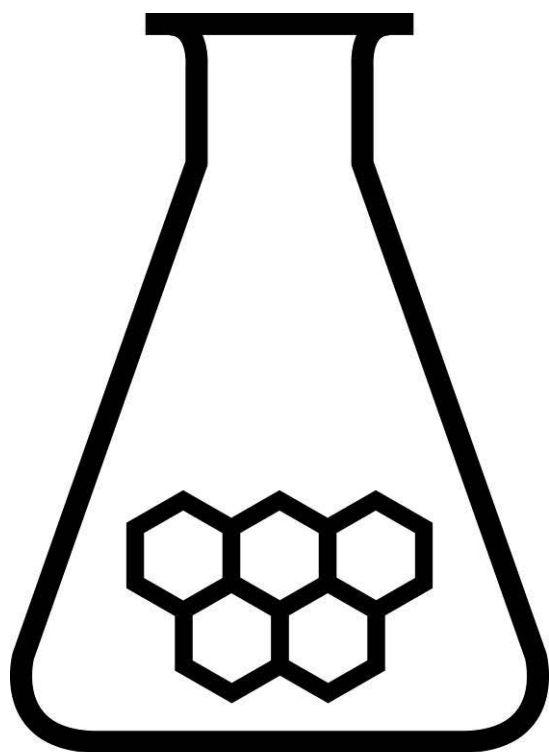


# NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

## ANTWOORDMODEL VOORRONDE 2

(de week van)  
woensdag 12 april 2006



# SCHEIKUNDE OLYMPIADE



- Deze voorronde bestaat uit 27 deelvragen verdeeld over 5 opgaven
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 punten (geen bonuspunten)
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert
- Bij de correctie van het werk moet bijgaand antwoordmodel worden gebruikt. Daarnaast gelden de algemene regels, zoals die bij de correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt. Consequente toepassing van een fout antwoord op een vorige vraag wordt, mits beantwoording niet aanzienlijk eenvoudiger wordt, goed gerekend.



## Insecticide

**totaal 18 punten**

### 1 ◊ Maximaal 3

- notie dat broom-in-het-donker een reagens is voor onverzadigde verbindingen 1
- er treedt geen reactie op, dus een molecuul gammexaan bevat geen dubbele en drievoudige bindingen / in een molecuul gammexaan komen alleen enkelvoudige bindingen tussen koolstofatomen voor 2

Indien een antwoord is gegeven als: „Wanneer broom in het donker reageert, is de stof onverzadigd. Gammexaan reageert niet, dus er komen geen dubbele bindingen in het molecuul voor.” 2

Indien een antwoord is gegeven als: „Wanneer broom in het donker reageert, is de stof onverzadigd. Gammexaan reageert niet, dus er komen geen drievoudige bindingen in het molecuul voor.” 2

Indien een antwoord is gegeven als: „Broom in het donker reageert niet, dus gammexaan is geen onverzadigde verbinding.” 2

### 2 ◊ Maximaal 4

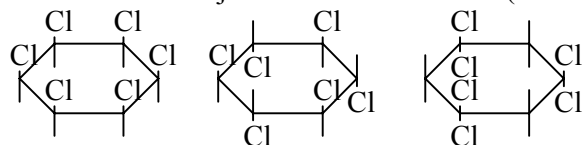
- berekening van het aantal mmol zilverchloride dat is neergeslagen: 430 delen door 143,3 1
- aantal mmol chlooratomen in 145 mg gammexaan = aantal mmol neergeslagen zilverchloride 1
- berekening van het aantal mmol gammexaan dat heeft gereageerd: 145 delen door 291 1
- berekening van het aantal chlooratomen per molecuul gammexaan (is gelijk aan het aantal mmol chlooratomen per mmol gammexaan): aantal mmol chlooratomen delen door aantal mmol gammexaan 1

