

VaVa:n kemian laskarit 2.5.

Kemiallinen reaktio ja tasapaino

Päivän ohjelma

- Michaelis-Menten –kinetiikka tehtävistä 2 ja 5
- Tauko (10min)
- Tehtävä 4
- Muiden tehtävien vastaukset

Tehtävä 2:

- Biokemian ja molekyylibiotieteiden yhteisvalinta 2023, t. 3.12
- Entsyymikinetiikka ja entsyymien toiminta erittäin oleellisia
- Nykyisin biokemia ja molekyylibiotieteet valintakokeen B alla!

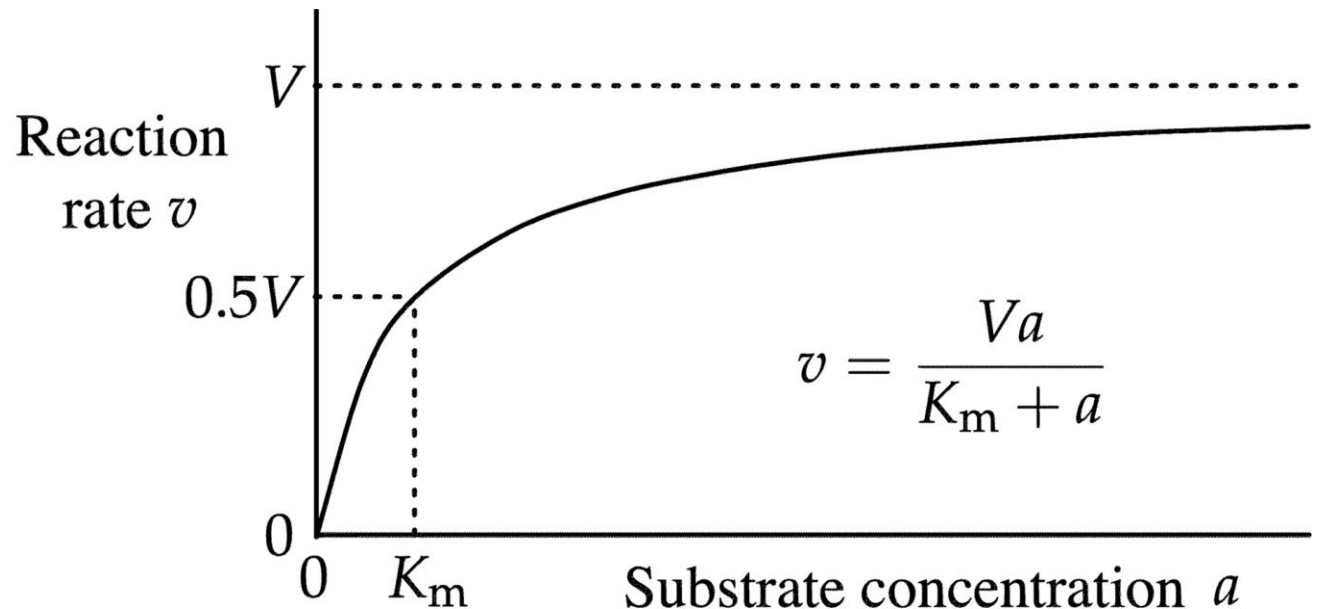
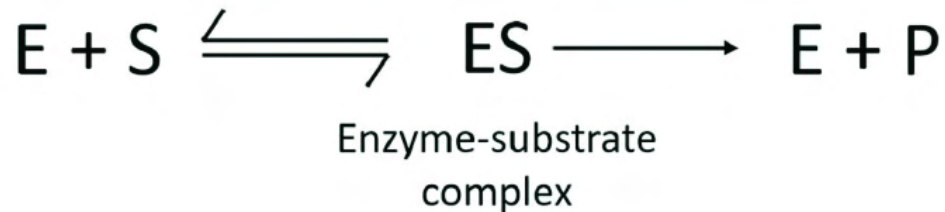
β -galaktosidaasi on entsyymi, joka pilkkoo laktoosia (maitosokeri) galaktoosiksi ja glukoosiksi. Entsyymien toiminta noudattaa yhtälöä

$$v = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}}$$

jossa v on alkunopeus (mitattu nopeus), $V_{\max}$ on entsyymien maksimaalinen nopeus, K_m on Michaelis-vakio (entsyymille ominainen vakio) ja $[S]$ on substraattikonsentraatio (laktoosi). Kyseiselle entsyymille $V_{\max} = 100 \text{ mmol/min}$ ja $K_m = 0,1 \text{ }\mu\text{M}$.

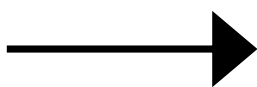
Michaelis-Menten –kinetiikka

- Käsittelee yksinkertaista yhden substraatin ja yhden tuotteen entsymaattista reaktiota
- Reaktion nopeus riippuu substraatin konsentraatiosta ja reaktiota katalysoivasta entsyymistä



Kyseiselle entsyymille $V_{\max} = 100 \text{ mmol/min}$ ja $K_m = 0,1 \text{ } \mu\text{M}$.

a) Missä laktoosikonsentraatiossa β -galaktosidaasin nopeus on 50 mmol/min ?

$$v = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}}$$


$$v = \frac{V_{\max} [S]}{[S] + K_m}$$

$$[S] v + K_m v = V_{\max} [S]$$

$$[S] v - [S] V_{\max} = -K_m v$$

$$[S] = -\frac{K_m v}{v - V_{\max}} = \frac{K_m v}{V_{\max} - v}$$

$$= \frac{0,1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}} \cdot 50 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}} - 50 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}} = \frac{0,1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}} \cdot 50 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{50 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}$$

$$= \underline{0,1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}}$$

$$V_{\max} = 100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}$$

$$K_m = 0,1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$$

TAI

a) Missä laktoosikonsentraatiossa β -galaktosidaasin nopeus on 50 mmol/min?

$$v = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}} \longrightarrow \frac{V_{\max}}{2} = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}}$$

$$V_{\max} = 100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}$$

$$2 = 1 + \frac{K_m}{[S]}$$

$$v = \frac{V_{\max}}{2}$$

$$\frac{K_m}{[S]} = 1$$

$$K_m = 0,1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[S] = K_m = \underline{0,1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}}$$

b) Olet puhdistanut β -galaktosidaasientsyymierän *E. coli*-bakteerista ja testaat entsyymin toimintaa. Tätä varten tarvitset substraattiliuoksen. Substraattina käytetään laktoosinkaltaista yhdistettä ONPG (ortonitrofenyyli- β -galaktosidi), joka muodostaa hajotessaan värillisen yhdisteen ja on näin helppo detektoida.

