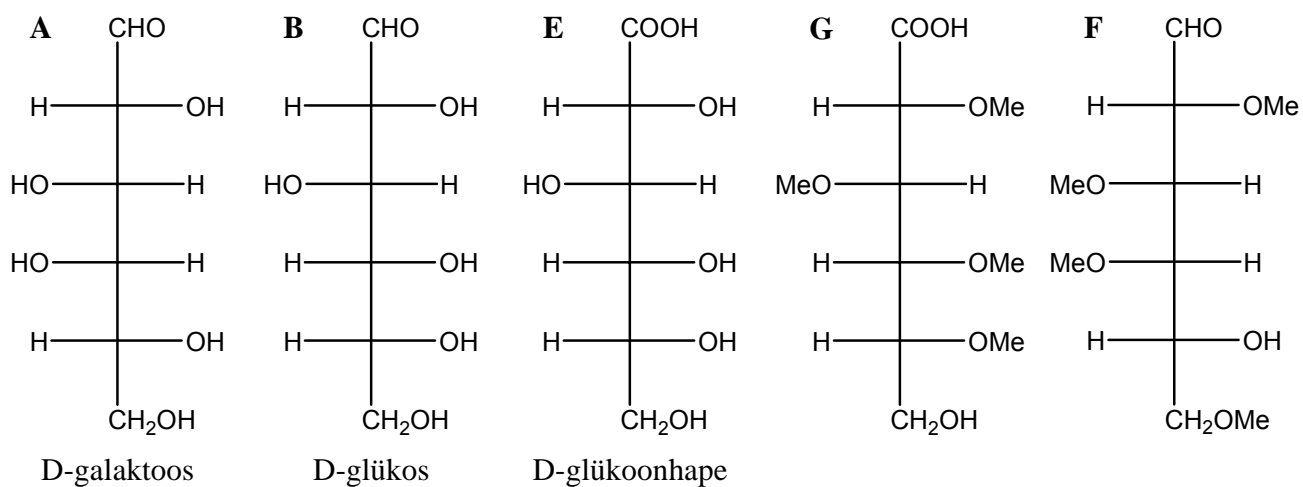
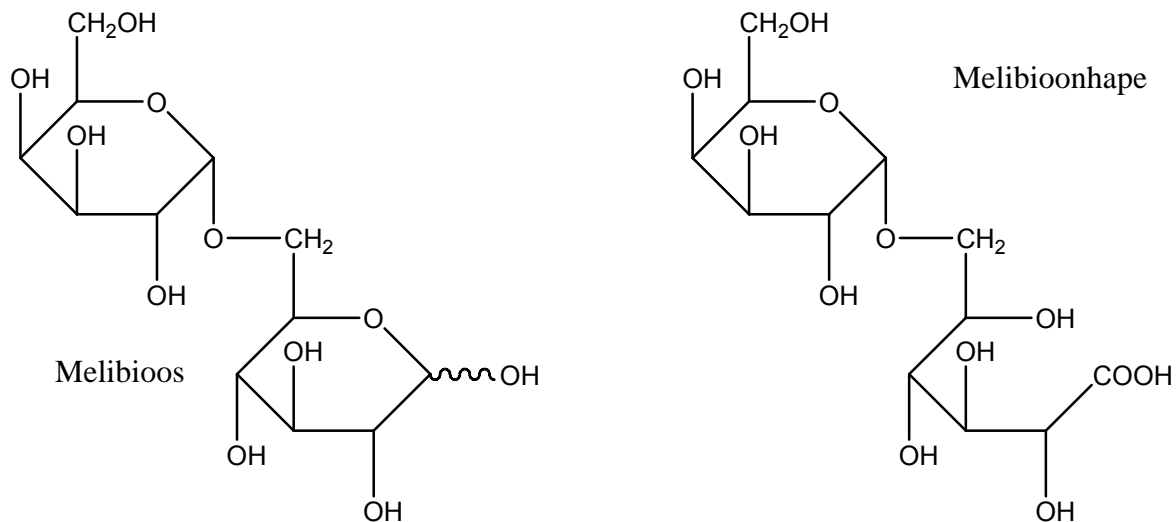
