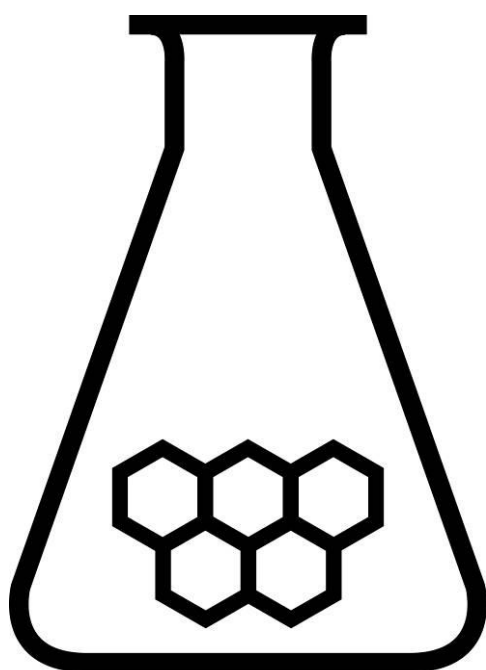


NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

OPGAVEN VOORRONDE 2

(de week van)
woensdag 12 april 2006



SCHEIKUNDE OLYMPIADE



- Deze voorronde bestaat uit 27 deelvragen verdeeld over 5 opgaven
- Gebruik voor elke opgave een apart antwoordvel, voorzien van naam
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 punten
- De voorronde duurt maximaal 2 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5^e druk (of 4^e druk)
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert



Een bepaald insectenbestrijdingsmiddel bevat als werkzame stof de stof gammexaan, een gechlloreerde koolwaterstof. Om de molecuulformule en de structuurformule van gammexaan te bepalen gaat men als volgt te werk.

Eerst plaatst men een erlenmeyer met gammexaan in het donker en voegt dan een kleine hoeveelheid broom toe. Men gaat na of het bruin gekleurde mengsel ontkleurt. Ook na langere tijd blijkt geen merkbare ontkleuring op te treden.

- 3p 1 ☐ Welke conclusie over de structuurformule van gammexaan valt hieruit te trekken? Geef een verklaring voor je antwoord.

Vervolgens bepaalt men hoeveel chlooratomen per molecuul gammexaan zijn gebonden.

Men verwarmt hiertoe 145 mg gammexaan met overmaat natrium. Hierbij worden, onder vorming van natriumchloride, alle chlooratomen uit de moleculen gammexaan verwijderd. Na afloop van de reactie wordt het gevormde natriumchloride afgescheiden en opgelost in water. Bij de aldus verkregen oplossing voegt men overmaat zilvernitraatoplossing. Er ontstaat een neerslag met een massa van 430 mg.

Uit bovenstaande gegevens en het gegeven dat de molecuulmassa van gammexaan 291 u bedraagt, is te berekenen dat in één molecuul gammexaan zes chlooratomen zijn gebonden.

- 4p 2 ☐ Geef deze berekening.

Uit het aantal chlooratomen per molecuul gammexaan en de molecuulmassa is af te leiden dat in één molecuul gammexaan maximaal zes koolstofatomen zijn gebonden.

- 3p 3 ☐ Geef deze afleiding.

Mede op grond van bovenstaande onderzoeken komt men tot de conclusie dat een molecuul gammexaan ($C_6H_6Cl_6$) een ring van zes koolstofatomen heeft.

Als per molecuul gammexaan één waterstofatoom wordt vervangen door een chlooratoom, blijkt dat slechts één soort moleculen $C_6H_5Cl_7$ wordt gevormd.

- 8p 4 ☐ Teken twee stereoisomeren van $C_6H_6Cl_6$ die in overeenstemming zijn met de bovenstaande gegevens.



Vier verschillende alcoholen **A**, **B**, **C** en **D** hebben molecuulformule $C_4H_{10}O$.

A kan worden weergegeven met de formule $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$. Oxidatie met kaliumdichromaat, $K_2Cr_2O_7$, in een zure oplossing van **A** verloopt in twee stappen: eerst wordt aldehyd **E** gevormd en bij verdere oxidatie ontstaat carbonzuur **F**.