Haluat valmistaa 200ml 0,5M ONPG-varastoliuosta. Paljonko ONPG:tä pitää punnita liuosta varten? ONPG:n moolimassa on 301,251 g/mol.

$$V(\text{ONPG}) = 200\text{ml}$$

$$n(\text{ONPG}) = c(\text{ONPG}) \cdot V(\text{ONPG})$$

$$c(\text{ONPG}) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$m(\text{ONPG}) = M(\text{ONPG}) \cdot n(\text{ONPG})$$

$$= 301,251 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 200 \text{ ml}$$

$$M(\text{ONPG}) = 301,251 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$= \underline{30,125 \text{ g}}$$

c) Valmistamastasi ONPG-varastoliuoksesta on tarkoitus valmistaa erääseen kokeeseen 250 ml käyttöliuosta, jonka pitoisuus on 100 mM. Kuinka monta millilitraa tarvitset varastoliuosta käyttöliuoksen valmistukseen?

$$V_1 c_1 = V_2 c_2 \quad \longrightarrow \quad V_1 = \frac{V_2 c_2}{c_1}$$

$$V_1 = ?$$

$$c_1 = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$= \frac{250 \text{ ml} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}$$

$$V_2 = 250 \text{ ml}$$

$$c_2 = 100 \frac{\text{mol}}{\text{ml}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$= \underline{50 \text{ ml}}$$

d) Olet testannut β -galaktosidaasientsyymisi toimintaa kahdella eri substraattikonsentraatiolla, jotka ovat $[S]=0,1\text{M}$ ja $[S]=0,01\text{M}$ ja olet saanut tulokseksi molemmissa mittauksissa saman nopeuden. Osoita, miksi kymmenkertainen ero $[S]$:ssa ei vaikuta entsyymin nopeuteen.

Kyseiselle entsyymille $V_{\max}= 100 \text{ mmol/min}$ ja $K_m= 0,1 \text{ } \mu\text{M}$.

$$v = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}}$$

$$v_1 = \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1 + \frac{0,1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}} = \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1 + \frac{1}{10^6}} \approx \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1}$$

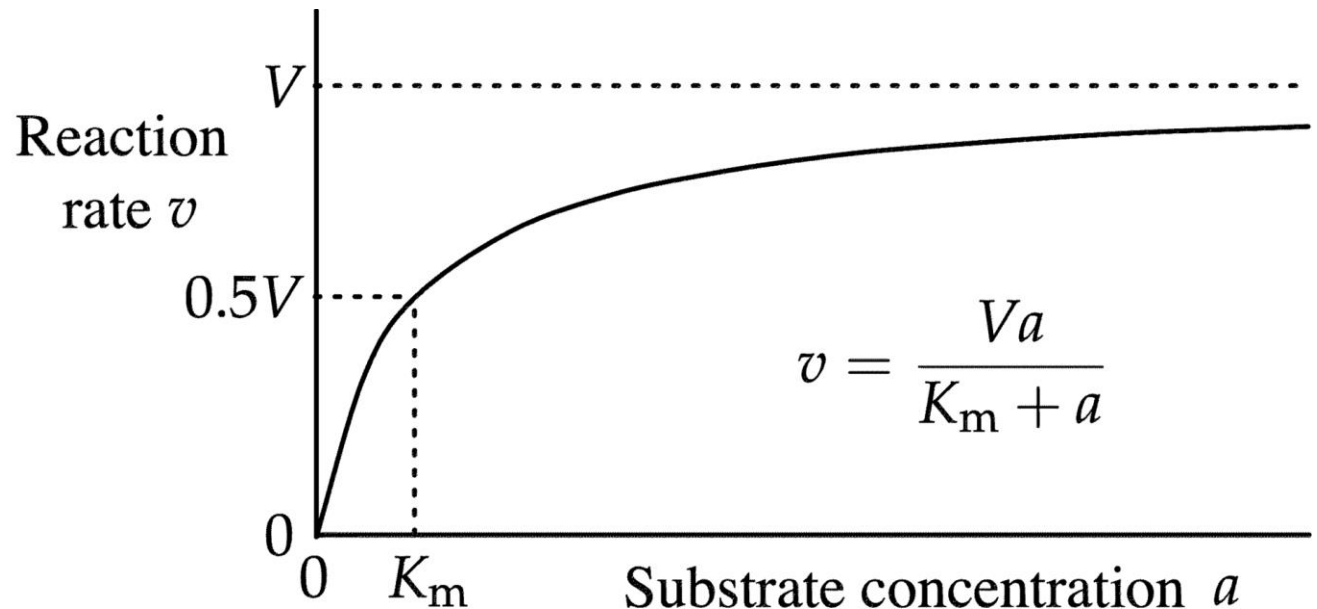
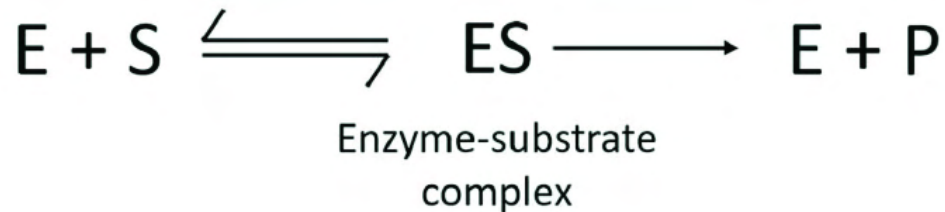
$$= 100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}} = V_{\max}$$

$$v_2 = \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1 + \frac{0,1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}}{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}} = \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1 + \frac{1}{10^5}} \approx \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1}$$

$$= 100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}} = V_{\max}$$

Michaelis-Menten –kinetiikka

- Käsittelee yksinkertaista yhden substraatin ja yhden tuotteen entsymaattista reaktiota
- Reaktion nopeus riippuu substraatin konsentraatiosta ja reaktiota katalysoivasta entsyymistä



d) Olet testannut β -galaktosidaasientsyymisi toimintaa kahdella eri substraattikonsentraatiolla, jotka ovat $[S]=0,1\text{M}$ ja $[S]=0,01\text{M}$ ja olet saanut tulokseksi molemmissa mittauksissa saman nopeuden. Osoita, miksi kymmenkertainen ero $[S]$:ssa ei vaikuta entsyymin nopeuteen.

$$v_1 = \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1 + \frac{0,1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}} = \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1 + \frac{1}{10^6}} \approx \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1}$$

$$= 100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}} = V_{\text{max}}$$

$$v_2 = \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1 + \frac{0,1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}}{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}} = \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1 + \frac{1}{10^5}} \approx \frac{100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}}}{1}$$

$$= 100 \frac{\text{mmol}}{\text{min}} = V_{\text{max}}$$

Vastaus:

Entsyymin kaikki sitoutumispaikat ovat täynnä molemmilla substraattikonsentraatioilla. Entsyymi siis toimii maksiminopeudella, jolloin kymmenkertainen ero $[S]$:ssa ei vaikuta sen nopeuteen. *Tähän riittää vastaukseksi pelkkä yllä oleva osoitus laskujen avulla!*

Tehtävä 5:

- Lääkis 2021, t. 12
- Lisää entsyymikinetiikkaa, nyt yhdistettynä entsyymi-inhibitioon
- Erittäin uhkaavan näköinen sanahirviö, johon lopulta ”yksinkertainen” vastaus

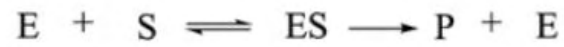
Entsyymit ovat biologisia katalyyttejä, jotka nopeuttavat reaktioita muuttamalla reaktiomekanismia.

