). Y is een karakteristieke groep, bijvoorbeeld een Cl atoom of een OH groep.

De covalentie van het tinatoom is in deze verbindingen dus gelijk aan vier. Een voorbeeld van een organo-tinverbinding, trimethylhydroxytin, is hiernaast weergegeven.



Een veelgebruikte stabilisator is dibutyltinmaleaat. Het tinatoom is hierin door twee estergroepen gebonden aan één maleaatgroep. De naam maleaat is afgeleid van maleïnezuur (*cis*-buteendizuur). Esters van maleïnezuur worden maleaten genoemd. Tevens zijn twee butylgroepen gebonden aan het tinatoom.

Bij de reactie van dibutyltinmaleaat met waterstofchloride ontstaan butaan en monobutyl-monochloortinmaleaat.

- 4p **4** Geef met behulp van structuurformules de reactievergelijking voor de reactie van dibutyltinmaleaat met waterstofchloride.

Aan PVC wordt meestal 1,0 massa% stabilisator toegevoegd. Per jaar wordt wereldwijd $2,5 \cdot 10^7$ ton PVC geproduceerd. Dat betekent dat ook een grote hoeveelheid van het vrij schaarse metaal tin nodig is voor de synthese van organotin-stabilisatoren. De massa van een mol dibutyltinmaleaat bedraagt 347 g mol^{-1} .

- 2p **5** Bereken hoeveel ton tin per jaar nodig is om de hoeveelheid stabilisator te maken die nodig is om $2,5 \cdot 10^7$ ton PVC te stabiliseren. Ga er voor de berekening van uit dat uitsluitend dibutyltinmaleaat wordt gebruikt.

Elektrolyse met kobalt

Waterstof kan door middel van elektrolyse gevormd worden uit water. De materiaalkeuze voor de positieve elektrode (anode) vormt daarbij een lastig probleem. Platina is geschikt, maar veel te duur en daarom onbruikbaar op industriële schaal. Metalen zoals ijzer zijn ongeschikt omdat een anode van ijzer tijdens de elektrolyse wordt aangetast.

- 2p **6** Geef aan wat in dit verband wordt bedoeld met het woord 'aangetast' en leg uit waarom dit probleem zich niet bij de negatieve elektrode voordoet.
- 1p **7** Geef aan waarom een positieve elektrode van platina niet wordt aangetast.

In het vakblad 'Science' is een artikel verschenen over een onderzoek naar het gebruik van een alternatief elektrodemateriaal. De in het onderzoek gebruikte elektrodes bevatten aan het oppervlak een dunne laag van het materiaal indiumtinoxide ITO. ITO bestaat voor 90% uit indiumoxide en 10% tin(IV)oxide. Afgaand op de soort stoffen waaruit ITO bestaat, is het niet vanzelfsprekend dat deze vaste stof de elektrische stroom geleidt.

- 2p **8** Leg uit op microniveau (deeltjesniveau) dat het niet te verwachten is dat ITO elektrische stroom geleidt.

De onderzoekers maakten een oplossing van kaliumfosfaat in water. Ze brachten de oplossing door toevoeging van nog één andere soort stof op $\text{pH} = 7,00$. De fosfaationen worden hierbij geheel omgezet tot twee andere ionen.

- 2p **9** Leg uit welke soort stof de onderzoekers hebben toegevoegd om de pH van de oplossing op 7,00 te brengen.
- 3p **10** Ga met een berekening na van welke soort ionen, ontstaan uit de fosfaationen, de concentratie het grootst is bij $\text{pH} = 7,00$ (298 K).

Aan de gevormde oplossing werd kobalt(II)nitraat toegevoegd tot een concentratie van $5,0 \cdot 10^{-4}$ M. In deze oplossing plaatsten de onderzoekers twee ITO-elektrodes. Toen de stroom werd ingeschakeld, ontstond een zwart steenachtig laagje van kobalt(III)fosfaat op het oppervlak van de ITO-anode. Tevens werd aan de anode zuurstof gevormd en aan de kathode (negatieve elektrode) waterstof.