- 6p 5 ☐ Geef de volledige oxidatie van **A** tot **F** in één halfreactievergelijking weer; gebruik hierbij molecuulformules. Geef ook de vergelijking van de halfreactie van het dichromaat in zuur milieu en de totale reactievergelijking voor de omzetting van **A** tot **F** door dichromaat in zuur milieu. Er wordt onder meer chroom(III) gevormd.

Oxidatie van **B** verloopt ook in twee stappen: eerst ontstaat aldehyd **G** en daarna carbonzuur **H**.

- 4p 6 ☐ Geef structuurformules van **B**, **G** en **H**.

Bij analyse met ^{13}C -NMR, levert één van de stoffen **A** en **B** drie signalen, de andere vier.

- 3p 7 ☐ Leg uit welke van de stoffen **A** en **B** in het ^{13}C -NMR drie signalen heeft.

Bij de oxidatie met dichromaat in een zure oplossing van **C** ontstaat een keton **I**. **D** reageert niet met een oxidator.

- 3p 8 ☐ Geef de structuurformules van **C**, **D** en **I**.

- 3p 9 ☐ Welke van de alcoholen **A**, **B**, **C** en **D** kan/kunnen optische activiteit vertonen? Geef een verklaring voor je antwoord.



Puzzel met zoete bijmaak totaal

Als men een niet-vluchtige stof oplost in een oplosmiddel, heeft de verkregen oplossing een lager vriespunt dan het zuivere oplosmiddel. Men noemt dit verschijnsel vriespuntsdaling (vpd). In een zeker oplosmiddel is de vpd alleen afhankelijk van het totaal aantal opgeloste deeltjes. De vpd veroorzaakt door 1 mol opgeloste deeltjes in een kg oplosmiddel noemt men de molaire vpd. De molaire vpd van het oplosmiddel water is 1,86 K.

Met behulp van vriespuntsdaling kan men molecuulmassa's van stoffen bepalen.

Van een bepaalde stof **A** heeft men een oplossing in water gemaakt van 12,5 massaprocent **A**. De verkregen oplossing geleidt geen stroom. Met behulp van het vriespunt van de oplossing heeft men berekend dat de molecuulmassa van stof **A** 180 u is.

- 4p 10 ☐ Bereken welk vriespunt, in °C, men van de oplossing heeft gemeten.

0,8640 g van verbinding **A** wordt volledig verbrand in zuurstof. Hierbij ontstaan slechts twee verbrandingsproducten. De hete damp wordt door geconcentreerd zwavelzuur geleid en vervolgens door een buis, gevuld met natriumhydroxide. De massa van zwavelzuur neemt toe met 0,5184 g en die van natriumhydroxide met 1,2672 g.

- 8p 11 ☐ Leid de molecuulformule van verbinding **A** af.

Een oplossing van **A** in water is pH-neutraal. **A** komt in de natuur voor. Het onvertakte molecuul kan ook in (verschillende) cyclische vormen voorkomen. Het heeft in zijn niet-cyclische vorm drie asymmetrische centra (stereocentra).

- 2p 12 ☐ Leg uit tot welke groep van natuurlijke stoffen **A** behoort.

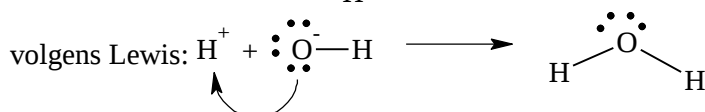
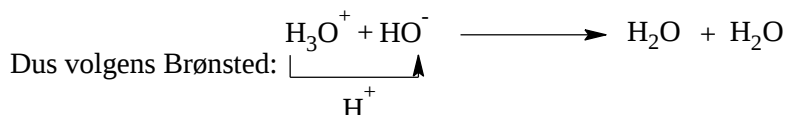
- 4p 13 ☐ Leid met behulp van in deze opgave verstrekte gegevens een mogelijke (niet-cyclische) structuurformule van verbinding **A** af.