Yksinkertaistettuna: Entsyymi (E) sitoutuu lähtöaineeseen eli substraattiin (S). Tällöin muodostuu entsyymi–substraattikompleksi (ES), joka reagoi edelleen tuotteeksi (P). Entsyymi vapautuu katalysoimaan uutta reaktiota.’

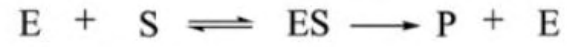
Entsyymien toimintaa voidaan hidastaa inhibiittoreilla (I), jotka voivat toimia usealla mekanismilla. Inhibiittori voi sitoutua vapaaseen entsyymiin (inhibitiotapa 1), entsyymi–substraattikompleksiin (inhibitiotapa 2) tai niihin molempiin (inhibitiotapa 3). Ensimmäistä vaihtoehtoa kutsutaan kilpailevaksi entsyymi- inhibitioksi ja kaksi muuta ovat ei-kilpailevia. Entsyymien, substraatin ja ES:n välistä tasapainoa kuvaa dissosiaatiovakio K_s , joka on tasapainovakio ES:n hajoamisreaktiolle E:ksi ja S:ksi.

Entsyymien ja inhibiittorin sitoutumista entsyymi-inhibiittorikompleksiksi (EI) kuvaa dissosiaatiovakio K_i , joka on tasapainovakio EI:n hajoamiselle E:ksi ja I:ksi tai entsyymi–substraatti–inhibiittorikompleksin (ESI) hajoamiselle ES:ksi ja I:ksi.

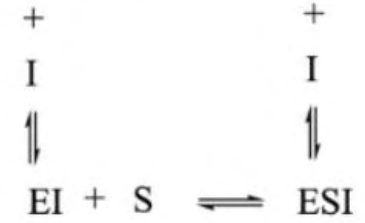
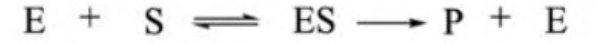
Entsyymien katalysoiman reaktion alkunopeudelle v_0 voidaan johtaa inhibitiotapoja vastaavat yhtälöt (kuva 12-1, 1–3). Yhtälöissä oleva vakio K_m on aina suurempi tai yhtä suuri kuin dissosiaatiovakio K_s . V_{max} on entsyymaattisen reaktion suurin mahdollinen nopeus tietyllä entsyymikonsentraatiolla. Alkunopeudella tarkoitetaan reaktion nopeutta tilanteessa, jossa tuotetta ei ole ehtinyt muodostua niin paljon, että se vaikuttaisi oleellisesti lähtöaineen konsentraatioon. Käänteistä reaktiota tuotteesta takaisin substraatiksi ei tällöin oteta huomioon.

1

$$v_0 = \frac{V_{max} \cdot [S]}{K_M \cdot \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right) + [S]}$$

2

$$v_0 = \frac{\frac{V_{max}}{\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)} \cdot [S]}{\frac{K_M}{\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)} + [S]}$$

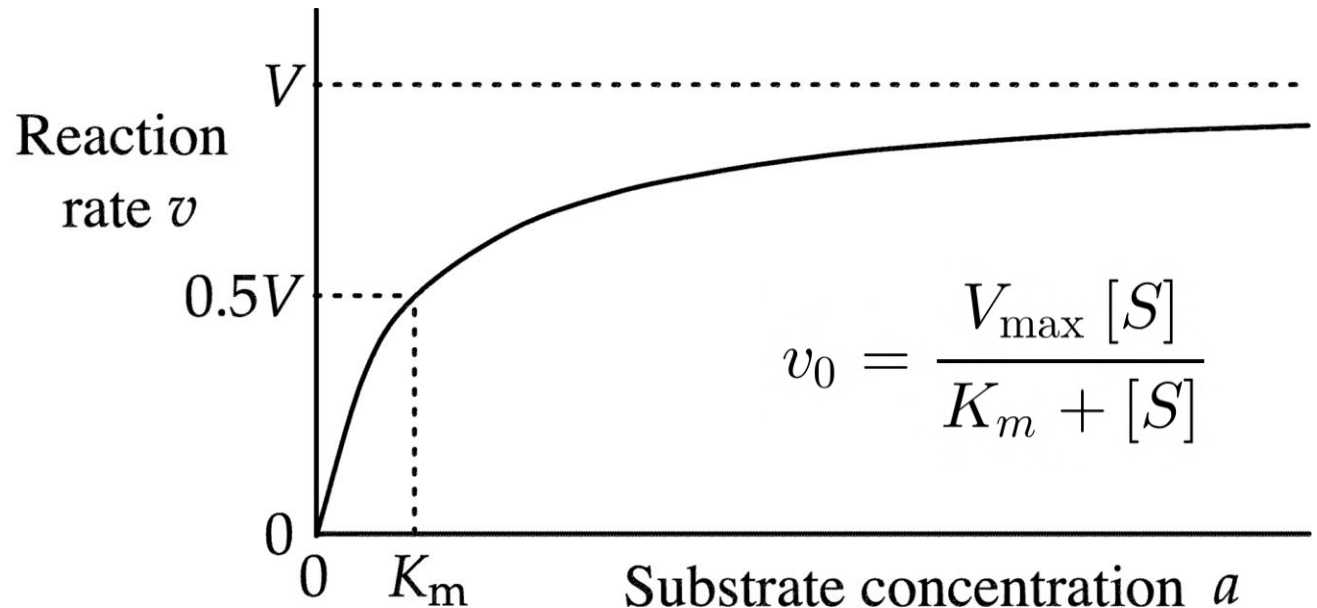
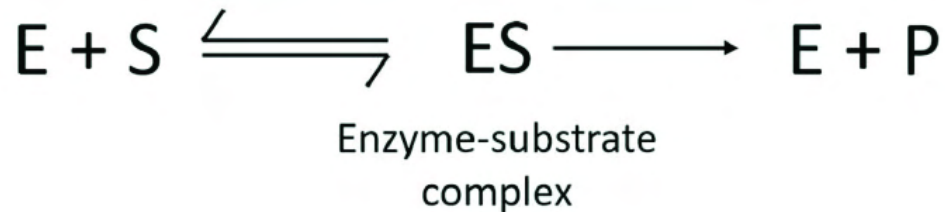
3

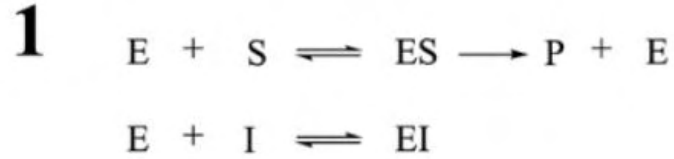
$$v_0 = \frac{\frac{V_{max}}{\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

Kuva 12-1. Laatikoissa on esitetty inhibitiotapojen 1–3 reaktiot ja alkunopeuden yhtälöt.

