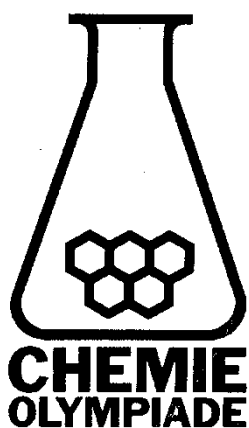


# 23<sup>e</sup> NATIONALE CHEMIE OLYMPIADE

**THEORIETOETS**  
dinsdag, 11 juni 2002



- Deze theorietoets bestaat uit 6 opgaven
- De maximum score voor dit werk bedraagt 100 punten
- De theorietoets duurt maximaal 4 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert
- Bij deze theorietoets mag Binas niet gebruikt worden
- Benodigde gegevens en periodiek systeem gaan hierbij

## Gegevens

algemene gasconstante $R$	$8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
constante van Faraday $F$	$9,64853 \text{ C mol}^{-1}$
elementair lading $e$	$1,6021765 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
constante van Avogadro $N_A$	$6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
enkele standaardelektrodepotentialen $V^\circ$	$\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn, OH}^-: -1,22$ $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}: -0,76$
Baseconstante	$K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$
eerste orde snelheidsvergelijking; vergelijking voor radioactief verval	$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$ ; $\ln \frac{N_0}{N_t} = kt$
formules voor de gibbsenergie $G$	$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K = -nF\Delta V^\circ = \text{lading} \times \text{potentiaal}$ (bij elektrische energie)

## Inhoud en waardering theorietoets

1. Opgaven Organische Chemie (totaal maximaal 25 punten)
2. Opgaven Instrumentele Analyse (totaal maximaal 10 punten)
3. Opgaven Reactiekinetiek (totaal maximaal 10 punten)
4. Opgaven Anorganische Chemie (totaal maximaal 25 punten)
5. Opgaven Fysische Chemie (totaal maximaal 15 punten)
6. Opgaven Biochemie (totaal maximaal 15 punten)

(Totaal aantal punten gehele toets: maximaal 100)

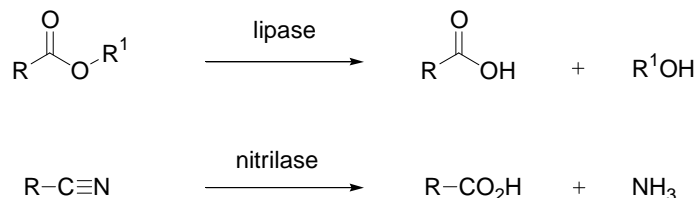
N.B.: De bij de individuele opgaven aangegeven puntenaantallen geven het maximale aantal punten aan dat bij de desbetreffende vraag kan worden behaald.

## Bijlagen

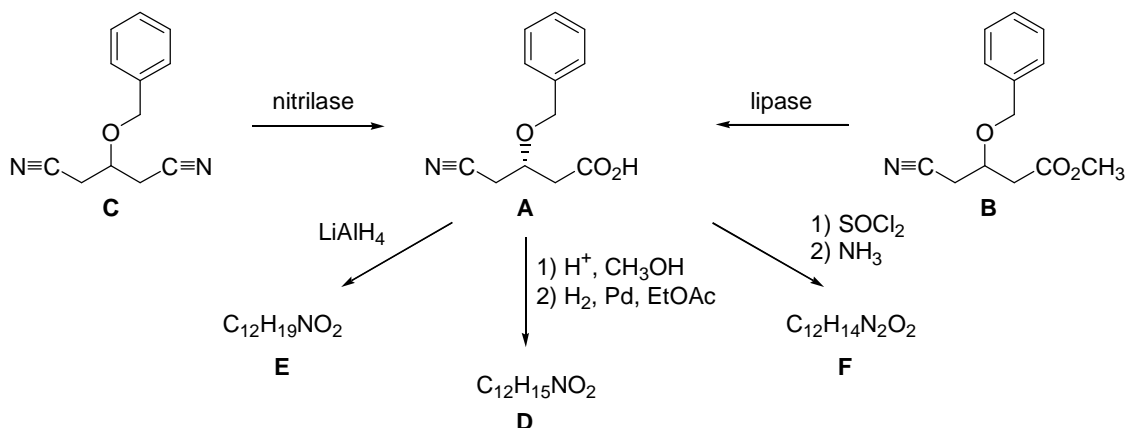
- Pagina met formules
- Tabel 104 uit BINAS: Periodiek systeem de elementen met relatieve atoommassa's en elektronenconfiguraties.
- Tabel: theorie NCO 2002, blz. 84 (structuur en code aminozuren);
- idem Tabel 67C1 uit BINAS: Aminozuren van eiwitten

# 1. Opgaven Organische Chemie (totaal 25 punten)

- 1.1. Enzymen zijn essentieel in alle natuurlijke chemische processen en katalyseren daarin een breed scala aan reactietypen. Door het streven naar het ontwikkelen van milieuvriendelijke chemische processen worden momenteel in de organische synthese steeds vaker in plaats van chemische reagentia enzymen toegepast in chemische reacties op niet-natuurlijke substraten. De enzymen katalyseren daarbij onder milde omstandigheden de 'natuurlijke' transformatie. Twee voorbeelden staan hieronder weergegeven.

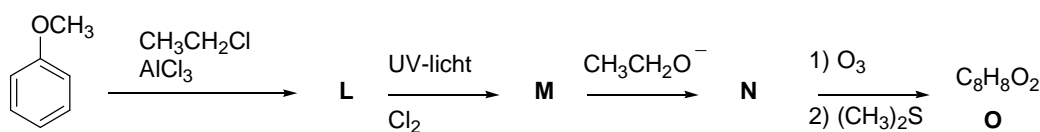
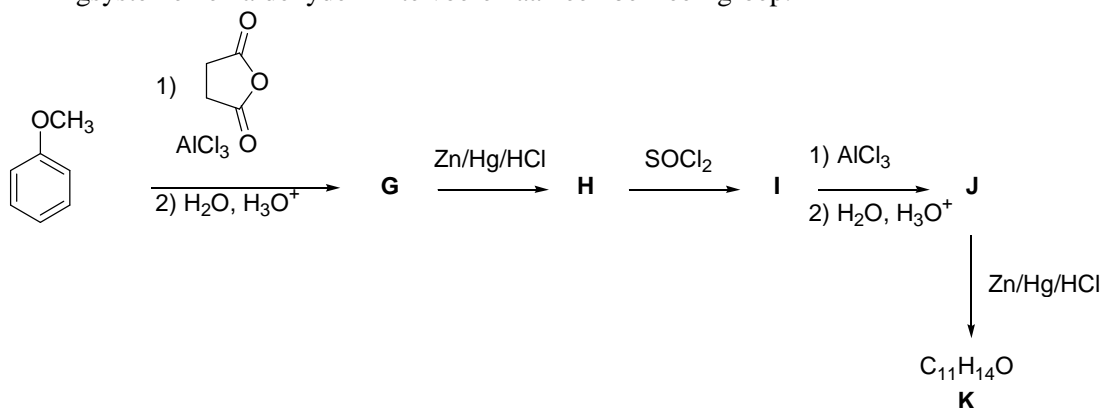


Zo kan een lipase (hydrolyseert in de cel vetten tot glycerol en vetzuren) meer algemeen gebruikt worden voor het hydrolyseren van methylesters. Een ander type enzym is het nitrilase dat de nitril-groep kan hydrolyseren tot het overeenkomstige carbonzuur en  $\text{NH}_3$ .