Zacht bij zacht, hard bij hard totaal

Naast de zuur-basetheorie van Brønsted kent men ook de zuur-basetheorie van Lewis. Zuren en basen zijn in deze theorieën als volgt gedefinieerd:

	Brønsted	Lewis
zuur	protondonor	elektronenpaaracceptor
base	protonacceptor	elektronenpaardonor



- 4p 14 ☐ Geef de vergelijking van de reactie van zoutzuur met ammoniak volgens Brønsted en volgens Lewis. Noteer je antwoord als volgt:
Volgens Brønsted: ...
Volgens Lewis: ...

Behalve H^+ kunnen volgens Lewis ook andere positieve ionen (enkelvoudig of samengesteld) en verbindingen optreden als zuren, bv. Cu^{2+} en AlCl_3 .

- 4p 15 ☐ Geef de vergelijkingen van de (zuur-base)reacties volgens Lewis van:
1. Cu^{2+} met ammoniak (coördinatiegetal 4, zie ook Binas 47)
2. AlCl_3 met HCl .

Een hulpmiddel bij het voorspellen van de ligging van lewiszuur-base-evenwichten is het model van de zgn. 'harde en zachte' basen en zuren. Deze hardheid hangt samen met de grootte van de ionen/moleculen en het aantal valentie-elektronen. De hardheid van basen neemt toe in de volgorde:

$\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{N} < \text{O} < \text{F}$.

Zachte lewiszuren zijn positieve ionen van overgangsmetalen.
Harde lewiszuren zijn bijvoorbeeld: H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , AlCl_3 , Na^+

Volgens deze theorie zijn de meest stabiele deeltjes combinaties van harde zuren en harde basen of combinaties van zachte zuren en zachte basen.

Bij de reactie: $\text{Mg}^{2+} + \text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{Hg}^{2+}$ ligt het evenwicht rechts omdat Mg^{2+} als hard zuur makkelijker koppelt met de vrij harde base ammoniak, dan het zachte Hg^{2+} met ammoniak.

Als men aan een oplossing van Cu^{2+} -ionen in water ammoniak toevoegt, ontstaat uit het lichtblauwe gehydrateerde koperion het donkerblauwe koper(II)tetrammine-ion.

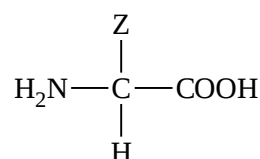
3p 16 ☐ Verklaar de ligging van dit evenwicht. Doe dit door de stabiliteit van het gehydrateerde koper(II)ion te vergelijken met die van het koper(II)tetrammine-ion.

3p 17 ☐ Leg uit naar welke kant het evenwicht van de reactie $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$ ligt.



Enzym: het actieve centrum (de pocket) totaal

Van 20 α -aminozuren die bij de synthese van eiwitten een rol spelen staan in BINAS-tabel 67 C1 de structuurformules met bijbehorend 3-lettersymbool. Deze α -aminozuren hebben vrijwel allemaal dezelfde grondvorm, zoals in de formule hiernaast. Hierin stelt Z de zijketen voor, die in elk aminozuur anders is.



α -Aminoazuren kunnen onderling reageren tot peptiden onder afsplitsing van watermoleculen. Peptiden kunnen eveneens worden weergegeven met de 3-lettersymbolen van de aminoazuren. Wanneer daarin ook de vrije zure en basische groepen zijn aangegeven spreekt men van 'uitgebreide 3-letternotatie'. Zo kan een dipeptide van alanine en valine in de uitgebreide 3-letternotatie als volgt worden weergegeven: $\text{H}_2\text{N}-\text{Ala}-\text{Val}-\text{COOH}$.

3p 18 ☐ Geef de structuurformule van het dipeptide $\text{H}_2\text{N}-\text{Ala}-\text{Val}-\text{COOH}$.