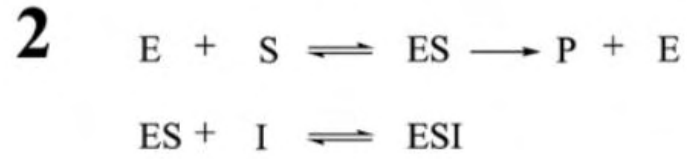
Michaelis-Menten –kinetiikka

- Käsittelee yksinkertaista yhden substraatin ja yhden tuotteen entsymaattista reaktiota
- Reaktion nopeus riippuu substraatin konsentraatiosta ja reaktiota katalysoivasta entsyymistä

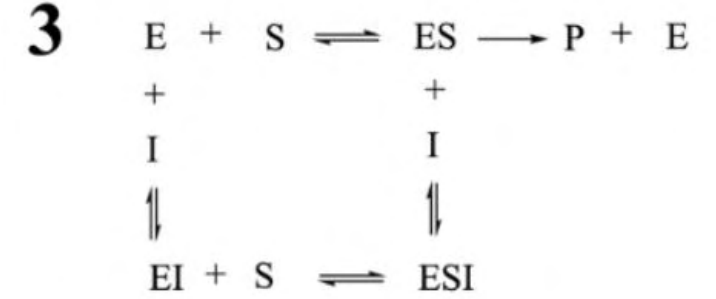




$$v_0 = \frac{V_{max} \cdot [S]}{K_M \cdot \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right) + [S]}$$



$$v_0 = \frac{\frac{V_{max}}{\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)} \cdot [S]}{\frac{K_M}{\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)} + [S]}$$



$$v_0 = \frac{\frac{V_{max}}{\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

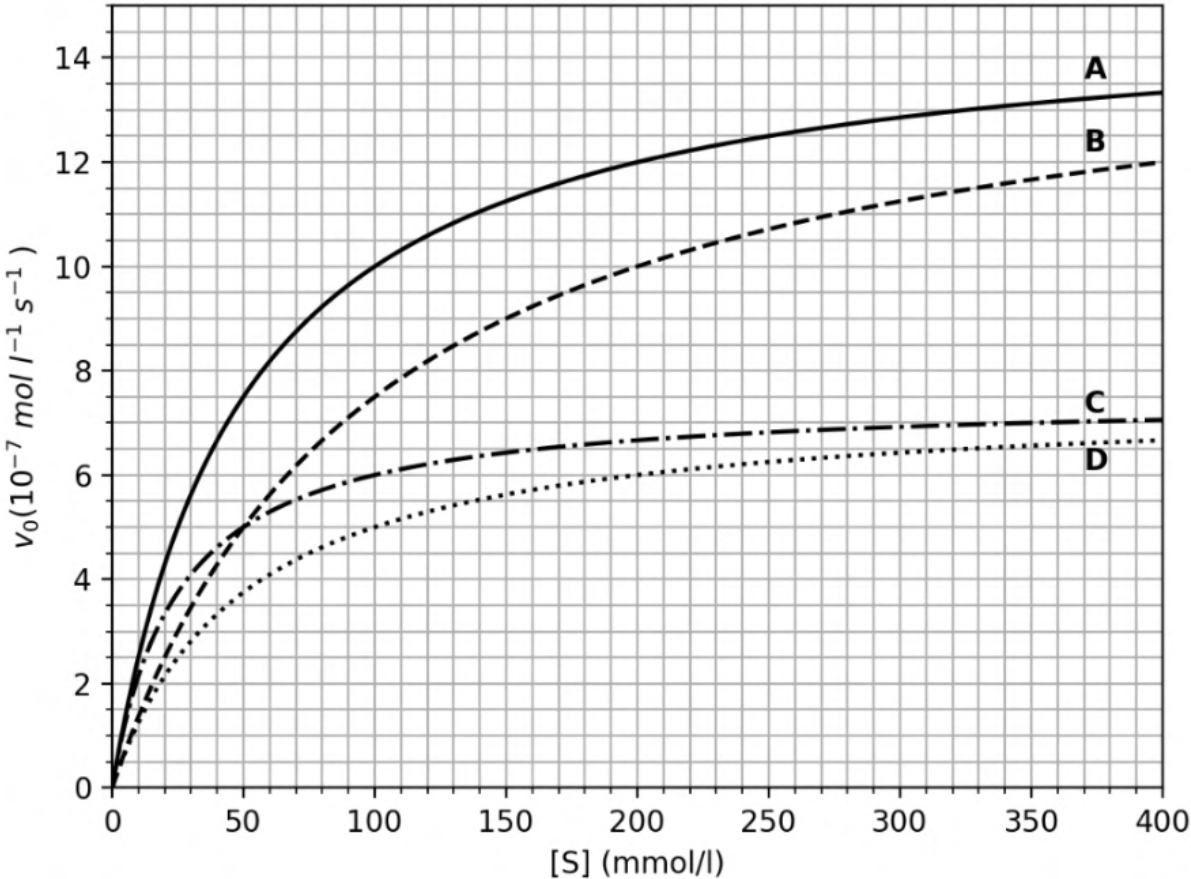
Kuva 12-1. Laatikoissa on esitetty inhibitiotapojen 1–3 reaktiot ja alkunopeuden yhtälöt.

$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

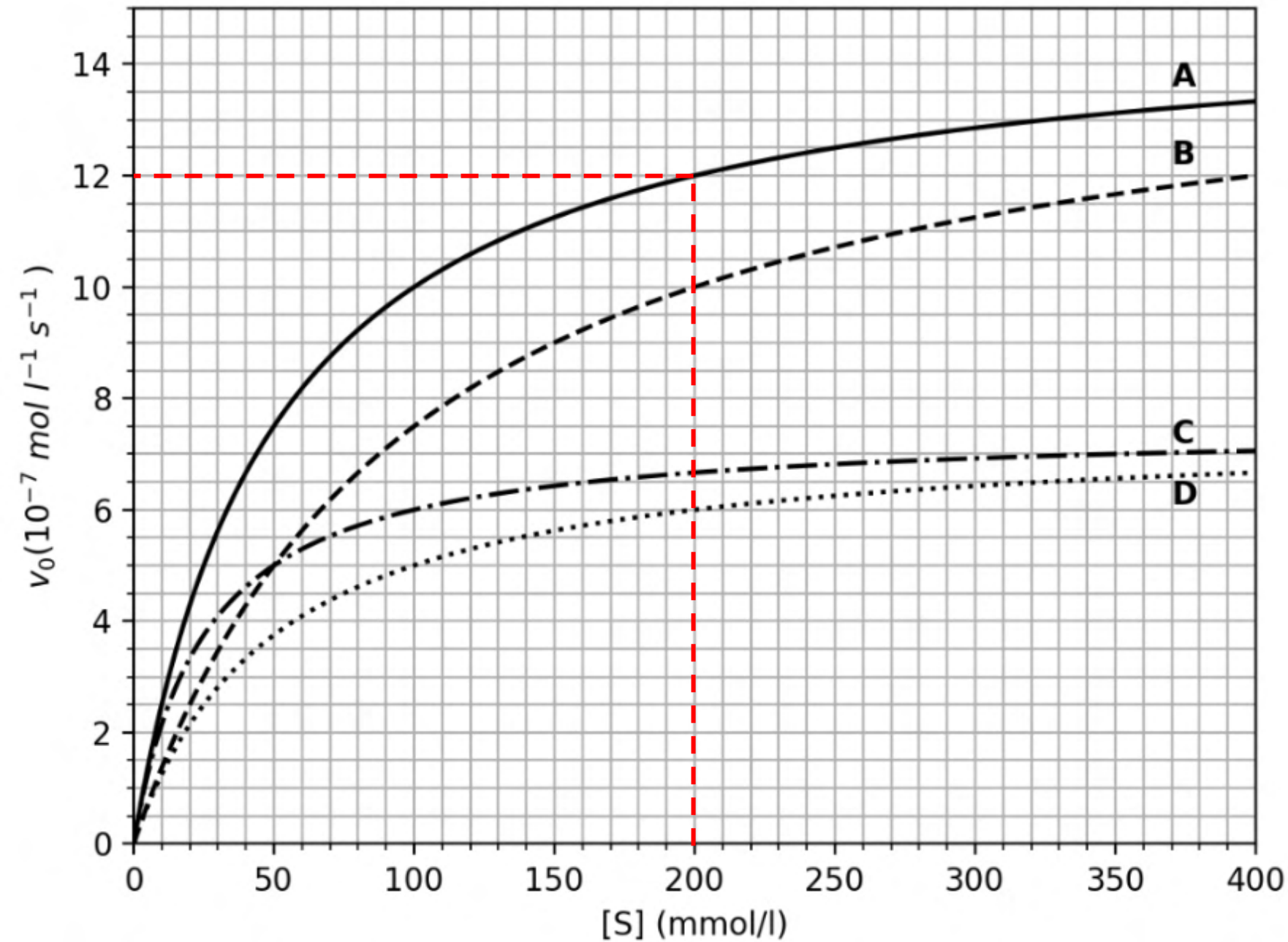
$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