- 1.1a. (4 punten)  
Enzymen zijn chirale moleculen en accepteren bij het aanbieden van een racemisch mengsel van substraten vaak slechts één van beide spiegelbeeldisomeren als substraat. Een voorbeeld van zo'n proces is de omzetting van **B** (een racemisch mengsel) naar de enantiomeerzuivere verbinding **A**. Welke verbindingen verwacht je aan het eind van de reactie in het reactiemengsel aan te treffen?
- 1.1b. (2 punten)  
Een toepassing van een nitrilase enzym is de omzetting van **C** naar **A**. Het nitrilase geeft 100% selectief hydrolyse van één van beide cyanide-groepen, waarbij ook weer de enantiomeerzuivere verbinding **A** ontstaat. Leg uit waarom in deze reactie minder afval geproduceerd wordt dan in die van **B** naar **A**.
- 1.1c. (6 punten)  
Verbinding **A** is een veelzijdige optisch actieve uitgangsstof, die prima toegepast kan worden om diverse – chemisch gezien – nuttige bouwstenen te fabriceren middels bovengenoemde stappen. Geef de structuurformules van verbindingen **D**, **E** en **F**.
- 1.2. Aromaten zijn belangrijke structureenheden in enorm veel biologisch actieve verbindingen. Het is daarom van belang om over goede synthesesmethoden te beschikken om aromaat-

groepen te modificeren. Onderstaande schema's bieden mogelijkheden om respectievelijk ringsystemen en aldehyden in te voeren aan een benzeen-groep.



1.2a. (9 punten)

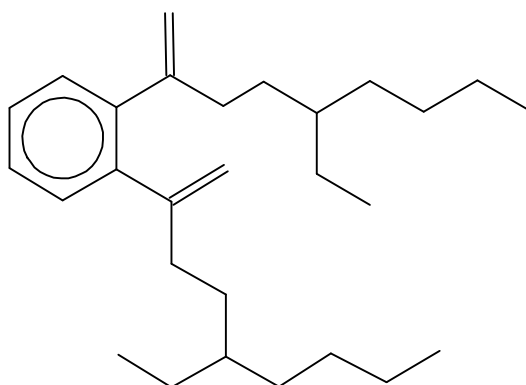
Geef de structuren van **G** tot en met **O**. In beide reactieschema's kan voor de eerste stap worden volstaan met het geven van het hoofdproduct.

1.2b. (4 punten)

Wanneer in het tweede reactieschema in plaats van chloorethaan, 1-chloorpropana wordt gebruikt, ontstaat aan het eind van de sequentie niet een aldehyde maar een keton. Geef hiervoor een plausibele verklaring.

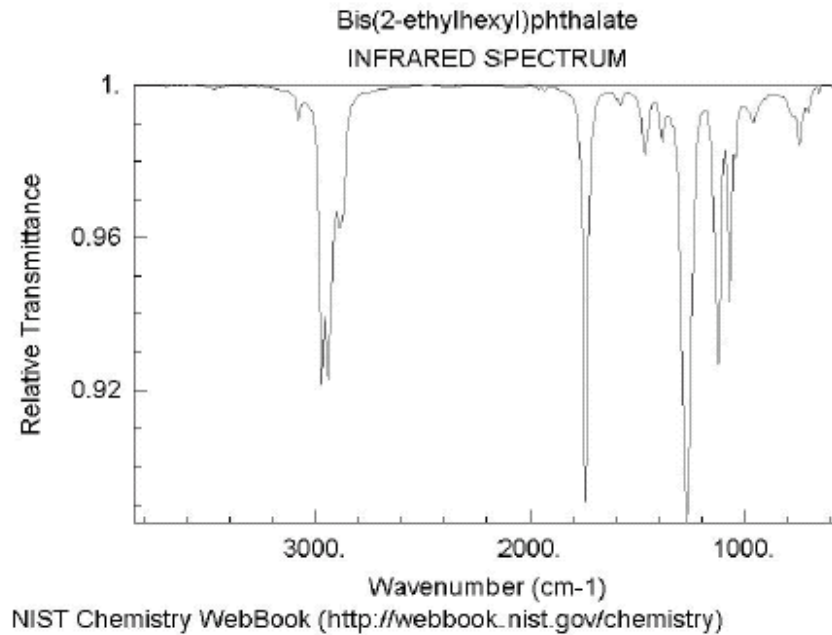
## 2. Opgaven Instrumentele Analyse (totaal 10 punten)

Diocetylftalaat, of DOP (zie de onderstaande figuur) wordt wel gebruikt als weekmaker in PVC, maar deze toepassing is vanwege mogelijke gezondheidsrisico's nogal omstreden.



Bij analyse van een nieuw type babyspeelgoed wordt een component geïsoleerd die misschien DOP zou kunnen zijn.

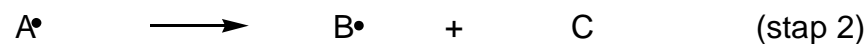
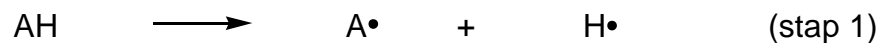
Hieronder staat het IR-spectrum van deze component weergegeven.



- 2.1. (4 punten)  
Welke absorpties in het IR-spectrum ondersteunen de hypothese dat het DOP is? En welke spreken dat tegen?
- 2.2. (6 punten)  
Hoeveel groepen equivalente protonen verwacht je in het NMR-spectrum te zien? Geef van elke groep aan hoeveel protonen erin zitten en wat de opsplitsing wordt.

### 3. Opgaven Reactiekinetiek (totaal 10 punten)

Gegeven het volgende mechanisme:



- 3.1. (2 punten)  
Pas de steady state aanname toe op het intermediaire radicaal  $\text{A}^\bullet$ .
- 3.2. (2 punten)  
Pas de steady state aanname toe op het intermediaire radicaal  $\text{B}^\bullet$ .

Zet gelijke termen in de vergelijkingen uit a en b onder elkaar.

- 3.3. (2 punten)

Hoe luidt de reactiesnelheidsvergelijking voor de vorming van product P op basis van stap 4.

3.4. (4 punten)

Toon aan met de onder a en b verkregen vergelijkingen, dat de reactiesnelheid voor de vorming van product P eerste orde is in reactant AH.

#### 4. Opgaven Anorganische Chemie: Alie Cyaankali (totaal 25 punten)

*En ik lok de heren mee*

*Naar de Kaskadee*

*En ik doe wat in d'r thee*

*En dan even later, hééh!*

Het liedje "Alie Cyaankali" was een hit in het jaar 1950 en handelt over de toepassing van cyaankali door de "gevaarlijkste vrouw van Rotterdam." Cyaankali (KCN) is een vaste stof die in een kubische dichtstgepakte structuur kan uitkristalliseren, overeenkomend met de structuur van keuzenzout (NaCl). Het  $[\text{CN}]^-$  ion draait in het kristalrooster vrijelijk rond.

4.1. (3 punten)

Teken de structuur van cyaankali in deze kristallijnen toestand.

