

Student Name:

Student Code:

Valikvõistlus

Teoreetiline voor

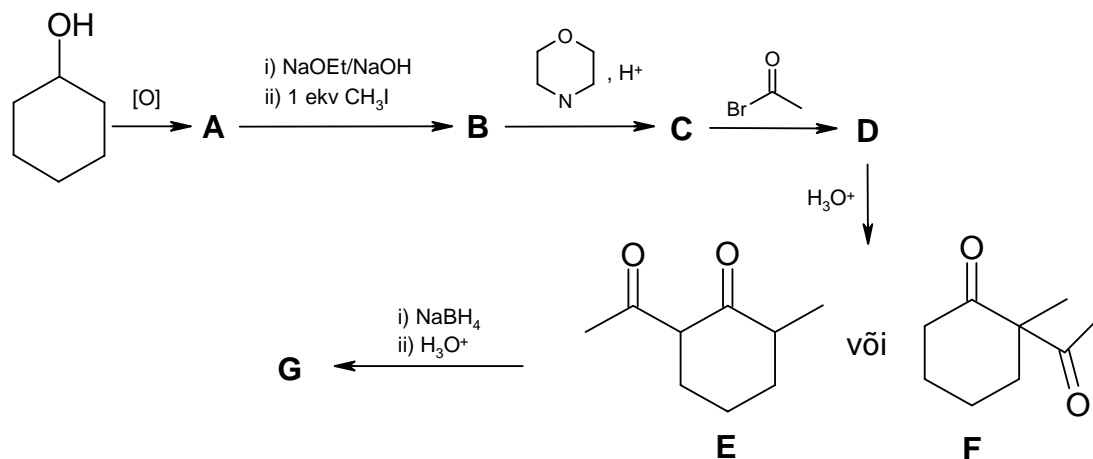
8. aprill 2006, Tartu

Ülesanne 1. Biokeemia – Melibioos

- 1) Melibioos on taandav disahhariid.
- 2) Melibioosi happeline hüdrolüüs või hüdrolüüs α -galaktosidaasiga annab D-galaktoosi (**A**) ja D-glükoosi (**B**).
- 3) Melibioosi oksüdeerimine broomiveega annab melibioonhappe (**C**), mille hüdrolüüsil tekivad D-galaktoos (**A**) ja D-glükoonhape (**E**).
- 4) Melibioonhappe täielikul metüleerimisel koos järgneva hüdrolüüsiga tekivad 2,3,4,6-tetra-O-metüül-D-galaktoos (**F**) ja 2,3,4,5-tetra-O-metüül-D-glükoonhape (**G**).

Esitage melibioosi ning kõikide nimetatud derivaatide struktuurid monosahhariididel Fischeri ja disahhariididel Haworthi projektsioonis.

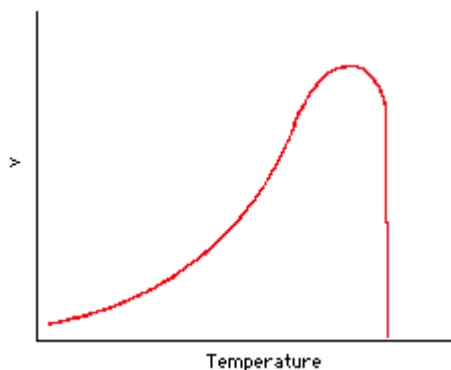
Ülesanne 3. Orgaaniline keemia



- Identifitseerige sünteesiskeemis ühendid **A–D**. Kas antud skeemi järgi tekib **E** või **F**?
- Märkige ühendites **E** ja **F** stereotsentrid tärniga. Kas süntees kulgeb enantioselektiivselt?
- Ühendi **D** saamisel **C**-st on võimalik kõrvalreaktsioon, kus nukleofilina käitub lämmastik. Joonistage tekkiva produkti struktuurivalem.
- Joonistage ühendi **E** ja **F** võimalikud tautomeerid. Milline on ühendis **E** kõige happelisem vesinik?
- Joonistage ühendi **G** struktuurivalem.

Ülesanne 4. Biokeemia – Antikeha ja Antigeen

- 1) Mõõdeti antikeha **X** kompleksi moodustumist antigeeniga. Selleks viidi katseklaasi 1.5 nanogrammi antikeha (molaarmassiga ~150 kD) ja pipeteeriti sellele 1 ml 10 nM antigeeni **X** lahust. Seejärel eraldati antikeha ja määrati sellest antigeeniga seotud osarõ Leiti, et 90% antikehast oli seotud antigeeniga. Milline oli (ligikaudu) vastava kompleksi dissotsiatsioonikonstant (K_D)
- 2) Eeldatakse, et katalüütiline antikeha kiirendab reaktsiooni aktiveeritud kompleksi stabiliseerimisega.
- a) Kui palju suureneks kiiruskonstant (hinnanguliselt, mitte väga täpselt) (25 °C, ja entroopia muutust ärge arvestage)
- i) ühe täiendava vesiniksideme arvelt antikeha-aktiveeritud kompleksi kompleksis (sideme tekkimise $\Delta G = -23$ kJ/mol)?
- ii) täiendava laengute vahelise stabilisatsiooni arvelt antikeha-aktiveeritud kompleksi kompleksis (st. (-) laeng aktiveeritud kompleksis stabiliseeritakse (+) laengu poolt antikeha sidumissaidis (vesilahuses oleks vastava 'sideme' tekkimise $\Delta G = -5$ kJ/mol)?
- b) Reaalselt on valkudes tekkivad ionpaarid sageli ümbritsetud mittepolaarsete aminohappejääkidega, nii et lokaalse keskkonna dielektriline läbitavus ϵ on väiksem kui vee oma $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) \approx 81$. Mis suunas mõjutab see punktis **a)** **ii)** arvatatud efekti (midagi välja arvutada pole vaja)?
- 3) Reaktsioonide kiirus suureneb temperatuuri tõustes kiiresti, ensüümreaktsioonide kiiruse sõltuvus temperatuurist kujuneb sageli alljärgnevalt:



- a) Millega võiks olla põhjendatav kiiruse järsk langus pärast maksimumi?
- b) Kas samasugust kõverat võiks eeldada katalüütiliste antikehade puhul?

Ülesanne 5. Analüütiline keemia – $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ lahustuvuskorrutise määramine

1) $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ lahustuvuskorrutise määramiseks valmistati 100.00 mL CH_3COOH lahust ($K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$) atsetanhüdriidist ($d = 1.080 \text{ g/cm}^3$), mille pH on võrdne 2.879. Alglahusest valmistati kahe- ja nejakordselt lahjendatud lahused.

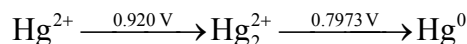
- Arvutage alglahuse kontsentratsiooni.
- Arvutage lahustatava aine ruumala.
- Arvutage lahjendatud lahuste pH.

2) Koostati galvaanielement:



10 ml uuritavat lahust valatakse keeduklaasi ja lisatakse sellele paar tilka $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ lahus. Positiivse elektroodi potentsiaal on võrdne 0.2412 V. Alglahuse emj on 0.429 V, lahjendatud lahuste emj on vastavalt 0.446 V ja 0.463 V.

- Andke antud positiivse elektroodi keemiline nimetus?
- Kasutades Latimeri diagrammi arvutage $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\circ$ väärtus.



- Arvutage $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ lahustuvuskorrutis.
- Millise suuruse määramise ebatäpsus põhjustab kõige suurema vea lahustuskorrutise väärtuse arvutamisel?

Ülesanne 6. Füüsikaline keemia – etanooli tootmine

Etanool on laialdaselt kasutusel nii keemia- kui ka toiduainetööstuses. Etanooli on võimalik toota tööstuslikult mitmel viisil. Vaatleme kahte levinumat.

1) Eteeni hüdraatimine toimub suhteliselt kõrgetel temperatuuridel ja rõhkudel fosforhappe juuresolekul.

a) Teada on järgmiste ainete standardsed tekkeentalpiad:

$$\Delta_f H_{200^\circ\text{C}}^\theta(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 60.97 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_{200^\circ\text{C}}^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -234.70 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_{200^\circ\text{C}}^\theta(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) = -222.01 \text{ kJ/mol}$$

Kirjutage välja gaasifaasis etanooli saamise termokeemiline võrrand ja leidke reaktsiooni soojusefekt konstantsel rõhul.

b) Reaktsiooni käigus on entroopia muut $\Delta_r S_{200^\circ\text{C}}^\theta = -132.73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Leidke entroopia muudud süsteemis ja keskkonnas 225°C juures. Põhjendage vastuste märke! Kas antud reaktsioon on, lähtudes termodünaamika II seadusest, spontaanne?

c) Leidke etanooli sünteesi reaktsiooni tasakaalukonstant 225°C juures.

2) Palju tõhusamalt toimub etanooli süntees glükoosist ensüümkatalüütiliselt.

a) Glükoosi lagunemisel etanooliks ja süsihappegaasiks anaeroobsetes tingimustes on Gibbsi energia muut $-234.88 \text{ kJ mol}^{-1}$ (37°C). Samaaegselt muundatakse ka kaks ADP molekuli ATP-ks. Summaarse protsessi $\Delta_r G_{37^\circ\text{C}}^\theta = -156.92 \text{ kJ mol}^{-1}$. Kirjutage toimuvate reaktsioonide võrrandid ja leidke, kas reaktsioon $\text{ADP} \rightarrow \text{ATP}$ on eksergooniline või endergooniline.

b) Moodustunud ATP lagunemist saab hiljem kasutada energia allikana. Mille arvelt see reaktsioon kulgeb, kui $\Delta_r S_{37^\circ\text{C}}^\theta = 34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$? Vähemalt mitu ATP molekuli oleks minimaalselt vaja, et panna toimuma punktis a) toodud reaktsioon?

Ülesanne 7. Anorgaaniline keemia – lämmastik ühendid

Lämmastikust saadakse Haber–Boschi menetluse abil aine **A**. Saadud aine **A** oksüdeeritakse 850 °C ja 10 atm juures Pt/Rh katalüsaatoril, tekib aine **B**. Jahtumisel oksüdeerub aine **B** õhuhapniku toimel aineks **C**. Aine **C** reageerimisel veega tekib aine **D**, mis ongi antud meetodi soovitud produkt.

- a) Identifitseerige ained **A**, **B**, **C**, **D**.
- b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) **A** → **B**; ii) **C** + H₂O.
- c) Kirjutage ainete **A**, **B**, **C**, **D** Lewise struktuurid ja hinnake nende molekulide kuju VSERP teooria järgi.