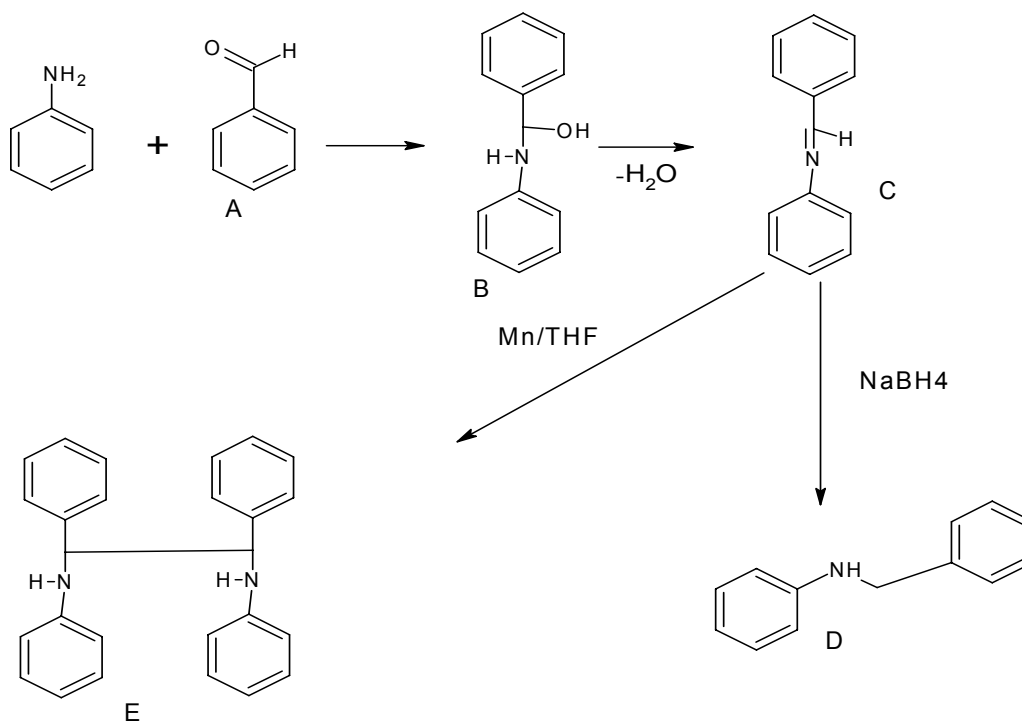