De onderzoekers veronderstellen dat op en aan de ITO-anode de volgende reacties verlopen:

reactie 1: Co^{2+} ionen worden omgezet tot Co^{3+} ionen.

reactie 2: De Co^{3+} ionen reageren met fosfaationen tot kobalt(III)fosfaat, dat zich als een vaste stof afzet op de elektrode.

reactie 3: Een deel van de Co^{3+} ionen uit het kobalt(III)fosfaat wordt omgezet tot Co^{4+} ionen; deze ionen blijven gebonden aan de elektrode.

reactie 4: De ontstane Co^{4+} ionen reageren aan het oppervlak van de elektrode met watermoleculen, onder vorming van Co^{2+} ionen en losse zuurstofatomen.

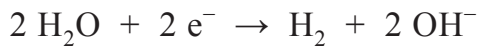
reactie 5: De losse zuurstofatomen verenigen zich tot zuurstofmoleculen.

De Co^{2+} ionen die in reactie 4 ontstaan, komen weer in de oplossing. De Co^{2+} ionen treden dus op als katalysator bij deze elektrolyse.

- 2p 11 Geef aan welke van de reacties 1, 2 en 3 halfreacties zijn. Licht je antwoord toe. Geef je antwoord als volgt weer:
reactie 1: dit is wel/niet een halfreactie want ...
reactie 2: dit is wel/niet een halfreactie want ...
reactie 3: dit is wel/niet een halfreactie want ...

- 2p 12 Geef de vergelijkingen van de beide halfreacties van reactie 4 en de totale vergelijking.

De vergelijking van de halfreactie voor de vorming van waterstof aan de kathode is hieronder weergegeven.



De onderzoekers hebben een stroomdichtheid gemeten van $0,10 \text{ mA cm}^{-2}$ aan de elektrodes.

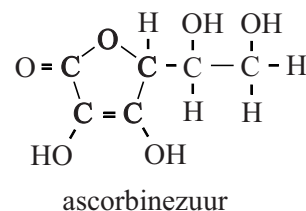
- 3p 13 Bereken hoeveel mL waterstof ($T = 298 \text{ K}$, $p = p_0$) aan de kathode in een uur wordt geproduceerd per cm^2 .
Gebruik onder andere de volgende gegevens:
– $1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$;
– de lading van 1 mol elektronen bedraagt $9,64853 \cdot 10^4 \text{ C}$;

In gevecht tegen bloedarmoede

Circa 1,6 miljard mensen lijden aan bloedarmoede. Met name in ontwikkelingslanden is bloedarmoede een probleem, doordat voedsel vaak arm aan ijzer is. Daarom wordt gezocht naar manieren waarop voedsel verrijkt kan worden met goed opneembaar ijzer.

Om ijzer te kunnen opnemen, moet Fe^{3+} eerst worden omgezet tot Fe^{2+} . Dit gebeurt in de twaalfvingerige darm. Bij deze omzetting is het enzym DcytB betrokken.

Vitamine C (ascorbinezuur) wordt hierbij omgezet tot dehydro-ascorbinezuur. De ring van ascorbinezuur blijft hierbij intact en alleen de beide OH groepen aan de ring worden omgezet tot ketongroepen.

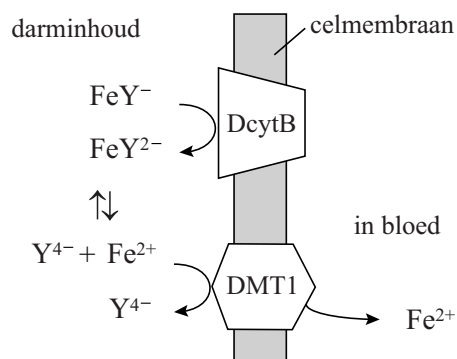


- 3p 14 Geef de vergelijking in structuurformules van de halfreactie van ascorbinezuur tot dehydro-ascorbinezuur.

De Nederlandse firma AkzoNobel heeft een stof ontwikkeld om voedsel met goed opneembaar ijzer te verrijken: Ferrazone[®] (NaFeY).