Eiwitten bestaan uit ketens van aaneengekoppelde aminoazuren. Veel eiwitten hebben een katalytische werking. Zulke eiwitten noemt men enzymen. In moleculen van eiwitten komen zure en basische groepen voor. Behalve aan het begin en aan het eind van de keten zitten zulke groepen ook in de zijketens van aminozuureenheden. Afhankelijk van de pH van de oplossing bevinden deze groepen zich overwegend in de zure of in de basische vorm. En bij sommige pH-waarden komen de zure en de basische vorm van zo'n groep in gelijke mate voor.

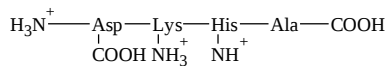
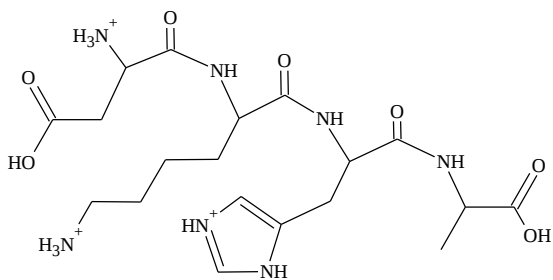
Voor zuur-basekoppels (HB/B^-) geldt dat als $\text{pH} = \text{pK}_z$ dan $[\text{HB}] = [\text{B}^-]$.

2p 19 ☐ Toon dit aan.

Uit bovenstaande relatie volgt dat bij $\text{pH} < \text{pK}_z$ het zuur-basekoppel overwegend in de zure vorm voorkomt. In een in water opgelost eiwitmolecuul zijn vrijwel altijd ladingen aanwezig. Deze ladingen zijn in hoge mate bepalend voor de structuur van de eiwitten en voor de werking van een eiwit als enzym. Die ladingen kunnen in een eiwitmolecuul alleen positief zijn, zowel positief als negatief of alleen negatief. Dit is dus afhankelijk van de pH van de oplossing en van de pK_z -waarden van de groepen.

In tabel 1 zijn de pK_z -waarden bij 25 °C van de zure groepen in een aantal aminoazuren opgenomen. Je mag aannemen dat deze pK_z -waarden in een eiwit dezelfde zijn als in de afzonderlijke aminoazuren.

Als model voor een eiwit nemen we in het vervolg van deze opgave het tetrapeptide Asp-Lys-His-Ala. In figuur 1 is de structuurformule van dit tetrapeptide, zoals dat in een bepaald pH-gebied overwegend voorkomt, weergegeven, alsmede de uitgebreide 3-letternotatie ervan.

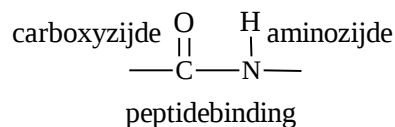
tabel 1**figuur 1**

- 5p 20 Leg uit in welk pH-gebied dit tetrapeptide overwegend voorkomt in de vorm zoals in figuur 1 is weergegeven.

Bij pH = 8,0 hebben de moleculen van dit tetrapeptide gemiddeld nettolading 0.

- 5p 21  Leg uit dat dit in overeenstemming is met de gegevens uit tabel 1.

Een zeer kenmerkende binding in een eiwit is de peptidebinding. Aan een peptidebinding kunnen twee kanten worden onderscheiden: de carboxyzijde en de aminozijde - zie de tekening hiernaast.



Het enzym trypsine katalyseert specifiek de hydrolyse aan de carboxyzijde van peptidebindingen waarbij de aminozuren arginine en lysine zijn betrokken. Dat komt doordat de lange, geladen zijketens van deze twee aminozuren uitstekend passen in een 'holte' (pocket), gevormd door de eiwitketen van dit enzym. Als zo'n zijketen eenmaal in die pocket zit, ligt de peptidebinding aan de carboxyzijde van het aminozuur precies goed ten opzichte van het katalytisch actieve centrum van het enzym.

Bovenstaand tetrapeptide wordt gehydrolyseerd onder invloed van trypsine.

- 4p 22 Geef van de hydrolyseproducten de uitgebreide 3-letternotatie. Neem aan dat alle zure en basische groepen ongeladen zijn.

Invloed van de pH op het verloop van de elektroforese.