4.2. (3 punten)

Bereken de roosterparameter van KCN in Å als de kortste afstand tussen twee kalium ionen in cyaankali 4,60 Å bedraagt.

4.3. (3 punten)

Bereken de dichtheid van KCN in  $\text{kg m}^{-3}$ .

Cyaankali is een dodelijk gif dat binnen het menselijk lichaam een enzym blokkeert dat de zuurstof van het hemoglobine afhaalt en naar de cel transporteert. In de maag wordt cyaankali eerst omgezet in blauwzuur (HCN), een vluchtige vloeistof met de geur van bittere amandelen. Cyaankali werkt zodoende iets langzamer dan blauwzuur zelf, een gif dat in niet al te kleine hoeveelheden binnen enkele seconden dodelijk kan zijn.

4.4. (3 punten)

Leid de lewisstructuur (elektronenformule) van HCN af uit de elektronenformules van de samenstellende atomen.

De giftigheid van cyanide,  $[\text{CN}]^-$ , berust niet op het blokkeren van de zuurstofbindingsplaats in hemoglobine (hetgeen de basis is voor de giftigheid van koolmonoxide) maar op het blokkeren van cytochromen. Cyanide blijkt een voorkeur te hebben voor Fe(III) in cytochromen, boven Fe(II) in hemoglobine.

4.5. (4 punten)

Wat is de elektronenconfiguratie van Fe(II) en Fe(III) in respectievelijk hemoglobine en cytochromen?

(Het atoomnummer van ijzer = 26)

In waterige oplossingen kunnen Fe(II) en Fe(III) voorkomen als respectievelijk  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  en  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ionen. Beide ionen zijn dan hoog-spin.

4.6. (3 punten)

Welk ion kan een signaal in een EPR (Elektron Paramagnetisch Resonantie)-spectrum geven? Kies het juiste antwoord en schrijf dat op het antwoordblad. Licht je keuze kort toe.

Alleen  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Alleen  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   
Zowel  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  als  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Cyanide is een sterk-veldligand en kan het zwak-veldligand water verdringen in zowel  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  als  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . De karakteristieke kleur van  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (paars) zal veranderen als het ijzerion omringd wordt door zes  $[\text{CN}]^-$  ionen in plaats van zes watermoleculen.

4.7. (3 punten)

Wat verwacht men voor de kleur van het  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ion?

Kies het juiste antwoord en schrijf dat op het antwoordblad. Licht je keuze kort toe.

kleurloos  
paars  
geelgroen

4.8. (3 punten)

Zal  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  straling van dezelfde, een kortere of een langere golflengte absorberen dan  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ?

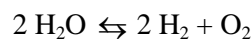
Kies het juiste antwoord en schrijf dat op het antwoordblad. Licht je keuze kort toe.

dezelfde golflengte  
kortere golflengte  
langere golflengte

## 5. Opgaven Fysische Chemie (totaal 15 punten)

Bij hoge temperaturen dissocieert water in zuurstof en waterstof. We gaan de dissociatiegraad bepalen met behulp van de thermodynamische eigenschappen van de reactiecomponenten bij een temperatuur van 2300 K en een druk van 1 bar.

De standaard dissociatie Gibbsenergie van de reactie bij deze temperatuur en een druk van 1 bar is gegeven door  $\Delta_r G^\circ = 118,08 \text{ kJ/mol}$ .



De dissociatiegraad  $\alpha$  is afhankelijk van de temperatuur.

$\alpha$  is gedefinieerd als de molfractie van de uitgangsstof die omgezet is.

Bij hoge temperatuur kunnen we  $\alpha$  relateren aan de totale druk  $P$  van het gasmengsel.

De partiële druk van een reactiecomponent is de fractie van de totale druk  $P$ .

5.a. (3 punten)

Bepaal de partiële druk van iedere component in termen van  $\alpha$  en  $P$ .

Voor niet al te grote gasdrukken kunnen we de concentratie  $c_i$  van reactiecomponent  $i$  in de gebruikelijke uitdrukking voor de evenwichtsconstante  $K$  vervangen door  $c_i = P_i/P^\circ$ , waarbij  $P_i$  de partiële druk van component  $i$  is, en  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , de standaarddruk is.

5.b. (3 punten)

Druk de evenwichtsconstante  $K$  uit in  $\alpha$  en  $P$ .

We nemen aan dat  $\alpha \ll 1$ .

5.c. (3 punten)

Vereenvoudig de uitdrukking van onderdeel b) met dit gegeven.

5.d. (5 punten)

Bepaal vervolgens de dissociatiegraad bij 2300 K en 1 bar met behulp van de thermodynamische formule  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ .

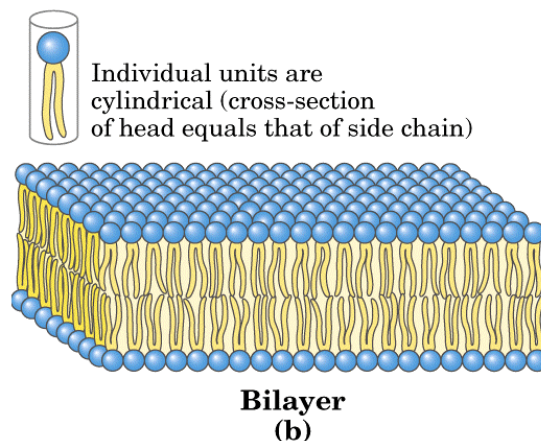
5.e. (1 punt)

Controleer of de aanname dat  $\alpha \ll 1$  terecht is geweest.

## 6. Opgaven Biochemie (totaal 15 punten)

Biomembranen zijn essentieel voor de evolutie en spelen een belangrijke rol bij veel functies in de levende cel. Membranen in plantaardige en dierlijke cellen bestaan voor 50% uit lipiden en voor 50-60% uit eiwitten. Fosfolipiden vormen het sleutelbestanddeel van biomembranen. Ze bevatten een glycerol kern waaraan relatief lange vetzuren gekoppeld zijn via een esterband en een relatief korte polaire hydrofiële kopgroep, die gekoppeld is via een fosfodiesterband. Zulke structuren staan algemeen bekend onder de naam amfifielen.

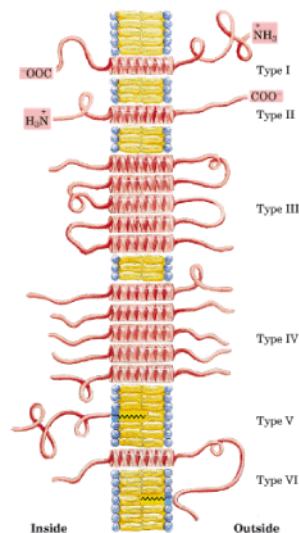
De celplasmamembraan functioneert niet alleen als een container, maar vormt tevens een selectief doorlaatbare barrière tussen de celinhoud en de buitenomgeving, zodat er belangrijke verschillen in samenstelling kunnen bestaan tussen de inhoud van de cel en diens omgeving. Voor de containerfunctie is het noodzakelijk dat de celplasmamembraan bestaat uit een dubbellaag van lipiden (een “dubbele, gevulde wafelstructuur”), waarbij de hydrofiële kopgroepen zich aan de oppervlakken bevinden (de “wafels”) en de inwendige hydrofobe vetzuurstaarten (de “vulling”) afschermen (zie Figuur 1).