Ülesanne 1. Biokeemia – Melibioos



## Ülesanne 2.

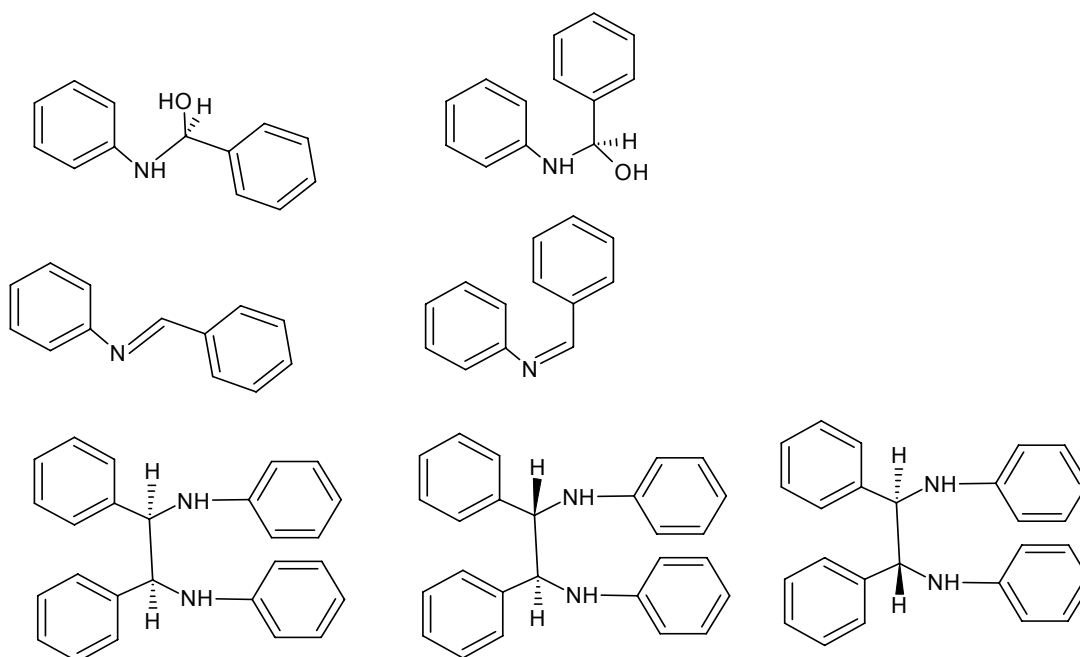
a)



**A** – bensaldehüd, **B** – anilino fenüülmetanool, **C** – N-fenüülmetülideenaniliin, **D** – N-(fenüülmetüül)aniliin, **E** – 1,2-bis-(fenüülamino)-1,2-difenüületaan

b) Jah, esineb. **B** – 2 enantiomeeri, **C** – 2 geometrilist isomeeri, **E** – 2 diastereomeeri ja ühel diastereomeeril 2 enantiomeeri

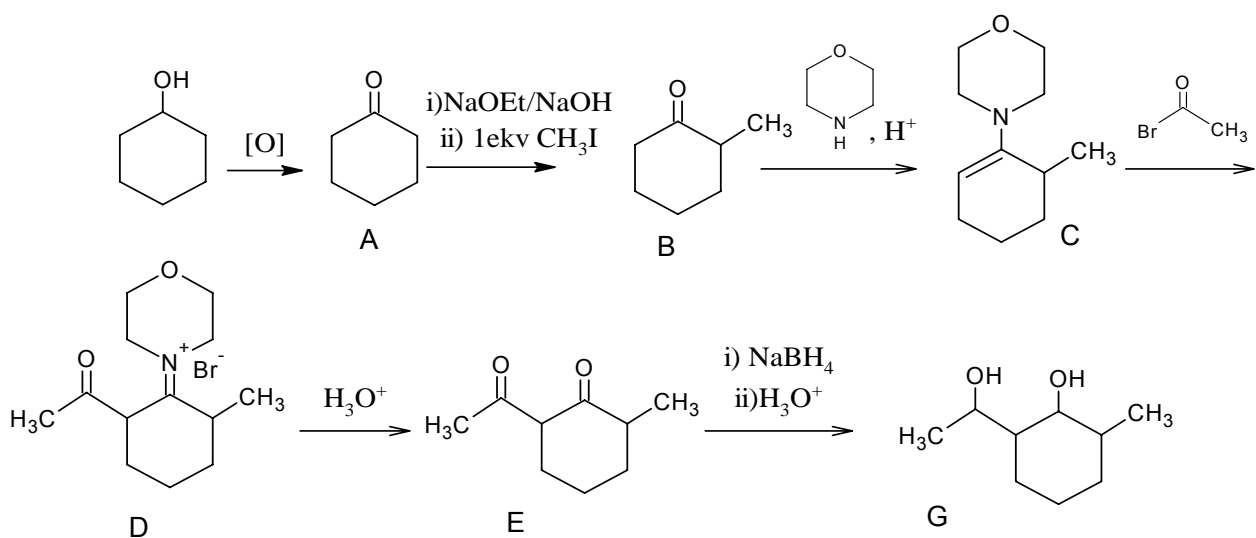
c)