Ferrazone[®] is een zout dat bestaat uit Na^+ ionen en FeY^- ionen. Een FeY^- ion wordt gevormd als Fe^{3+} en het zwakke zuur EDTA (H_4Y) worden samengevoegd. Als Ferrazone[®] via voeding het menselijk lichaam binnenkomt, lost het volledig op en valt het uiteen in Na^+ en FeY^- . De FeY^- ionen nemen in het lichaam niet deel aan neerslagreacties.

Hiernaast is de opname van Fe^{2+} uit FeY^- in de darmen weergegeven. In de twaalfvingerige darm zet het enzym DcytB FeY^- om tot FeY^{2-} . Het eiwit DMT1 transporteert Fe^{2+} vervolgens door het celmembraan van de darmwand: het ijzer is nu opgenomen en kan door het lichaam worden gebruikt voor bijvoorbeeld zuurstoftransport.



De pH dicht bij de darmwand is laag. Dit draagt bij aan het vrijkomen van de ijzer(II)ionen uit FeY^{2-} .

- 2p 15 Leg uit dat de lage pH bijdraagt aan het vrijkomen van de ijzer(II)ionen uit FeY^{2-} .

De vrije Fe^{2+} ionen worden door het zogeheten ionkanaal van het eiwit DMT1 getransporteerd. Het ionkanaal wordt gevormd door enige α -helices van het eiwit. In de eiwitketen bevindt zich een aminozuureenheid Asp. Men vermoedt dat deze aminozuureenheid een rol speelt in het binden en transporteren van Fe^{2+} .

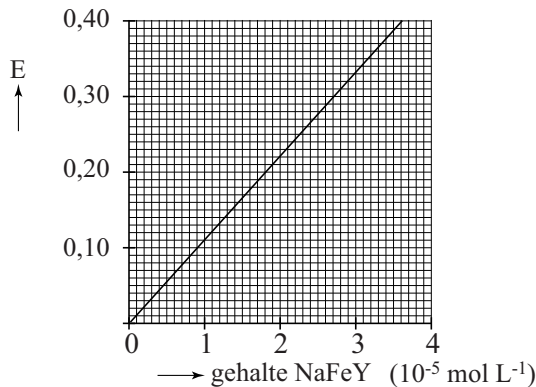
De zijketen van Asp bevat een negatieve lading en wordt schematisch weergegeven met Asp^- . Het fragment in DMT1 dat de bindingsplek bevat is $\sim \text{Leu} - \text{Asp}^- - \text{Pro} \sim$.

- 4p 16 Geef het fragment $\sim \text{Leu} - \text{Asp}^- - \text{Pro} \sim$ weer in structuurformule. Geef in deze structuurformule ook de negatieve lading aan.

Uit onderzoek bleek dat kinderen die dagelijks meelpap kregen met Ferrazone[®] minder vaak bloedarmoede hadden. Zodoende wordt NaFeY aan voedingsproducten toegevoegd. Om het gehalte ijzer in met Ferrazone[®] verrijkt meel te bepalen, maakt men gebruik van een spectrofotometrische bepaling die volgens onderstaande beschrijving wordt uitgevoerd.

10 gram meel wordt afgewogen en gemengd met 30 mL water. Door te schudden lost alle NaFeY op. Na filtratie wordt 15 mL filtraat gemengd met fenantroline en vitamine C. Alle Fe^{3+} wordt zo omgezet tot een complex van Fe^{2+} en fenantroline. Het ontstane deeltje geeft de oplossing een oranje kleur. De intensiteit van deze kleur is recht evenredig met de concentratie ijzerionen. De verkregen oplossing wordt met water aangevuld tot 100 mL. De extinctie (absorptie) van deze oplossing wordt vergeleken met een vooraf bepaalde ijklijn. De resultaten hiervan zijn weergegeven in diagram 1.

diagram 1



Bij een dergelijke bepaling bleek de extinctie van een monster van 10 gram meel 0,378 te bedragen.

- 4p 17 Bereken het gehalte ijzer in het onderzochte meel in massa-ppm.