**Figuur 1 Schematische weergave van de wafelstructuur van de celplasmamembraan.**

De membraan is impermeabel voor grote macromoleculen en voor kleine geladen en hydrofiële deeltjes. Kleine, olie-oplosbare stoffen daarentegen kunnen er wel doorheen diffunderen. Communicatie tussen cellen en hun omgeving (b.v. transport van ionen en voedingsstoffen, verankering van cellen in een weefsel, fysieke contacten met andere cellen) komt vooral tot stand door transmembraaneiwitten met specifieke functies. Transmembraaneiwitten bevatten zogenaamde transmembraandomeinen (zie Figuur 2 op volgende pagina).





**Figuur 2** Voorbeelden van transmembraaneiwitten.

Dit zijn karakteristieke peptidesequenties van 20 aminozuren die een linksdraaiende spiraalvormige structuur vormen (een zogenaamde alfa-helix) en dwars door de membraan heensteken (d.w.z. de helix-as staat loodrecht op het vlak van de membraan). De zijketens van de aminozuren in de alfa-helixstructuur penetreren de lipidendubbellaag min of meer parallel aan het vlak van de membraan. De lengte van een alfa-helix langs de helix-as neemt toe met 0,15 nm per aminozuurresidu, terwijl er 3,5 aminozuur-residuen nodig zijn voor een complete winding van  $360^\circ$ . Cyclische aminozuren kunnen niet in een alfa-helix structuur worden geïntegreerd.

6.1. (5 punten)

Bereken de gemiddelde lengte van de vetzuurstaarten van de lipiden in de celmembraan?

6.2. (5 punten)

Welke van de hieronder vermelde sequenties van 20 aminozuren (A, B, C of D) is de meest waarschijnlijke kandidaat voor een transmembraandomein? Geef voor elke sequentie de argumenten waarom deze meer of minder geschikt is.

(Maak gebruik van de gegevens in de bijgevoegde Tabel: theorie NCO 2002, blz. 84)

	1	5	10	15	20
A.	IVVG	PLLAA	PVAGV	PYWLYM	
B.	IVVG	LLLAA	LVAGV	VYWLYM	
C.	IVVG	KLLAA	RVAGV	KYWLYM	
D.	GEEN	VANDIE	SEQUE	NTIES	

(zie ook volgende pagina)

Een aantal transmembraaneiwitten bevatten meer dan een transmembraandomein. De aanwezige transmembraandomeinen (dit zijn er soms wel meer dan 10) kunnen dan met elkaar assembleren en b.v. afgeschermd transportkanalen vormen voor geladen ionen. Deze kanalen kunnen eventueel gestabiliseerd worden door de aanwezigheid van het aminozuur cysteïne en de vorming van covalente, disulfide bruggen tussen verschillende transmembraandomeinen.

6.3. (5 punten)

Op hoeveel en op welke plaatsen dient cysteïne te worden ingebouwd om een maximale stabilisatie te realiseren tussen twee identieke, parallelle transmembraandomeinen van 20 aminozuren als de eerste cysteïne is ingebouwd in positie 2?

## Periodiek systeem der elementen met (afgeronde) relatieve atoommassa's en elektronenconfiguraties

groep	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1,008 <b>1H</b> waterstof 1																		4,003 <b>2He</b> helium 2
2	6,941 <b>3Li</b> lithium 2,1	9,012 <b>4Be</b> beryllium 2,2											10,81 <b>5B</b> boor 2,3	12,01 <b>6C</b> koolstof 2,4	14,01 <b>7N</b> stikstof 2,5	16,00 <b>8O</b> zuurstof 2,6	19,00 <b>9F</b> fluor 2,7	20,18 <b>10Ne</b> neon 2,8	
3	22,99 <b>11Na</b> natrium 2,8,1	24,31 <b>12Mg</b> magnesium 2,8,2											26,98 <b>13Al</b> aluminium 2,8,3	28,09 <b>14Si</b> silicium 2,8,4	30,97 <b>15P</b> fosfor 2,8,5	32,06 <b>16S</b> zwavel 2,8,6	35,45 <b>17Cl</b> chlor 2,8,7	39,95 <b>18Ar</b> argon 2,8,8	
4	39,10 <b>19K</b> kalium 2,8, 8,1	40,08 <b>20Ca</b> calcium 8,2	44,96 <b>21Sc</b> scandium 9,2	47,90 <b>22Ti</b> titaan 10,2	50,94 <b>23V</b> vanadium 11,2	52,00 <b>24Cr</b> chrom 13,1	54,94 <b>25Mn</b> mangaan 13,2	55,85 <b>26Fe</b> ijzer 14,2	58,93 <b>27Co</b> kobalt 15,2	58,71 <b>28Ni</b> nikkel 16,2	63,55 <b>29Cu</b> koper 18,1	65,38 <b>30Zn</b> zink 18,2	69,72 <b>31Ga</b> gallium 18,3	72,59 <b>32Ge</b> germanium 18,4	74,92 <b>33As</b> arsen 18,5	78,96 <b>34Se</b> seleen 18,6	79,90 <b>35Br</b> broom 18,7	83,80 <b>36Kr</b> krypton 18,8	
5	85,47 <b>37Rb</b> rubidium 2,8,18 8,1	87,62 <b>38Sr</b> strontium 8,2	88,91 <b>39Y</b> yttrium 9,2	91,22 <b>40Zr</b> zirkonium 10,2	92,91 <b>41Nb</b> niobium 12,1	95,94 <b>42Mo</b> molybdeen 13,1	97 <b>43Tc</b> technetium 13,2	101,1 <b>44Ru</b> ruthenium 15,1	102,9 <b>45Rh</b> rhodium 16,1	106,4 <b>46Pd</b> palladium 18	107,9 <b>47Ag</b> zilver 18,1	112,4 <b>48Cd</b> cadmium 18,2	114,8 <b>49In</b> indium 18,3	118,7 <b>50Sn</b> tin 18,4	121,8 <b>51Sb</b> antimoon 18,5	127,6 <b>52Te</b> telluur 18,6	126,9 <b>53I</b> jood 18,7	131,3 <b>54Xe</b> xenon 18,8	
6	132,9 <b>55Cs</b> cesium 2,8,18, 18,8,1	137,3 <b>56Ba</b> barium 18,8,2	138,9 <b>57La</b> lanthaan 18,9,2	178,5 <b>72Hf</b> hafnium 32,10,2	180,9 <b>73Ta</b> tantal 32,11,2	183,9 <b>74W</b> wolfram 32,12,2	186,2 <b>75Re</b> renium 32,13,2	190,2 <b>76Os</b> osmium 32,14,2	192,2 <b>77Ir</b> iridium 32,15,2	195,1 <b>78Pt</b> platina 32,17,1	197,0 <b>79Au</b> goud 32,18,1	200,6 <b>80Hg</b> kwik 32,18,2	204,4 <b>81Tl</b> thallium 32,18,3	207,2 <b>82Pb</b> lood 32,18,4	209,0 <b>83Bi</b> bismut 32,18,5	209 <b>84Po</b> polonium 32,18,6	210 <b>85At</b> astat 32,18,7	222 <b>86Rn</b> radon 32,18,8	
7	223 <b>87Fr</b> francium 2,8,18,32, 18,8,1	226 <b>88Ra</b> radium 18,8,2	227 <b>89Ac</b> actinium 18,9,2	259 <b>104Rf</b> rutherfordium 32,10,2	262 <b>105Db</b> dubnium 32,11,2	263 <b>106Sg</b> seaborgium 32,12,2	262 <b>107Bh</b> bohrium 32,13,2	265 <b>108Hs</b> hassium 32,14,2	265 <b>109Mt</b> meitnerium 32,15,2										