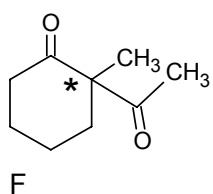
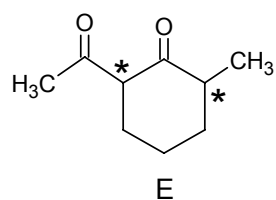
d) Maksimum kuulub ühendi **D** N–H sideme valentsvõnkumisele.

### Ülesanne 3.

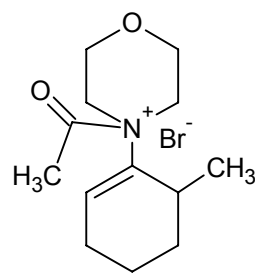
a) e)



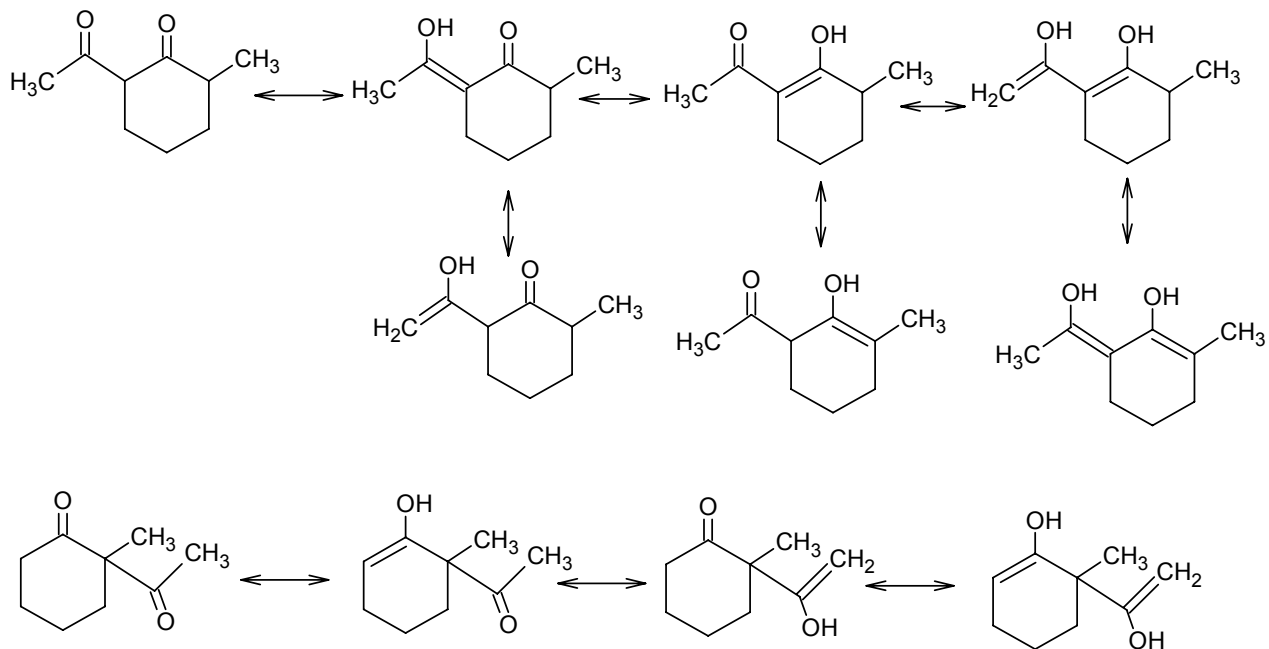
b) Ei kulg e enantioselektiivselt



c)



d)



kõige happelisem vesinik on kahe karbonüülrühma vahele jääva CH küljes.