In ontwikkelingslanden wordt de lokale markt minder goed gecontroleerd. Om te voorkomen dat meel zonder of met te weinig NaFeY toch van de naam Ferrazone[®] wordt voorzien, moet een testkit worden samengesteld waarmee een handelaar kan bepalen of het meel daadwerkelijk de gewenste hoeveelheid Ferrazone[®] bevat. Zo'n testkit moet goedkoop zijn en kan daarom wel glaswerk en chemicaliën bevatten maar geen spectrofotometer.

- 2p 18 Beschrijf wat een dergelijke testkit, behalve glaswerk en chemicaliën, moet bevatten en hoe hiermee bepaald kan worden of meel de gewenste hoeveelheid Ferrazone[®] bevat.

Methylethanoaat

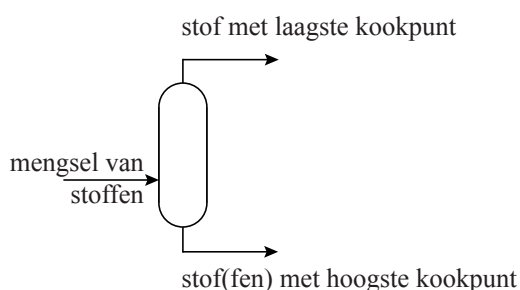
Methylethanoaat is in gebruik als oplosmiddel en als basis voor lakken. De productie van methylethanoaat ($C_3H_6O_2$) gebeurt door estervorming uit methanol en ethaanzuur. Als katalysator wordt zwavelzuur toegepast. Deze estervorming is een evenwichtsreactie.



- 2p 19 Bereken de reactiewarmte van deze reactie. Gebruik hierbij onder andere de volgende gegevens:
- de vormingswarmte van methylethanoaat bedraagt $-4,46 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$;
 - het gevormde water komt vrij als vloeistof.

Doordat de vorming van methylethanoaat een evenwichtsreactie is, zijn na de estervorming enkele scheidingsstappen nodig om het mengsel van stoffen afkomstig uit de reactor te scheiden. Deze scheiding kan worden bereikt met destillatie. Uit de reactor komt een mengsel van vijf stoffen: ethaanzuur, methanol, methylethanoaat, water en zwavelzuur. In een destillatiestap wordt steeds één stof uit het mengsel afgescheiden. Aangenomen mag worden dat de scheiding volledig is. In dat geval zijn vier destillatiestappen nodig na de reactie om het mengsel volledig te scheiden. Dit gebeurt in destillatiekolommen, waarvan er in figuur 1 één schematisch is weergegeven.

figuur 1



- 2p 20 Leg uit, met behulp van gegevens uit de tabel met kookpunten hieronder, wat de minimumtemperatuur moet zijn om in de tweede destillatiekolom een scheiding te bewerkstelligen ($p = p_0$).

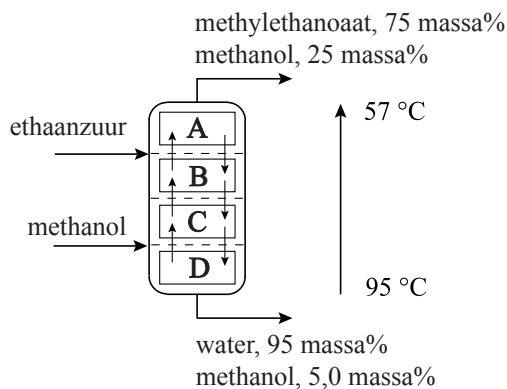
| stof | kookpunt ($^{\circ}\text{C}$, $p = p_0$) |
|-----------------|---|
| ethaanzuur | 118 |
| methanol | 65 |
| methylethanoaat | 57 |
| water | 100 |
| zwavelzuur | 330 |

In de jaren '80 van de vorige eeuw heeft men een chemisch technologisch proces ontwikkeld, waarin een reactor en een destillatietoren worden gecombineerd. Dit proces heet 'reactieve destillatie'. Door tijdens de reactie het reactiemengsel te verwarmen, verdampt methylethanoaat uit het reactiemengsel.