relatieve atoommassa

atoomnummer **Symbool**

naam

elektronenconfiguratie

lanthaniden	140,1 <b>58Ce</b> cerium 2,8,18, 19,9,2	140,9 <b>59Pr</b> praseodymium 21,8,2	144,2 <b>60Nd</b> neodymium 22,8,2	145 <b>61Pm</b> promethium 23,8,2	150,4 <b>62Sm</b> samarium 24,8,2	152,0 <b>63Eu</b> europium 25,8,2	157,3 <b>64Gd</b> gadolinium 25,9,2	158,9 <b>65Tb</b> terbium 27,8,2	162,5 <b>66Dy</b> dysprosium 28,8,2	164,9 <b>67Ho</b> holmium 29,8,2	167,3 <b>68Er</b> erbium 30,8,2	168,9 <b>69Tm</b> thulium 31,8,2	173,0 <b>70Yb</b> ytterbium 32,8,2	175,0 <b>71Lu</b> lutetium 32,9,2
actiniden	232,0 <b>90Th</b> thorium 2,8,18,32, 18,10,2	231 <b>91Pa</b> protactinium 20,9,2	238,0 <b>92U</b> uraan 21,9,2	237 <b>93Np</b> neptunium 22,9,2	244 <b>94Pu</b> plutonium 24,8,2	243 <b>95Am</b> americium 25,8,2	247 <b>96Cm</b> curium 25,9,2	247 <b>97Bk</b> berkelium 27,8,2	251 <b>98Cf</b> californium 28,8,2	252 <b>99Es</b> einsteinium 29,8,2	257 <b>100Fm</b> fermium 30,8,2	257 <b>101Md</b> mendelevium 31,8,2	255 <b>102No</b> nobelium 32,8,2	257 <b>103Lr</b> lawrencium 32,9,2

# Uitwerking opgave 1 Organische Chemie

## 1.1. Enzymvraag

a. (4 punten) Het andere (R) enantiomeer:

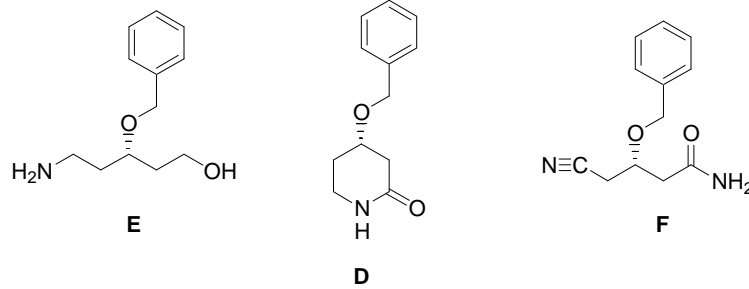
(1 punt) CH<sub>3</sub>OH

(2 punten) R-enantiomeer

(1 punt) H<sub>2</sub>O, lipase, A

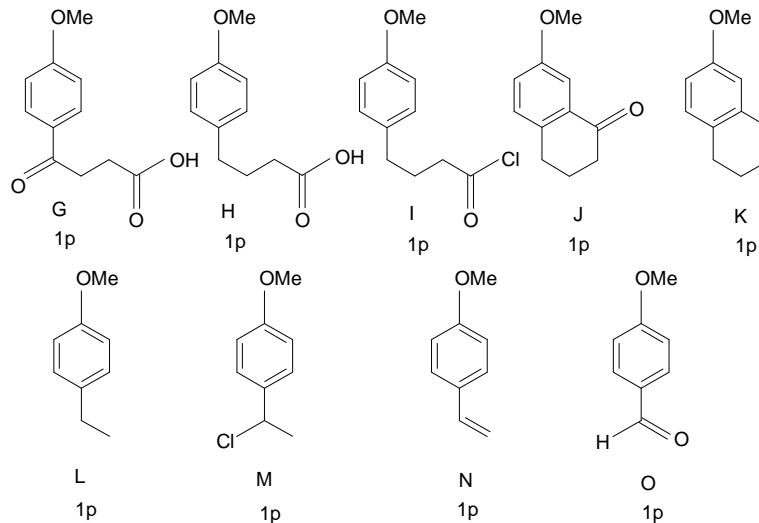
b. (2 punten) In dit geval is de uitgangsstof een achirale (prochirale) verbinding. Deze wordt met 100% conversie in het product omgezet. Er is dus geen bijproduct. Dit proces heet ook wel desymmetrisatie.

c. (6 punten)



## 1.2. Aromaatchemie

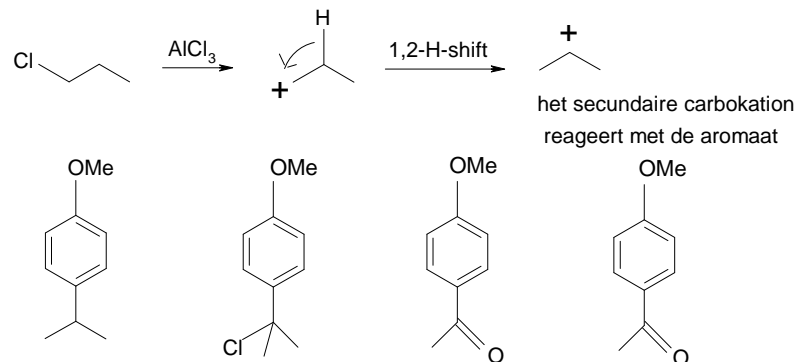
a. (9 punten) Geef de structuren van A-I. In beide gevallen kan voor de eerste stap worden volstaan met het geven van het hoofdproduct.



Opmerking 1: bij o-substitutie bij G 1 p aftrekken.

Opmerking 2: Me = CH<sub>3</sub> (methyl)

b. (4 punten)



## Uitwerking opgave 2 Instrumentele Analyse

2.1. (4 punten)

Er zitten niet zoveel karakteristieke groepen in deze stof, dus het IR-spectrum geeft niet zoveel informatie. De alkaan C-H stretch is te zien rond  $2950\text{ cm}^{-1}$  (1 punt) ; aromatische C-H stretch is slechts zwak aanwezig rond  $3100\text{ cm}^{-1}$  (1 punt). De C=O stretch van de ester is zeer duidelijk rond  $1750\text{ cm}^{-1}$  (1 punt), de C-O stretch ook rond  $1250\text{ cm}^{-1}$  (1 punt).