#### Ülesanne 4. Biokeemia – Antikeha ja Antigeen

1. Antikeha kontsentratsioon:  $c = (1,5 \cdot 10^{-9} \text{ g} / 150000 \text{ g/mol}) / 10^{-3} \text{ l} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ M} = 10 \text{ pM}$   
(mis on oluliselt väiksem kui X kontsentratsioon -> võib eeldada et antigeeni tasakaaluline kontsentratsioon on võrdne vaba X kontsentratsiooniga ( $[X] = c_X$ ). Sel

$$\text{juhul: } K_D = \frac{[\text{Antikeha}][X]}{[\text{Antikeha} \cdot X]} = \frac{[10\%][10 \text{ nM}]}{[90\%]} = 1,1 \text{ nM}$$

Kui keegi arvutab välja pikema valemi järgi (arvestades vaba X kontsentratsiooni vähenemist) – palju edu talle, ta peaks saama tulemuse, mis ei erine üle 0,2%, siis on kõik hästi

2. Noh, kuidas valemینی jõuda, pole oluline, aga:

$$\text{a) } \frac{k_{\text{sidemega}}}{k_{\text{ilma}}} = e^{\frac{\Delta G_{\text{ilma}} - \Delta G_{\text{sidemega}}}{RT}} = e^{\frac{-(-23000) \text{ J/mol}}{298 \text{ K} \cdot 8,32 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}}} \approx 10000 \text{ (tegelikult 10684)}$$

$$\frac{k_{\text{sidemega}}}{k_{\text{ilma}}} = e^{\frac{\Delta G_{\text{ilma}} - \Delta G_{\text{sidemega}}}{RT}} = e^{\frac{-(-5000) \text{ J/mol}}{298 \text{ K} \cdot 8,32 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}}} \approx 7,5 \text{ (tegelikult 7,513)}$$

- b) Kahe laengu vaheline tõmbejõud  $F = Q_1 \cdot Q_2 / \epsilon \cdot r^2$  (tegelikult võib see valem sisaldada  $\epsilon_0$  väärtust, see pole oluline. Kui dielektriline konstant  $\epsilon$  väheneb, siis F suureneb, suureneb sideme tugevus ja seega ka efekt katalüüsi kiirusele ( ehk kiirus suureneb)

3. **a)** Ensüüm on valk, valk denatureerub, **b)** Antikeha on ka valk ja ilmselt denatureerub samuti

Ülesanne 5. Analüütiline keemia – Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> lahustuvuskorrutise määramine

1)

$$a) K = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]}$$

$$c = \frac{[\text{H}^+]^2 + K[\text{H}^+]}{K} = \frac{10^{-2 \cdot 2.879} + 1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2.879}}{1.75 \cdot 10^{-5}} = 0.1011 \text{ M}$$

$$b) V = \frac{V \cdot c \cdot M(\text{Ac}_2\text{O})}{2 \cdot d} = \frac{0.1000 \text{ L} \cdot 0.1011 \text{ M} \cdot 102.1 \text{ g/mol}}{2 \cdot 1.080 \text{ g/mL}} = 0.478 \text{ mL}$$

$$c) [\text{H}^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4cK}}{2}, \text{ pH} = -\log([\text{H}^+])$$

$$[\text{H}^+]_2 = \frac{-1.75 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1.75 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot \frac{0.1011}{2} \cdot 1.75 \cdot 10^{-5}}}{2} = 9.32 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 3.03$$

$$[\text{H}^+]_3 = \frac{-1.75 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1.75 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot \frac{0.1011}{4} \cdot 1.75 \cdot 10^{-5}}}{2} = 6.56 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 3.18$$