a) Täydennä alla olevaan taulukkoon (L1) entsyymin katalysoiman reaktion tuotteen konsentraatiot ajanhetkillä 0,0 s, 5,0 s ja 10,0 s reaktion käynnistämisestä alkaen. Substraattikonsentraatiot ovat (i) 0,20 mol/l ja (ii) 0,050 mol/l. Entsyymi toimii kuvan 12-2 mukaisesti, ja reaktioissa inhibiittorikonsentraatio [I] on 0,00 mol/l.



	[S] = 0,20 mol/l	[S] = 0,050 mol/l
t = 0,0 s	[P] =	[P] =
t = 5,0 s	[P] =	[P] =
t = 10,0 s	[P] =	[P] =

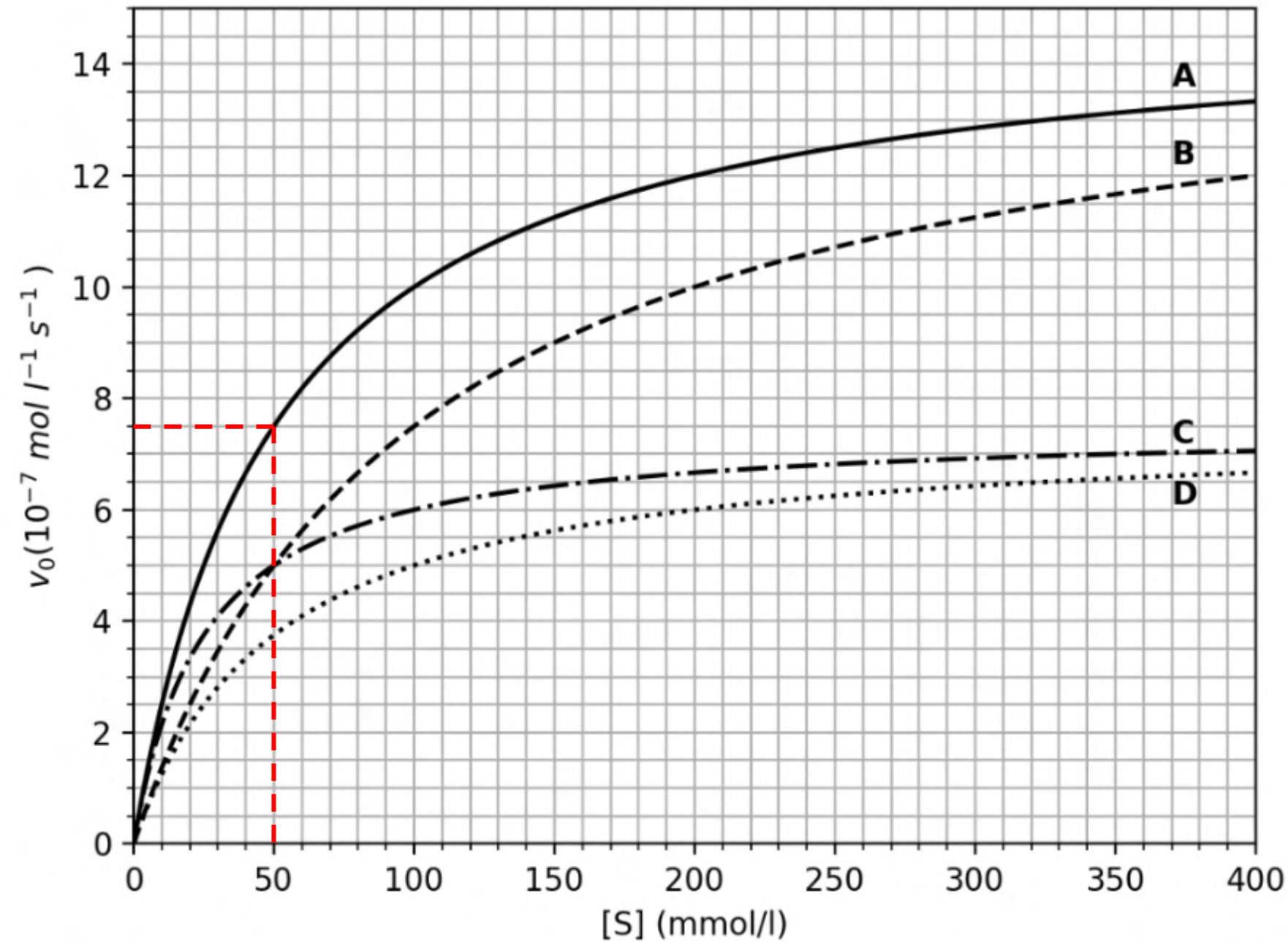
Kuva 12-2. Entsyymaattisen reaktion alkunopeus (v_0) substraattikonsentraation ($[S]$) funktiona. K_m on sama kaikissa reaktioissa, samoin K_s ja V_{max} . Käyrällä A on esitetty tilanne ilman inhibiittoria ($[I]=0$ mmol/l). Käyrien B–D reaktioissa $[I] = 0,010$ mmol/l ja $K_i = 0,010$ mmol/l.



$t = 0,0 \text{ s}$	$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$
$t = 5,0 \text{ s}$	$[P] = v_0 t$
$t = 10,0 \text{ s}$	

$[S] = 0,20 \text{ mol/l}$	
$[P]$	$= 12 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{ls}} \cdot 0\text{s} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
$[P]$	$= 12 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{ls}} \cdot 5\text{s} = 6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
$[P]$	$= 12 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{ls}} \cdot 10\text{s} = 12 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

”Alkunopeudella tarkoitetaan reaktion nopeutta tilanteessa, jossa tuotetta ei ole ehtinyt muodostua niin paljon, että se vaikuttaisi oleellisesti lähtöaineen konsentraatioon. Käänteistä reaktiota tuotteesta takaisin substraatiksi ei tällöin oteta huomioon.”