### 3 ◊ Maximaal 3

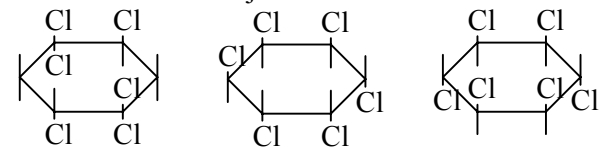
- berekening massa van 6 chlooratomen: 213 u 1
- berekening van het verschil tussen de molecuulmassa van gammexaan en de massa van 6 chlooratomen: 291 u minus de berekende massa van 6 chlooratomen 1
- constatering dat dit verschil groter is dan de massa van 6 koolstofatomen en kleiner dan de massa van 7 koolstofatomen 1

### 4 ◊ Maximaal 8

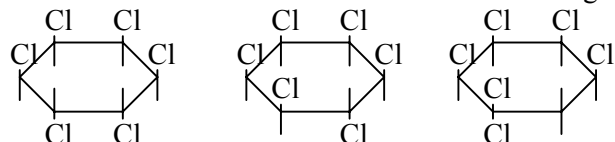
Voorbeelden van juiste structuurformules (met een hoge symmetrie) zijn:



- per juiste structuurformule 4
- Voorbeelden van onjuiste structuurformules die een iets lagere symmetrie hebben, zijn:



- voor dergelijke structuurformules, per formule 2
- Voorbeelden van structuurformules met een te lage symmetrie:



- voor dergelijke structuurformules 0

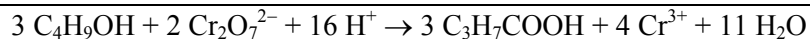
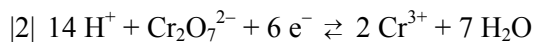
*Identieke structuurformules (bijvoorbeeld dezelfde structuurformule in verschillende notatie of dezelfde structuurformule in verschillende conformatie) moeten als één structuurformule worden opgevat.*



## Puzzel met zure bijmaak

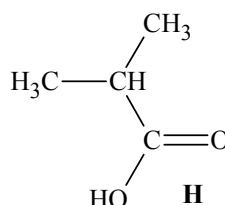
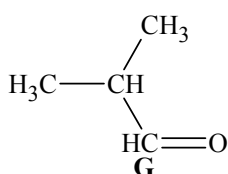
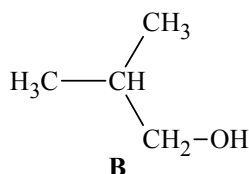
totaal 19 punten

### 5 $\square$ Maximaal 6



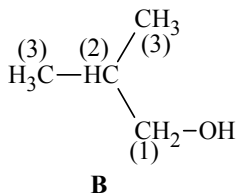
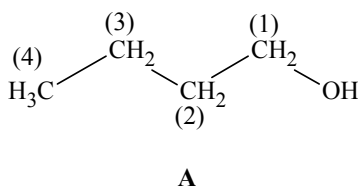
- juiste formules voor de pijl in de eerste halfreactie 1
- juiste formules en  $\text{e}^-$  na de pijl in de eerste halfreactie 1
- juiste coëfficiënten in de eerste halfreactie 1
- tweede halfreactie juist 1
- alle formules in de onderste vergelijking juist 1
- juiste coëfficiënten in de onderste vergelijking 1

### 6 $\square$ Maximaal 4



- juiste structuurformule van de (primaire) alcohol 2
- **G**: zelfde koolstofskelet met aldehydgroep i.p.v. hydroxy 1
- **H**: zelfde koolstofskelet met zuurgroep i.p.v. hydroxy 1

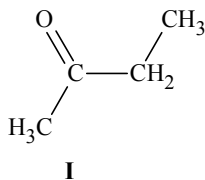
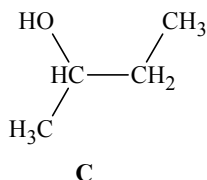
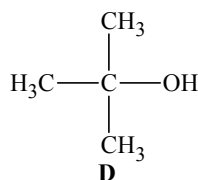
### 7 $\square$ Maximaal 3



Als je kijkt naar de C-atomen hebben in **A** alle 4 atomen een andere chemische omgeving (let op nummering); er zijn dus 4 signalen. In **B** hebben twee C-atomen dezelfde chemische omgeving. Dit levert drie signalen.