Een oplossing met deze hydrolyseproducten wordt voor nadere analyse met behulp van een glascapillair aangestipt midden op een dunne-laagplaatje. Over de uiteinden van dit plaatje zet men een potentiaalverschil. Hierdoor worden de hydrolyseproducten gescheiden op grond van verschil in totaallading (elektroforese). Hoe groter dit verschil, des te beter verloopt de scheiding.

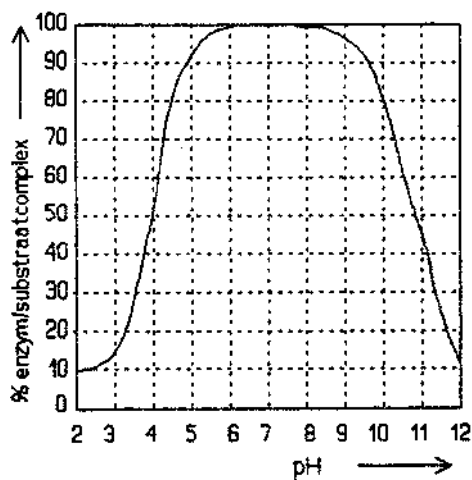
- 3p 23  Leg met behulp van tabel 1 uit bij welke pH de scheiding van de hydrolyseproducten beter verloopt: bij pH = 5,0 of bij pH = 7,0?

De pH van de oplossing heeft een sterke invloed op de binding tussen een enzym en het substraat en op de katalytische activiteit van het enzym. In bijgaande grafieken zijn deze invloeden weergegeven.

Invloed van de pH op de enzym-substraatbinding.

Voor een goede werking van een enzym is het noodzakelijk dat het gebonden wordt aan zijn substraat (de stof die de katalytische reactie ondergaat). Hierbij ontstaat een enzym-substraatcomplex.

In grafiek 1 staat de hoeveelheid enzym-substraatcomplex (van het enzym trypsine met het bovengenoemde tetrapeptide) uitgezet (als percentage van de totale hoeveelheid enzym) tegen de pH.



grafiek 1

- 3p 24  Geef een kwalitatieve verklaring voor het verloop van grafiek 1 aan de hand van bedoelde pocketbinding.

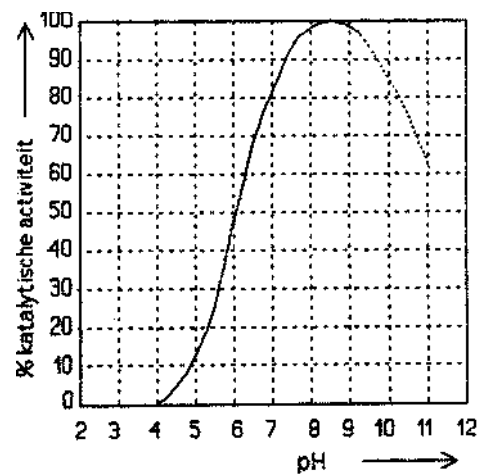
- 2p 25 ○ Maak aan de hand van grafiek 1 en de pK_z -tabel duidelijk dat de pocketbinding in het trypsine-tetrapeptidecomplex gevormd wordt tussen
- de zijketen van het lysineresidu in het tetrapeptide (het substraat) en
 - de zijketen van een asparaginezuuresidu in trypsine (het enzym).

Invloed van de pH op de katalytische activiteit.

Een zuur-basekoppel in een zijketen van een aminozuur dat ligt in het actieve centrum van een enzym, zorgt voor de katalytische activiteit.

In grafiek 2 staat het percentage van de enzymmoleculen die katalytisch actief zijn uitgezet tegen de pH.

- 2p 26 ○ Beredeneer aan de hand van grafiek 2 of dit katalytisch actieve zuur-basekoppel in de zure of de basische vorm zit.
- 2p 27 ○ Ga aan de hand van grafiek 2 en de pK_z -tabel na, welk aminozuur in het actieve centrum van trypsine betrokken zou kunnen zijn bij deze hydrolysereactie.