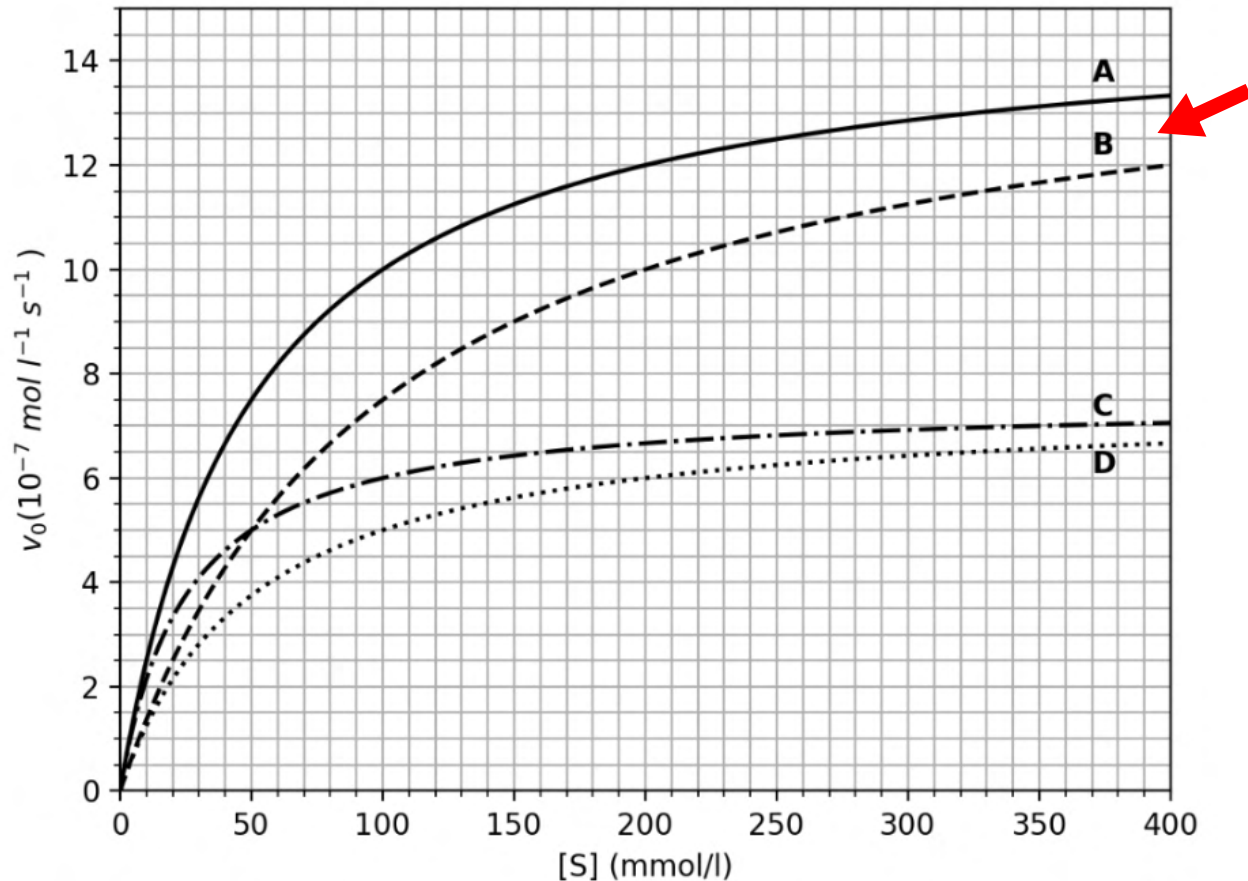
$t = 0,0 \text{ s}$	$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$
$t = 5,0 \text{ s}$	$[P] = v_0 t$
$t = 10,0 \text{ s}$	

$[S] = 0,050 \text{ mol/l}$	
$[P]$	$= 7,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{ls}} \cdot 0\text{s} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
$[P]$	$= 7,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{ls}} \cdot 5\text{s} = 3,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
$[P]$	$= 7,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{ls}} \cdot 10\text{s} = 7,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

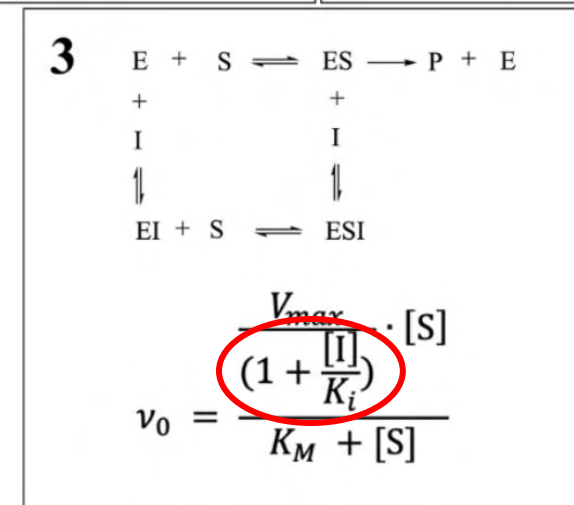
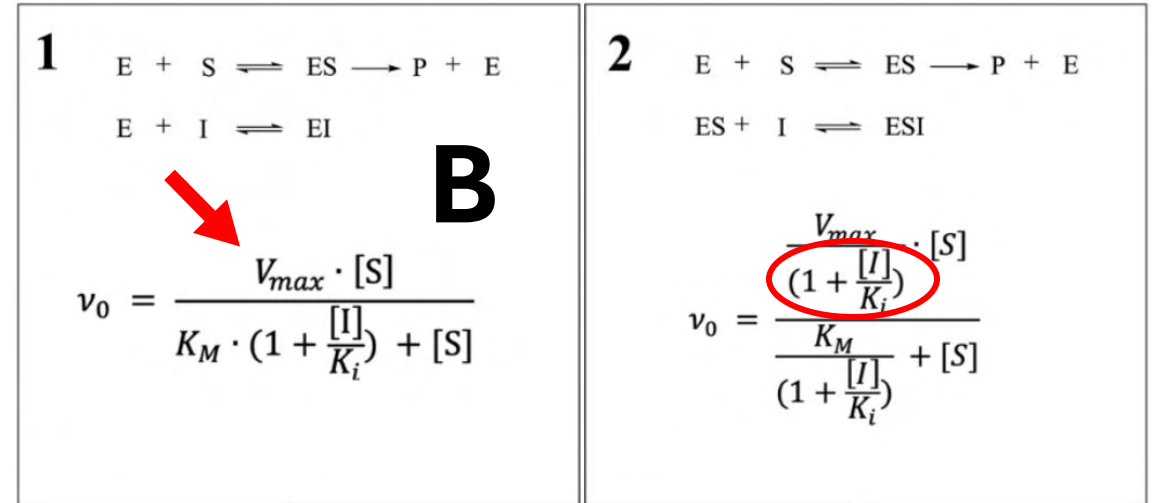
”Alkunopeudella tarkoitetaan reaktion nopeutta tilanteessa, jossa tuotetta ei ole ehtinyt muodostua niin paljon, että se vaikuttaisi oleellisesti lähtöaineen konsentraatioon. Käänteistä reaktiota tuotteesta takaisin substraatiksi ei tällöin oteta huomioon.”

b) Yhdistä inhibiitiotapa (1–3) sitä vastaavaan kuvan 12-2 käyrään (B, C, D).