2)

a) Kalomel

$$b) E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\circ = \frac{0.920 \text{ V} + 0.7973 \text{ V}}{2} = 0.859 \text{ V}$$

$$c) \Delta E = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Hg}^{2+}] - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ = 0.618 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{\text{LK}}{[\text{AcO}^-]^2}\right)$$

$$\text{LK} = [\text{AcO}^-]^2 \exp\left(\frac{(\Delta E - 0.618) \cdot 2F}{RT}\right)$$

$$\text{LK}_1 = (0.1011)^2 \exp\left(\frac{(0.429 - 0.618) \cdot 2 \cdot 96485}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 4.16 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{LK}_2 = \left(\frac{0.1011}{2}\right)^2 \exp\left(\frac{(0.446 - 0.618) \cdot 2 \cdot 96485}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 3.91 \cdot 10^{-9}$$

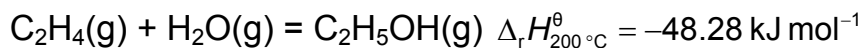
$$\text{LK}_3 = \left(\frac{0.1011}{4}\right)^2 \exp\left(\frac{(0.463 - 0.617) \cdot 2 \cdot 96485}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 3.97 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{LK} = \frac{3.97 \cdot 10^{-9} + 3.91 \cdot 10^{-9} + 4.16 \cdot 10^{-9}}{3} = 4.0 \cdot 10^{-9}$$

d) emj

Ülesanne 6. Füüsikaline keemia – etanooli tootmine

1. a) i)  $q_p = \Delta_r H_{200^\circ\text{C}}^\ominus = (-222.01 - (60.97 - 234.70)) \text{ kJ mol}^{-1} = -48.28 \text{ kJ mol}^{-1}$



ii)  $\Delta_{\text{süsteem}} S = \Delta_r S_{200^\circ\text{C}}^\ominus = -132.73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  Entroopia väheneb, sest väheneb gaasiliste molekulide arv ( $\Delta n_g = (1 - (1+1)) \text{ mol} = -1 \text{ mol}$ ), ja järelkult kasvab süsteemi korrapära.

$$\Delta_{\text{kk}} S = \frac{-(-48\,280 \text{ J mol}^{-1})}{498.15 \text{ K}} = 96.92 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{Eksotermilise reaktsiooni käigus}$$

eraldub keskkonda soojust ja seega kasvab ka keskkonna korrapäratus ja entroopia kasvab.

$$\Delta_{\text{süsteem}} S = (-132.73 + 96.92) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -35.81 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} < 0 \quad \text{Reaktsioon on mitte spontanne.}$$

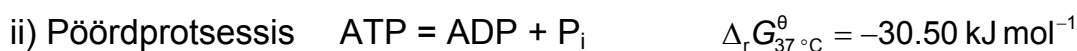
iii)  $\Delta_r G_{298}^\ominus = -48\,280 \text{ kJ mol}^{-1} - 498.15 \text{ K} \cdot (-132.73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 17\,840 \text{ J mol}^{-1}$

$$\ln K = -\frac{17\,840 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 498.15 \text{ K}} = -4.307 \quad K = e^{-4.307} = 0.01347$$



$$\Delta_r G_{37^\circ\text{C},2}^\ominus = (-150.52 - (-211.52)) \text{ kJ mol}^{-1} / 2 = 30.50 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

ADP → ATP on endergooniline ehk tööd tarbiv reaktsioon.



$$\Delta_r H_{37^\circ\text{C}}^\ominus = -30500 \text{ J mol}^{-1} + 310.15 \text{ K} \cdot 34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -19955 \text{ J mol}^{-1} < 0$$

Nii entalpia  $\Delta_r H_{37^\circ\text{C}}^\ominus < 0$  kui ka entroopia  $-\Delta_r S_{37^\circ\text{C}}^\ominus < 0$  liikme arvelt, sest mõlemad on negatiivsed

$$N_{\text{ATP}} = \frac{17.84 \text{ kJ mol}^{-1}}{30.50 \text{ kJ mol}^{-1}} = 0.6 \approx 1 \quad \text{Piisab vähemalt 1 molekulist.}$$