- notie dat de signaalpositie afhankelijk is van de omgeving van de C-atomen 2
- notie dat **B** drie soorten C heeft (en **A** vier) 1

### 8 $\square$ Maximaal 3



- notie dat **D** een tertiaire en **C** een secundaire alcohol is 1
- juiste structuurformules **C** en **D** 1
- **I**: zelfde skelet als **C** met oxogroep in plaats van hydroxy 1

### 9 $\square$ Maximaal 3

- notie dat optische activiteit mogelijk is met een asymmetrisch centrum 1
- conclusie dat alleen alcohol **C** een asymmetrisch C-atoom heeft (en dus optisch actief kan zijn) 2



## Puzzel met zoete bijmaak

totaal 18 punten

### 10 ◊ Maximaal 4

Het juiste antwoord is  $-1,48\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\frac{12,5\text{ g A}}{100\text{ g oplossing}} = \frac{12,5\text{ g A}}{87,5\text{ g water}} = \frac{143\text{ g A}}{\text{kg water}}$ ; vriespunt =  $0 - \frac{143}{180} \times 1,86$ ).

- notie dat de oplossing 12,5 g A per 87,5 g water bevat 1
- berekening van het aantal g A per kg water: 12,5 (g) delen door het gevonden aantal g water en vermenigvuldigen met  $10^3$  1
- berekening van het aantal mol A per kg water: aantal g A per kg water delen door 180 1
- berekening van de vpd en het vriespunt van de oplossing: het aantal mol A per kg water vermenigvuldigen met 1,86 K en dit aftrekken van  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  1

### 11 ◊ Maximaal 8

0,8640 g A levert bij volledige verbranding 0,5184 g  $\text{H}_2\text{O}$  en 1,2672 g  $\text{CO}_2$

0,8640 g A bevat dus  $\frac{2}{18} \cdot 0,5184 = 0,0576$  g H en  $\frac{12}{44} \cdot 1,2672 = 0,3456$  g C

en  $0,8640 - 0,0576 - 0,3456 = 0,4608$  g O

180 g A (1 mol) bevat  $\frac{180}{0,8640} \cdot 0,0576 = 12$  g H (= 12 mol),  $\frac{180}{0,8640} \cdot 0,3456 = 72$  g C (= 6 mol) en

96 g O (= 6 mol)

de molecuulformule van A =  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

- notie dat 0,5184 g  $\text{H}_2\text{O}$  is ontstaan 1
- notie dat 1,2672 g  $\text{CO}_2$  is ontstaan 1
- berekening van het aantal mol H atomen in 0,8640 g A: het aantal g  $\text{H}_2\text{O}$  dat is ontstaan delen door 18,02 en vermenigvuldigen met 2 1
- berekening van het aantal mol C atomen in 0,8640 g A (is gelijk aan het aantal mol  $\text{CO}_2$  dat is gevormd): het aantal g  $\text{CO}_2$  dat is ontstaan delen door 44,01 1
- berekening van het aantal mol A dat is opgelost: 0,8640 g delen door 180 ( $\text{g mol}^{-1}$ ) 1
- berekening van het aantal H atomen en het aantal C atomen per molecuul A: het aantal mol H atomen in 0,8649 g A delen door het aantal mol A dat is opgelost respectievelijk het aantal mol C atomen in 0,8649 g A delen door het aantal mol A dat is opgelost 1
- berekening van het aantal u O atomen per molecuul A: 180 u verminderen met het aantal H-atomen  $\times 1,008$  en met het aantal C-atomen  $\times 12,01$  1
- berekening van het aantal O atomen per molecuul A: aantal u O atomen per molecuul A delen door 16,00 en conclusie ten aanzien van de molecuulformule 1

*Bij onderling verwisselen van de twee eerste bolletjes: één punt aftrek.*

### 12 ◊ Maximaal 2

- A voldoet aan de formule  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  1
- conclusie dat A (komt voor in de natuur, geeft een pH-neutrale oplossing –is dus geen zuur–) een koolhydraat (sacharide, suiker, (poly)hydroxycarbonyl) is. 1