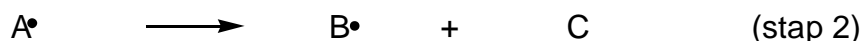
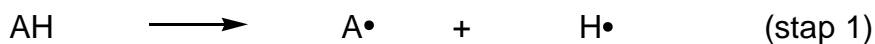
2.2. (6 punten)

Er is een symmetrievlak in het molecuul (1 punt), maar verder zijn alle protonen aan verschillende koolstof atomen verschillend. Dus: 10 equivalente groepen (1 punt), aantal protonen per groep correct nog 1 punt). Verder is het boekhoudkundig: resultaten verzameld in onderstaande tabel. Alle opsplitsingen correct: 3 punten (per vergissing dus 0,3 punten aftrekken)

Tabel: Van rechtsboven naar linksonder: elke groep komt 2 keer voor (symmetrie)

Groep	aantal protonen	opsplitsing
CH <sub>3</sub> (lange staart)	6	3
CH <sub>2</sub>	4	6
CH <sub>2</sub>	4	5
CH <sub>2</sub>	4	4
CH	2	7
CH <sub>2</sub>	4	2
CH <sub>3</sub> (korte staart)	6	3
CH <sub>2</sub>	4	5
CH (aromaat)	2	2
CH (aromaat)	2	2

## Uitwerking opgave 3 Reactiekinetiek



3.1. (2 punten)

$$d[\text{A}\cdot] / dt = k_1[\text{AH}] - k_2[\text{A}\cdot] + k_3[\text{AH}][\text{B}\cdot] - k_4[\text{A}\cdot][\text{B}\cdot] = 0$$

3.2. (2 punten)

$$d[\text{B}\cdot] / dt = k_2[\text{A}\cdot] - k_3[\text{AH}][\text{B}\cdot] - k_4[\text{A}\cdot][\text{B}\cdot] = 0$$

3.3. (2 punten)

$$v = k_4[\text{A}\cdot][\text{B}\cdot] \quad (\text{vorming product})$$

3.4. (4 punten)

$$d[A\cdot] / dt = k_1 [AH] - k_2 [A\cdot] + k_3 [AH] [B\cdot] - k_4 [A\cdot][B\cdot] = 0$$

$$d[B\cdot] / dt = k_2 [A\cdot] - k_3 [AH] [B\cdot] - k_4 [A\cdot][B\cdot] = 0$$

$$\frac{\quad}{k_1 [AH] \quad - 2 k_4 [A\cdot][B\cdot] = 0} +$$

$$v = k_4 [A\cdot][B\cdot]$$

$$v = 1/2 \cdot k_1 [AH] \quad (\text{eerste orde in AH})$$

## Uitwerking opgave 4 Anorganische chemie: Alie Cyaankali

4.1. (3 punten)

Een cel waarin  $[CN]^-$  op de hoekpunten gekozen is, is ook correct.

4.2. (3 punten)

De kortste afstand is van hoekpunt van de eenheidscel naar het midden van een vlak (F-cel). De roosterafstand bedraagt dus:  $(4.60^2 + 4.60^2)^{1/2} = 6.51 \text{ \AA}$

4.3. (3 punten)

Atoommassa's van kalium, koolstof en stikstof zijn respectievelijk 39,10 ; 12,01 en 14,01.

In elke cel zijn 4 kalium, 4 koolstof en 4 stikstofatomen aanwezig.

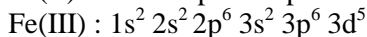
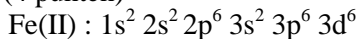
$$\begin{aligned} \text{Dichtheid} &= m / V = (n M_{\text{KCN}}) / (N a^3) = (4 \times 65 \times 1.66057 \times 10^{-27} \text{ kg}) / (6.51 \times 10^{-10} \text{ m})^3 \\ &= 1565 \text{ kg.m}^{-3} = 1,57 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \end{aligned}$$

Opmerking: bij rekenfout of significantiefout max. 1 pnt aftrek. (De significantie mag 1 cijfer afwijken)

4.4. (3 punten)

$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  | afgeleid uit elektronenconfiguraties c.q. covalenties

4.5. (4 punten)



4.6. (3 punten)

Zowel  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (configuratie  $t^4 e^2$ ) als  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (configuratie  $t^3 e^2$ ).

4.7. (3 punten)

geelgroen

4.8. (3 punten)

$\Delta^\circ$  van  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  is kleiner dan  $\Delta^\circ$  van  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  absorbeert een kleinere energie en dus straling met een langere golflengte.

## Uitwerking opgave 5 Fysische Chemie

puntenverdeling:

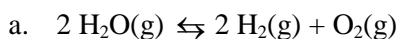
a. 3 punten

b. 3 punten

c. 3 punten

d. 5 punten

e. 1 punt



b. De hoeveelheid per mol  $\text{H}_2\text{O}$  is  $(1 - \alpha)$ , die van  $\text{H}_2$  is  $\alpha$  en die van  $\text{O}_2 = 1/2 \alpha$ . De totale hoeveelheid gas is dus per mol  $\text{H}_2\text{O}$ :  $(1 - \alpha) + \alpha + 1/2 \alpha = 1 + 1/2 \alpha$ .

De partiële drukken zijn dus:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha} p; \quad p_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha} p; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha} p;$$

$$\text{c. } K = \frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus}\right)\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus}\right)} = \frac{\alpha^{\frac{3}{2}} p^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}(1-\alpha)\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right)^{\frac{1}{2}}(p^\ominus)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{d. } K = \frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{e. } \ln K = -RT\Delta_r G^\ominus = \frac{118,08 \cdot 10^3}{8,3145 \times 2300} = -6,175, \text{ dus } K = 2,08 \cdot 10^{-3}.$$

$$\alpha = \left(\sqrt{2}K\right)^{\frac{2}{3}} = 0,0205, \text{ zodat inderdaad } \alpha \ll 1.$$

## Uitwerkingen opgave 6 Biochemie

6.1. (5 punten)

De dikte van de celmembraan bedraagt:  $20 \times 0,15 \text{ nm} = 3 \text{ nm}$  (dit is het aantal aminozuren in een transmembraandomein  $\times$  lengtebijdrage aan de helix-as)

De gemiddelde lengte van de vetzuurstaarten van de lipiden is dan  $0,5 \times 3 \text{ nm} = 1,5 \text{ nm}$  (reken- of significantiefout maximaal 1 punt aftrekken; significantie mag één cijfer afwijken)

6.2. (5 punten)

Sekwentie B is de meest waarschijnlijke kandidaat voor een transmembraandomein.

Argumentatie:

De vetzuurstaarten van de lipiden geven de membraan een sterk hydrofoob karakter. De aminozuurzijketens in een transmembraandomein dienen daaraan zoveel mogelijk te zijn aangepast.

Sekwentie B voldoet het meest aan deze voorwaarde.

Sekwentie A valt af omdat op posities 5, 10 en 15 een proline voorkomt. De zijketen van proline is minder hydrofoob dan de overeenkomstige aminozuurresiduen in sekwentie B en bovendien is proline een cyclisch aminozuur dat niet in een alpha-helix wordt geïntegreerd.

Sekwentie C valt af omdat op posities 5, 10 en 15 basische, positief geladen aminozuren voorkomen, die niet ingebed kunnen worden in de hydrofobe omgeving van de membraan.

Sekwentie D valt af omdat de chemische samenstelling hiervan volstrekt willekeurig is en op geen enkele wijze voldoet aan de eisen die aan een transmembraandomein gesteld worden.