$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

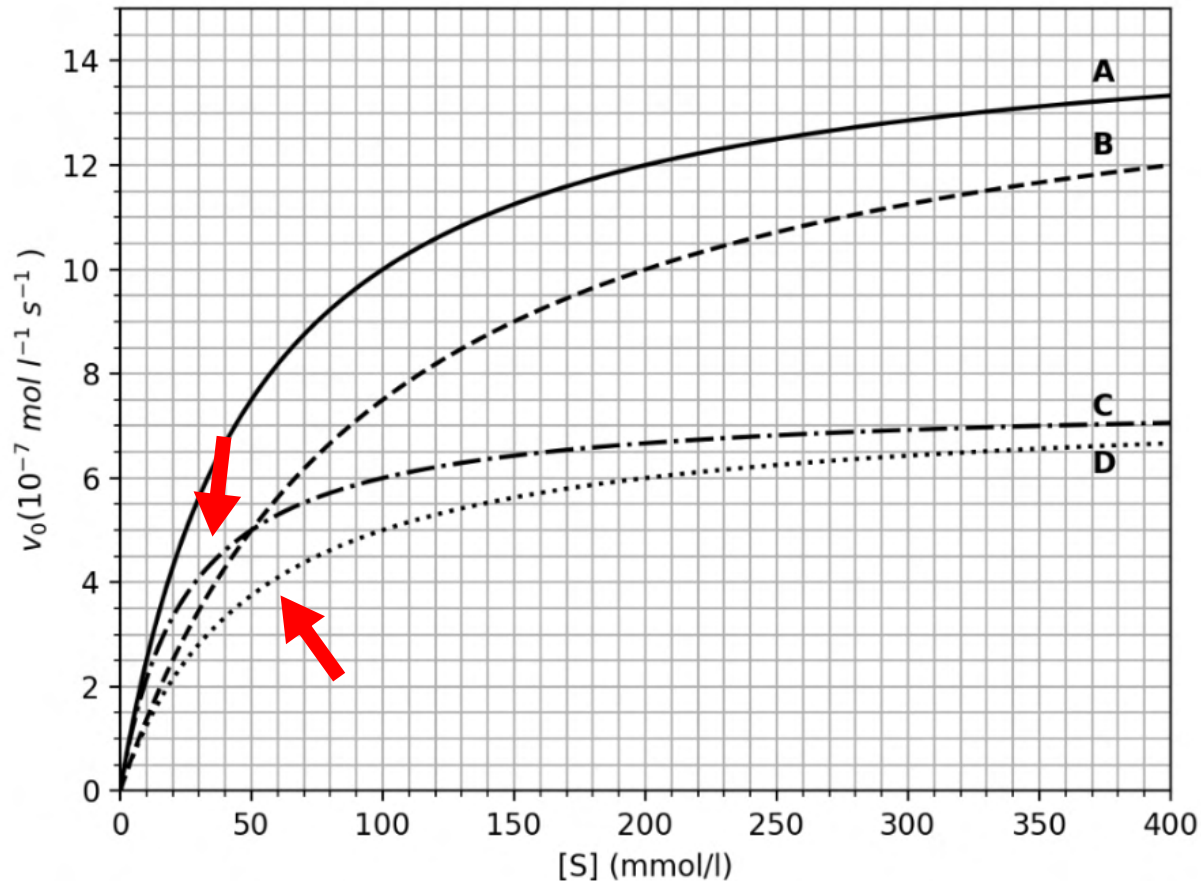


Kuva 12-2. Entsyymaattisen reaktion alkunopeus (v_0) substraattikonsentraation ($[S]$) funktiona. K_m on sama kaikissa reaktioissa, samoin K_s ja $V_{\max}$. Käyrällä A on esitetty tilanne ilman inhibiittoria ($[I]=0$ mmol/l). Käyrien B–D reaktioissa $[I] = 0,010$ mmol/l ja $K_i = 0,010$ mmol/l.

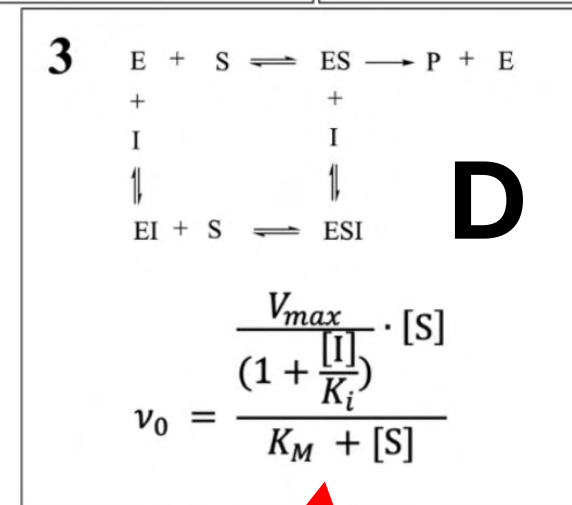
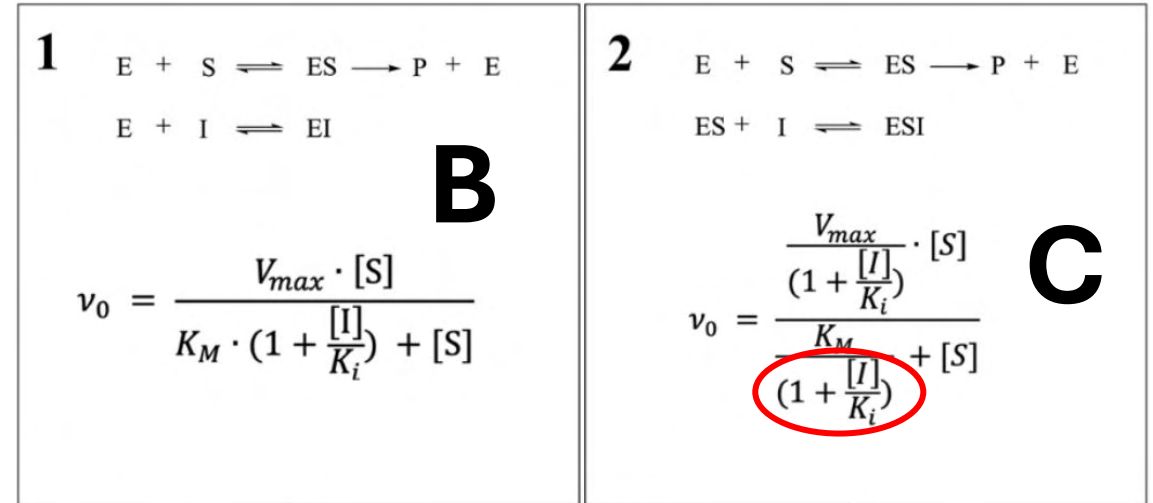


b) Yhdistä inhibiitiotapa (1–3) sitä vastaavaan kuvan 12-2 käyrään (B, C, D).