- 2p 21 Leg uit wat de invloed is op de ligging van het evenwicht wanneer methylethanoaat uit het reactiemengsel verdampt.

Aan de universiteit van Oldenburg in Duitsland zijn experimenten gedaan om de productie van methylethanoaat te verbeteren. Deze experimenten zijn gedaan in een fabriek op kleine schaal, een zogenoemde proeffabriek. In de proeffabriek wordt de 'reactieve destillatie' uitgevoerd in een zogenoemde reactieve-destillatiekolom. Deze kolom is verdeeld in vier compartimenten en staat verticaal, zoals in figuur 2 is weergegeven. In compartiment C vindt de reactie plaats. De plaatsen waar ethaanzuur en methanol worden toegevoegd, zijn ook aangegeven. In de kolom neemt de temperatuur van beneden naar boven geleidelijk af van 95 °C naar 57 °C. Het ethaanzuur en de methanol worden van te voren op de vereiste temperatuur gebracht.

figuur 2



Ethaanzuur is in een deel van de kolom ook extractiemiddel: alle water en in mindere mate methanol lossen in het ethaanzuur op, methylethanoaat lost slecht op.

- 2p 22 Leg uit waarom water beter oplost in ethaanzuur dan methylethanoaat.

In de reactieve-destillatiekolom vindt een voortdurende uitwisseling van stoffen tussen de compartimenten plaats: vloeistoffen/oplossingen stromen van boven naar beneden en van beneden naar boven, gassen stromen alleen naar boven.

Wat in de verschillende compartimenten gebeurt, hangt af van de vulling van dat compartiment, de zogenoemde pakking. In de bovenbedoelde reactieve-destillatiekolom worden drie soorten pakkingen gebruikt:

- destillatiepakking: deze zorgt voor een optimaal verloop van een destillatie;
- extractiepakking: deze zorgt voor een optimaal verloop van een extractie;
- reactiepakking: deze zorgt voor een optimaal verloop van een reactie.

Aan de reactiepakking is eveneens de katalysator voor de vorming van methylethanoaat gebonden. Deze katalysator hoeft dus niet uit het reactiemengsel te worden verwijderd.

Per compartiment kunnen in principe drie verschillende soorten pakkingen tegelijk worden toegepast. De reactiepakking bevindt zich alleen in compartiment C.

3p **23** Geef voor de compartimenten B en C aan welke stoffen het compartiment van boven en van onder binnenkomen wanneer de kolom in bedrijf is. Gebruik figuur 2. Houd er rekening mee dat:

- stoffen onder hun kookpunt ook in dampvorm kunnen voorkomen;
- stoffen boven hun kookpunt ook in oplossing kunnen voorkomen.

Geef je antwoord in de vorm:

compartiment B: stof (stoffen) die van boven komt (komen): ...

compartiment B: stof (stoffen) die van beneden komt (komen): ...

compartiment C: stof (stoffen) die van boven komt (komen): ...

compartiment C: stof (stoffen) die van beneden komt (komen): ...

2p **24** Leg uit welk type (welke typen) pakking(en) in compartiment B wordt (worden) toegepast.

In figuur 2 zijn ook de resultaten vermeld die zijn verkregen in de proeffabriek van de universiteit van Oldenburg.

2p **25** Leg aan de hand van figuur 2 uit hoe groot het rendement is van de productie van methylethanoaat ten opzichte van ethaanzuur.

Een ingenieur gaat op basis van de gegevens van de proeffabriek een schatting maken voor de bouw van een echte fabriek. Deze fabriek moet $2,5 \cdot 10^4$ ton methylethanoaat per jaar gaan produceren.

5p **26** Bereken hoeveel kg mengsel van water en methanol per uur onder uit de reactieve-destillatiekolom komt in de echte fabriek.

- Neem aan dat de fabriek 360 dagen per jaar continu kan produceren.
- Gebruik bij je berekening de samenstelling van de stromen, zoals die in de proeffabriek gevonden zijn.