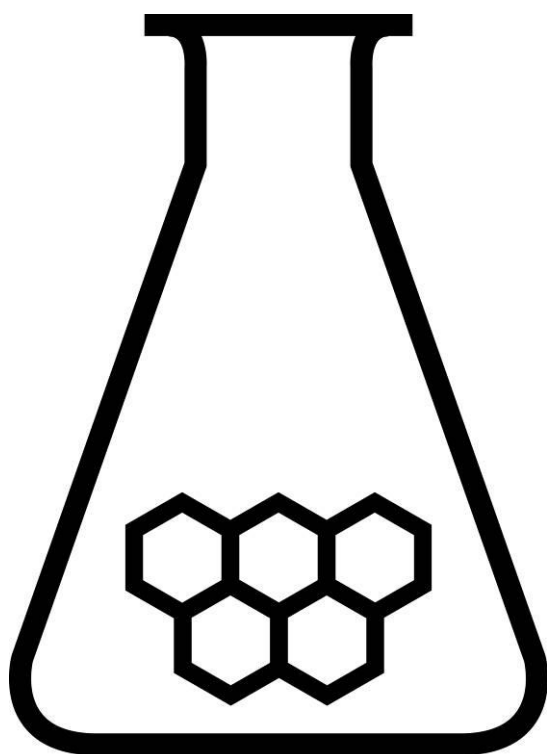


grafiek 2

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.



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**

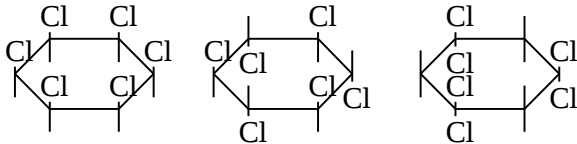
- berekening van het aantal mmol zilverchloride dat is neergeslagen: 430 delen door 143,3 1
- aantal mmol chlooratomen in 145 mg gammexaan = aantal mmol neergeslagen zilverchloride 1
- berekening van het aantal mmol gammexaan dat heeft gereageerd: 145 delen door 291 1
- berekening van het aantal chlooratomen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

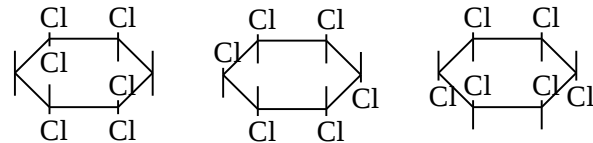
4 ☐ **Maximaal 8**

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



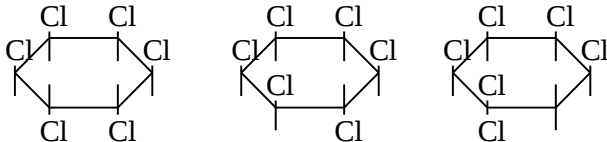
- per juiste structuurformule 4

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:

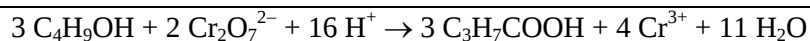
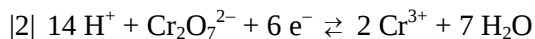
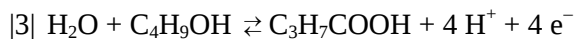


- voor dergelijke structuurformules 0

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

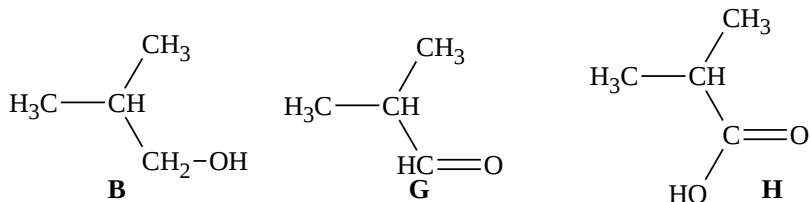


5 ☐ **Maximaal 6**



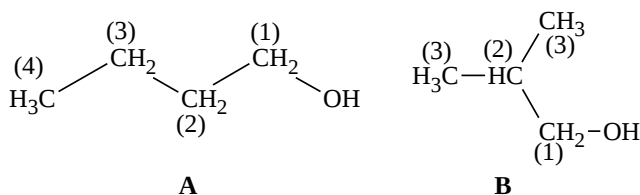
- juiste formules voor de pijl in de eerste halfreactie 1
- juiste formules en e^- na de pijl in de eerste halfreactie 1
- juiste coëfficiënten in de eerste halfreactie 1
- tweede halfreactie juist 1
- alle formules in de onderste vergelijking juist 1
- juiste coëfficiënten in de onderste vergelijking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