### 13 ◊ Maximaal 4

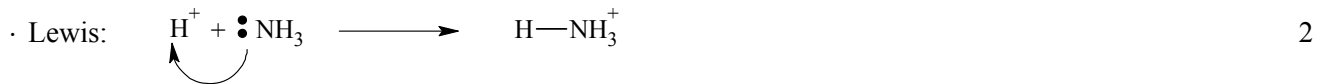
- notie dat A een hexose (een zes-suiker) is en dus in de structuurformule vijf hydroxygroepen en één carbonylgroep heeft. 1
- A (een onvertakte carbonylverbinding) heeft in zijn niet-cyclische vorm 3 asymmetrische centra: de carbonylgroep (CO-groep) is dus niet eindstandig (A is dus een ketohexose) 2
- conclusie dat  $\text{CH}_2\text{OHCO}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$  (bv. D-fructose) een mogelijke structuurformule is. 1



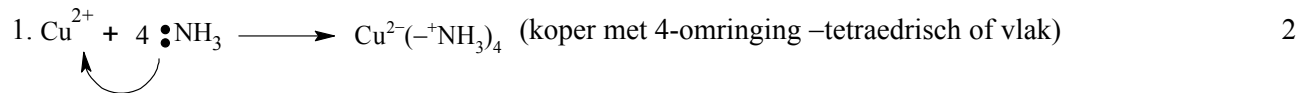
## Zacht bij zacht, hard bij hard

totaal 14 punten

### 14 ◊ Maximaal 4



### 15 ◊ Maximaal 4



### 16 ◊ Maximaal 3

- het evenwicht  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$  ligt kennelijk naar rechts 1
- $\text{Cu}^{2+}$  is een zacht lewiszuur (overgangsmetaal) 1
- $\text{Cu}^{2+}$  koppelt beter met de zachtere lewisbase  $\text{NH}_3$  1

### 17 ◊ Maximaal 3

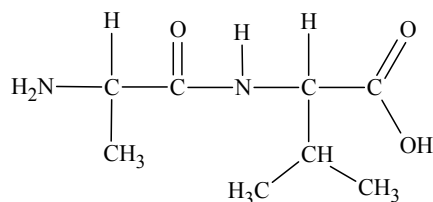
- $\text{H}_2\text{O}$  is een hardere base dan  $\text{NH}_3$  en  $\text{Al}^{3+}$  is een hard zuur 1
- Volgens de gegeven theorie moet dus  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  stabielere zijn dan  $\text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  1
- Het evenwicht ligt links 1



## Enzym: het actieve centrum (de pocket)

totaal 31 punten

### 18 ◊ Maximaal 3



- peptidebinding juist weergegeven 1
- peptidebinding tussen de juiste groepen 1
- rest van het molecuul 1

### 19 ◊ Maximaal 2

- $\text{HB} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B}^-$  1
- $K_z = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$  (of  $\text{p}K_z = \text{pH} - \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$ ) 1
- $\text{pH} = \text{p}K_z$  ( $K_z = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ) invullen in evenwichtsvoorwaarde en conclusie 1

### 20 ◊ Maximaal 5

- constatering dat alle zuur-basekoppels in de zure vorm zitten 1
- conclusie dat de pH dus lager moet zijn dan de  $\text{p}K_z$  van het koppel met het sterkste zuur 2
- constatering dat dat de  $\alpha$ -COOH-groep van alanine is, en conclusie dat  $\text{pH} < 2,3$  2

21 ◯ **Maximaal 5**

- formulering van voorwaarden waaraan moet zijn voldaan als het tetrapeptide een nettolading 0 heeft, bv: – van de vijf zuur-basekoppels hebben de twee sterkste zuren hun proton aan de twee sterkste basen afgestaan – de minst sterke basische groep is niet geprotoneerd 2
- conclusie dat de pH in ieder geval lager moet zijn dan de  $pK_z$  van de  $\alpha\text{-NH}_3^+$  groep van asparaginezuur (10,0) 1
- conclusie dat de pH hoger moet zijn dan de  $pK_z$  van de  $\text{NH}^+$  groep in de zijketen van histidine (6,0) 1
- pH is dus (ongeveer) 8,0 1