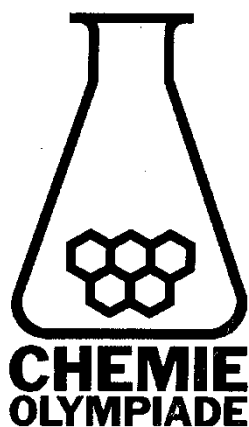
6.3. (5 punten)

De maximale stabilisatie wordt bereikt door een zo groot mogelijk aantal cysteïne residuen in te bouwen die via de vorming van disulfide bruggen de helices verbinden. Hiervoor is het wel noodzakelijk dat deze Cys-residuen sterisch contact kunnen maken en ze moeten daarom aan dezelfde kant van de spiraalvormige helixstructuur uitsteken. Aangezien er 3,5 aminozuurresiduen passen in een helixwinding van  $360^\circ$ , zullen de aminozuurzijketens na twee volledige windingen weer precies tegen over elkaar zitten. Aangezien de eerste Cys-residuen op positie 2 een disulfide brug vormen, zullen de zijketens op posities  $(2 + 7n)$  de juiste oriëntatie hebben om ook een disulfide brug te vormen.

In een transmembraandomein van 20 aminozuren dienen derhalve drie Cys-residuen te worden ingebouwd op posities 2, 9 en 16 om een maximale stabilisatie te realiseren.

## 23<sup>e</sup> NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

PRACTICUMTOETS  
woensdag, 12 juni 2002



- Deze practicumtoets bestaat uit 3 proeven
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 40 punten
- De practicumtoets duurt maximaal 4 klokuren

## Normering practicumtoets

### **Proef 1** *maximumscore 10p*

De hoeveelheid sulfanilzuur wordt ingewogen door de assistent en is bepalend voor de maximale opbrengst

Opbrengst <sup>*1)</sup>	5% - 20%	1p
	20% - 40%	2p
	40% - 60%	3p
	60% - 100%	4p

\*1) Eventueel herijken we de punten verdeling a.d.h.v. de experimentele waardes

Zuiverheid	Nat	1p
	Redelijk droog	2p
	Droog	3p
	Mooie kristallen	4p
Vragen	Type reactie	1p
	Oriëntatie	1p

### **Proef 2** *maximumscore 10p*

Alle buretstanden moeten genoteerd zijn.

Duplo's consistent	3p
Berekening mangaangehalte (in gram)	3p
Nauwkeurigheid <sup>*2)</sup>	4p

\*2) De verdeling van de punten bepalen we achteraf a.d.h.v. de experimentele waardes

### **Proef 3** *maximumscore 10p*

Alle buretstanden moeten genoteerd zijn.

Bepaling molverhouding $S_2O_3^{2-} : Cr_2O_7^{2-}$	2p
Buretstanden	2p
Berekening waterstofchromaatconcentratie	2p
Verwerking van de gegevens tot een grafiek	3p
Conclusie	1p

### **Algemene indruk** *maximumscore 10p*



Elementen van beoordeling (kunnen) zijn:

- Netheid
- Veiligheid
- Labjas aan en dicht
- (veiligheids)bril op
- Handschoenen aan (indien van toepassing)
- Gebruik van zuurkast indien nodig
- Organisatie
- Overzicht op werkplek
- Planning van de volgorde van de experimenten
- Omgaan met apparatuur en glaswerk
- Maatkolf behandeling (o.a. aanvullen op juiste manier)
- Pipet gebruik (o.a. voorspoelen, afvegen, instellen, uitlopen)
- Buret gebruik (o.a. voorspoelen, aflezen, kraanbediening)
- Gebruik van de spuit

**Opmerking:**

Noteer a.u.b. als je een individuele leerling helpt bij de practicumtoets. Schrijf zo mogelijk de exacte vraag op en het antwoord c.q. de tip die je gegeven hebt om de leerling op gang te brengen, zodat we achteraf dit in de eindbeoordeling kunnen verdisconteren

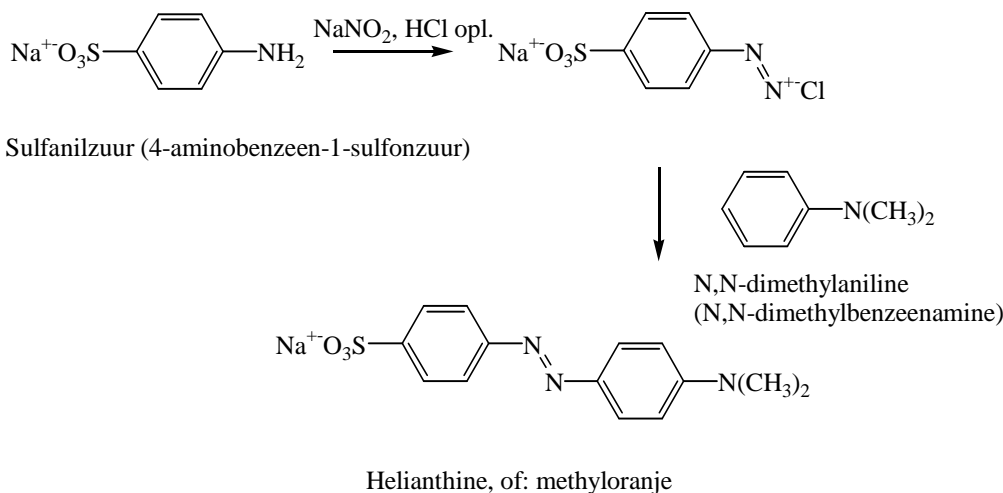
Maximumscore totaal practicum: 40 punten

## Proef 1. Synthese van helianthine (methyloranje)

### Inleiding.

Helianthine wordt onder de naam van methyloranje als indicator gebruikt.

Het kan verkregen worden door diazotering van sulfanilzuur (4-aminobenzeen-1-sulfonzuur) gevolgd door reactie met van N,N-dimethylaniline (N,N-dimethylbenzeenamine).



### Proef

Breng in een 10 mL erlenmeyer een door de assistent afgewogen hoeveelheid sulfanilzuur in 0,5 mL natriumhydroxide-oplossing (1 M). Voeg hieraan een oplossing van 40 mg natriumnitriet (staat gereed) in 0,5 mL water toe met een meetpipet. Koel de heldere oplossing in een ijsbad tot de temperatuur beneden de 5 °C gedaald is en druppel vervolgens 0,25 mL zoutzuur (2 M) langzaam toe.

Voeg aan de verkregen oplossing van het diazoniumzout een op 0 °C gekoelde emulsie oplossing van 60 mg N,N-dimethylaniline in 0,5 mL zoutzuur (1 M) toe. N.B. N,N-dimethylaniline is vergiftig (vermijd contact met de huid) en stinkt (potje alleen in de zuurkast openen en materiaal op de balans in de zuurkast afwegen)! Voeg na 5 minuten zoveel natriumhydroxide-oplossing (1 M) tot het mengsel duidelijk basisch is. De oplossing kleurt zich dan oranje; controleer de pH met een pH papiertje. Verwarm de oplossing tot 50 °C; voeg 125 mg natriumchloride toe (om de oplosbaarheid van het helianthine te verlagen) en houd de oplossing 10 minuten op

50 °C om het natriumchloride zoveel mogelijk op te lossen. Laat het mengsel afkoelen tot kamertemperatuur. Zuig het gevormde neerslag voorzichtig af, en was het twee keer met 2 mL ethanol en 2 keer met 2 mL diethylether. Droog het neerslag op filterpapier en laat het na drogen wegen door de assistent.

### Extra opgave

Waarom hecht het diazonium zout alleen op de aangegeven plaats in de ring van N,N-dimethylaniline ? Betrek in je antwoord het type van deze reactie.