6 ☐ **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

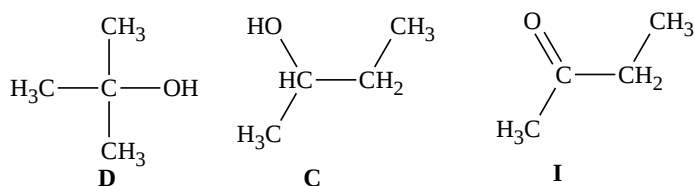
7 ☐ **Maximaal 3**



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 ☐ **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 ☐ **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 bijsmaak totaal

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 H_2O en 1,2672 g CO_2

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

en $0,8640 - 0,0576 - 0,3456 = 0,4608\text{ g O}$

180 g A (1 mol) bevat $\frac{180}{0,8640} \cdot 0,0576 = 12\text{ g H}$ (= 12 mol), $\frac{180}{0,8640} \cdot 0,3456 = 72\text{ g C}$ (= 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 H_2O is ontstaan 1
- notie dat 1,2672 g CO_2 is ontstaan 1
- berekening van het aantal mol H atomen in 0,8640 g A: het aantal g H_2O 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 CO_2 dat is gevormd): het aantal g 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 (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 ○ Maximaal 4

- Brønsted: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$ 2
 H^+



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
- Cu^{2+} is een zacht lewiszuur (overgangsmetaal) 1
- Cu^{2+} koppelt beter met de zachtere lewisbase NH_3 1

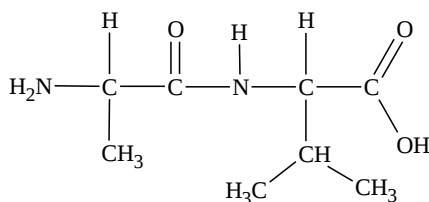
17 **Maximaal 3**

- H_2O is een hardere base dan NH_3 en Al^{3+} is een hard zuur 1
- Volgens de gegeven theorie moet dus $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ stabiel zijn dan $\text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 1
- Het evenwicht ligt links 1



Enzym: het actieve centrum (de pocket) totaal

18 **Maximaal 3**



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

19 **Maximaal 2**

- $\text{HB} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B}^-$
- $K_z = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$ (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 de $\alpha\text{-COOH}$ -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 $\text{p}K_z$ van de $\alpha\text{-NH}_3^+$ groep van asparaginezuur (10,0) 1
- conclusie dat de pH hoger moet zijn dan de $\text{p}K_z$ van de 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 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 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



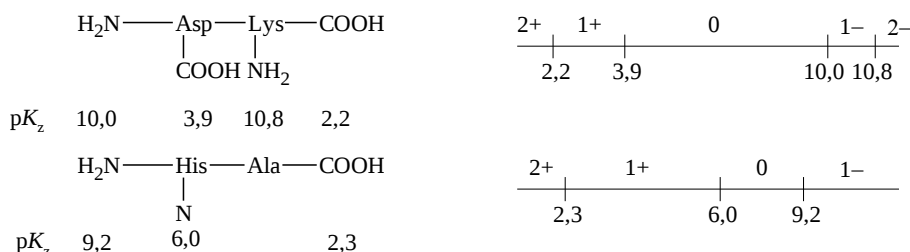
- per juist genoteerd hydrolyseproduct 2

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 $\text{pH} > 3,9$ heeft asparaginezuur een negatieve lading en bij $\text{pH} < 10,8$ 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 $\text{pH} = 6,0$ 1

- dit komt overeen met de pK_z -waarde van histidine

1