òf

- De pH is aanzienlijk lager dan de  $pK_z$  van de  $\alpha\text{-NH}_3^+$  groep van Asp en de  $\text{NH}_3^+$  groep in de zijketen van Lys, dus die groepen komen (vrijwel) voor 100% in de plus-vorm voor. 1
- De pH is aanzienlijk hoger dan de  $pK_z$  van de COOH groep in de zijketen van Asp en de  $\alpha\text{-COOH}$  groep van Ala, dus die groepen komen (vrijwel) voor 100% in de min-vorm voor. 1
- De pH is aanzienlijk hoger dan de  $pK_z$  van de  $\text{NH}^+$  groep in de zijketen van His, dus die groep komt (vrijwel) voor 100% in de ongeladen vorm voor. 1
- Dan heb je gemiddeld twee plus-ladingen en twee min-ladingen in het molecuul, dus netto lading 0. 2

22 ◯ **Maximaal 4**

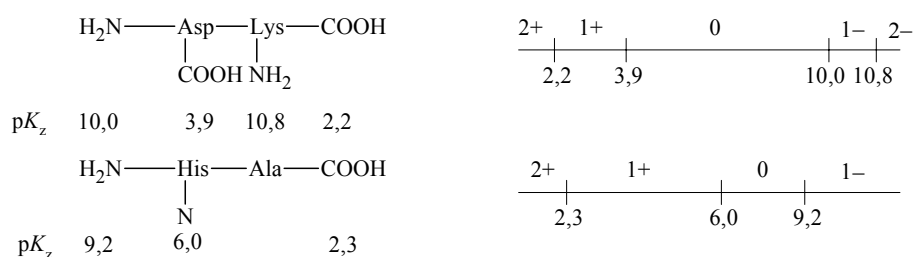


- per juist genoteerd hydrolyseproduct 2
- Indien uit de gegeven producten blijkt, dat 'aan de verkeerde kant van lysine is geknipt' 2

*Bij overigens correcte weergave met geladen groepen: minus 1 punt*

23 ◯ **Maximaal 3**

Bij de beantwoording moet duidelijk worden gemaakt, dat bij  $\text{pH} = 5,0$  het ladingverschil tussen beide producten maximaal is. Dit kan bijvoorbeeld door per product de nettoladingen voor verschillende pH-waarden te berekenen, en daaruit een pH-gebied af te leiden, waarin het ladingverschil maximaal is:



- vergelijking van totale lading van producten bij  $\text{pH} = 5,0$  en  $7,0$  2
- conclusie dat dit ladingsverschil groter is bij  $\text{pH} = 5,0$  1

*Indien slechts is uitgegaan van  $\text{pH} = 5,0$  en geconcludeerd dat de een neutraal en de ander positief is: maximaal 1 punt.*

24 ◯ **Maximaal 3**

- voor een goede binding tussen pocket en zijketen van lysine moet deze zijketen geladen zijn (zie tekst boven vraag 13) 1
- bij  $\text{pH} < 10,8$  is minder dan 50% van de lysine-zijketen (in het substraat) geladen, dus een kleinere bindingssterkte in het enzym-substraatcomplex 1
- bij lage pH ( $\text{pH} < 4$ ) zijn er in het enzymmolecuul geen minladingen meer aanwezig die voor de ionaire binding met de positieve staart van lysine zorgen; dit verklaart de afname van de bindingssterkte in het enzym-substraatcomplex bij lagere pH; dus een klokvormige curve 1

25 ◊ **Maximaal 2**

De pH-waarden waarbij 50% van het enzym aan het substraat is gebonden, komen overeen met de  $pK_z$  waarden van de zijketen van asparaginezuur (3,9) en lysine (10,8) (dus bij  $pH > 3,9$  heeft asparaginezuur een negatieve lading en bij  $pH < 10,8$  heeft lysine een positieve lading)

26 ◊ **Maximaal 2**

- de katalytische activiteit neemt toe met de pH 1
- het katalytisch actieve zuur-basekoppel zit dus in de basische vorm 1

27 ◊ **Maximaal 2**

- er is 50% katalytische activiteit bij  $pH = 6,0$  1
- dit komt overeen met de  $pK_z$ -waarde van histidine 1