### Chemicaliën

sulfanilzuur, R: 20/21/22; S 25-28

N,N-dimethylaniline, R: 23/24/25; S 28-37-44

methyloranje, R: 25, S 36/37/39-45

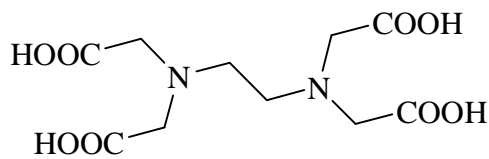
natriumchloride, -

natriumnitriet, R: 8-25; S: 44

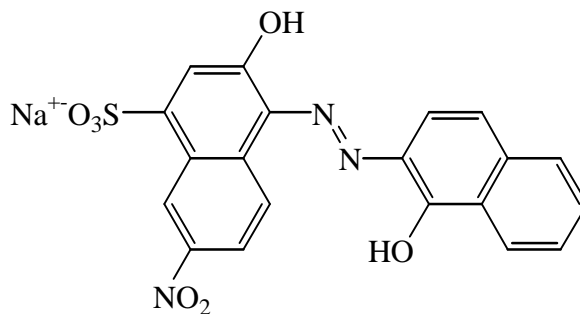
## Proef 2. Complexometrische bepaling van Mangaan in een gegeven monster.

### Inleiding

In deze proef wordt mangaan bepaald in een gegeven hoeveelheid mangaanzout door complexometrische titratie met EDTA met eriochroomzwart T als indicator. Speciale voorzorgen zijn nodig voor optimale complexvorming: de mangaanionen moeten in de juiste toestand voor complexatie met EDTA, de Mn(II) toestand, gebracht en gehouden worden, en het EDTA moet in de juiste protoneringstoestand zijn. Mn(II) ionen vormen met EDTA een 1:1 complex.



EDTA



Eriochroomzwart T

### Proef

Vraag van de assistent een vast monster met onbekende hoeveelheid mangaan (ongeveer 30 mg voor wat betreft mangaan) en los dit op in een maatkolf op in 100 mL uitgekookt water (staat gereed). Voeg een spatelpunt hydroxylammoniumchloride toe; verwarm zo nodig zacht om dit op te lossen.

Breng 25 mL van deze oplossing met een pipet over in een erlenmeyer van 250 mL. Voeg vervolgens 1 mL  $1 \text{ mol L}^{-1}$  kalium-natriumtartraat-oplossing toe (staat gereed) en neutraliseer op methylood met  $1 \text{ mol L}^{-1}$  natriumhydroxide-oplossing (staat gereed). Voeg 10 mL buffer van pH 10 toe (staat gereed) en een spatelpunt eriochroomzwart T. Titreer na verwarming tot  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  met  $0,0127 \text{ mol L}^{-1}$  EDTA-oplossing tot kleuromslag.

Voer de proef in duplo uit; noteer van deze beide experimenten de buretstanden en vermeld die in je verslag. Bereken de hoeveelheid mangaan (molaire massa mangaan  $54,94 \text{ g mol}^{-1}$ ) in het oorspronkelijke vaste monster in g, en laat in detail zien hoe de berekening tot stand is gekomen.

### Chemicaliën

hydroxylammoniumchloride, R: 22-36/38-43-48/22-50; S 22-24-37-61

kaliumnatriumtartraat, S 22-24/25

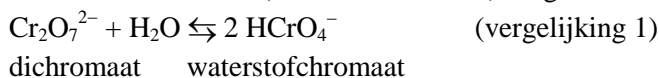
eriochroomzwart T, R: 36/37/38; S 26-36

EDTA, R: 22; S: 36

### Proef 3. Kinetiek van de oxidatie van alcohol door bichromaat.

#### Inleiding

De oxidatie van alcoholen door Cr(VI) vormt de basis voor de analyse van ademmonsters voor meting van het alcoholgehalte. Een verdunde oplossing van  $K_2Cr_2O_7$  (dichromaat) in aanwezigheid van zuur (3,6 M HCl in dit experiment) is een bron van  $HCrO_4^-$  (waterstofchromaat) volgens het evenwicht in vergelijking 1:



In dit experiment wordt de snelheid van de reactie tussen  $HCrO_4^-$  en  $CH_3CH_2OH$  titrimetrisch bepaald. Onder de gegeven experimentele condities kan de snelheidsvergelijking eenvoudig worden weergegeven als:

$$\text{snelheid} = k[HCrO_4^-]^x$$

waar x de orde van de reactie voorstelt.

Op ieder gewenst moment wordt  $[HCrO_4^-]$  bepaald door jodometrische titratie. De reactie tussen chromaat en ethanol wordt op een paar gekozen tijdstippen gestopt door alle chromaat te reduceren met jodideionen. Het gevormde elementair jood wordt bepaald door terugtitratie met thiosulfaat met zetmeel als indicator.

#### Proef

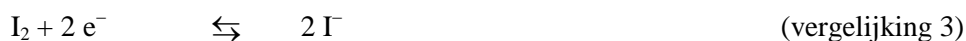
Er is een standaardoplossing van  $K_2Cr_2O_7$  (129 mg in 50 mL) in 3,6 M HCl in een fles. Meng 50 mL van deze oplossing grondig met 5 mL absolute ethanol in een stoperlenmeyer en kijk op je horloge om dit tijdstip als  $t = 0$  te noteren. (Vraag in het geval dat je geen nauwkeurig horloge met secondewijzer hebt een stopwatch aan de assistent).

Breng na iedere 3 minuten 10 mL van deze oplossing in een schone erlenmeyer over waarin zich 5 mL van een KI oplossing (0.1 M) bevindt. De oplossing zal bruin worden. Na 15 minuten zijn zo 4 monsters verkregen waarin  $[HCrO_4^-]$  op  $t = 3, 6, 9,$  en 12 minuten te bepalen is.

Titreer de oplossingen met de standaard  $Na_2S_2O_3$  oplossing (0,1008 M) totdat de kleur verandert in bleek groenachtig geel. Voeg 2 mL zetmeelindicator toe en zet de titratie door tot de kleur verandert van blauw in bleekgroen. Lees de buretstanden af en noteer deze; vermeld deze ook in je verslag.

#### Opdracht

- a. Leid uit de onderstaande reactievergelijkingen 2-4 af in welke molverhouding thiosulfaat reageert met jood, en dichromaat met jodide.



- b. Leid uit het resultaat van a af wat de molverhouding is tussen dichromaat en thiosulfaat.
- c. Bereken de hoeveelheden dichromaat na 3, 6, 9, en 12 minuten, en daaruit  $[HCrO_4^-]$ , aannemende dat het evenwicht in vergelijking 1 (zie vorige bladzijde) geheel naar rechts ligt.
- d. Bewerk de resultaten voor  $[HCrO_4^-]$  op grafiekpapier op een manier die duidelijk maakt of deze reactie wel of niet eerste orde is in  $HCrO_4^-$ .

#### Chemicaliën

kaliumdichromaat, R: 49-46-21-25-26-37/38-41-43-50/53; S: 53-45-60-61

ethanol, R: 11; S: 7-16

HCl, R: 35/37; S: 7/9-26-44

KI, R: 61-42/43-36/38; S: 45-26-36/37/39

$Na_2S_2O_3$ , R: 36/38; S: 26-37/39