$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$



Kuva 12-2. Entsymaattisen reaktion alkunopeus (v_0) substraattikonsentraation ($[S]$) funktiona. K_m on sama kaikissa reaktioissa, samoin K_s ja $V_{\max}$. Käyrällä A on esitetty tilanne ilman inhibiittoria ($[I]=0$ mmol/l). Käyrien B–D reaktioissa $[I] = 0,010$ mmol/l ja $K_i = 0,010$ mmol/l.



Tauko (15min)

Kysymyksiä? Kommentteja?

Tehtävä 4:

- Valintakoe B, tehtävä B9
- Hankala tehtävä, yhdistää biokemiaa, orgaanista kemiaa sekä tasaspainoreaktioita
- Loistava tapausesimerkki kokeen loppupään kemian tehtävistä!!

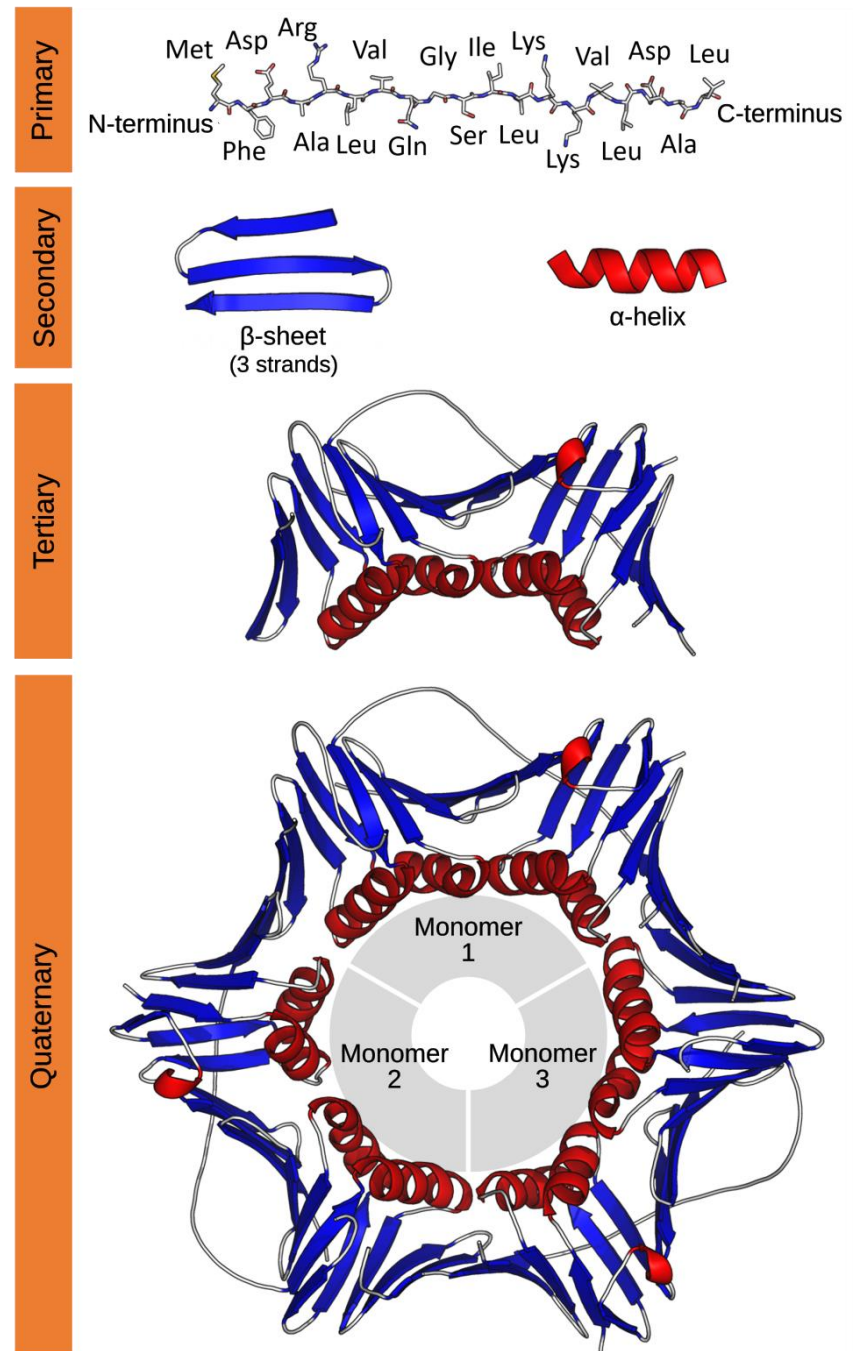
Selenoproteiinit sisältävät seleeniä, jota on selenokysteiinitähteessä. Selenokysteiiniä voidaan pitää DNA:n koodaamana aminohappona, koska se liitetään muodostuvaan polypeptidiketjuun UGA-lopetuskodonin avulla.

Selenokysteiinitähde löytyy esimerkiksi glutationiperoksidaasista. Tällä entsyymillä on kvaternäärirakenne, joka koostuu samanlaisista alayksiköistä eli polypeptidiketjuista. Glutationiperoksidaasi katalysoi vetyperoksidin ja glutationin reaktiota vedeksi ja glutationidisulfidiksi.

a) Glutationiperoksidaasi sisältää 0,34 massaprosenttia seleeniä. Glutationiperoksidaasin moolimassa määritettiin geelisuodatuksella. Tulokseksi saatiin 93 000 g/mol. Kuinka monta polypeptidiketjua on tämän perusteella glutationiperoksidaasin kvaternäärirakenteessa?

Proteiinin rakenne

- Proteiinit ovat *noin* 20 aminohaposta koostuvia polymeerejä (polypeptidejä)
- Primäärirakenne = aminohappojen sekvenssi
- Sekundäärirakenne = Peptidirungon konformaation tuottamat rakenteet
- Tertiäärirakenne = sekundäärirakenteiden yhdistelmät, yksittäisen proteiiniyksikön avaruusrakenne
- Kvaternäärirakenne = monen proteiiniälyksikön muodostama kompleksi



Selenoproteiinit sisältävät seleeniä, jota on selenokysteiinitähteessä. Selenokysteiiniä voidaan pitää DNA:n koodaamana aminohappona, koska se liitetään muodostuvaan polypeptidiketjuun UGA-lopetuskodonin avulla.

Selenokysteiinitähte löytyy esimerkiksi glutationiperoksidaasista. Tällä entsyymillä on kvaternäärirakenne, joka koostuu samanlaisista alayksiköistä eli polypeptidiketjuista. Glutationiperoksidaasi katalysoi vetyperoksidin ja glutationin reaktiota vedeksi ja glutationidisulfidiksi.

a) Glutationiperoksidaasi sisältää 0,34 massaprosenttia seleeniä. Glutationiperoksidaasin moolimassa määritettiin geelisuodatuksella. Tulokseksi saatiin 93 000 g/mol. Kuinka monta polypeptidiketjua on tämän perusteella glutationiperoksidaasin kvaternäärirakenteessa?

$$M(\text{Se}) = 78,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Moolissa glutationiperoksidaasia on

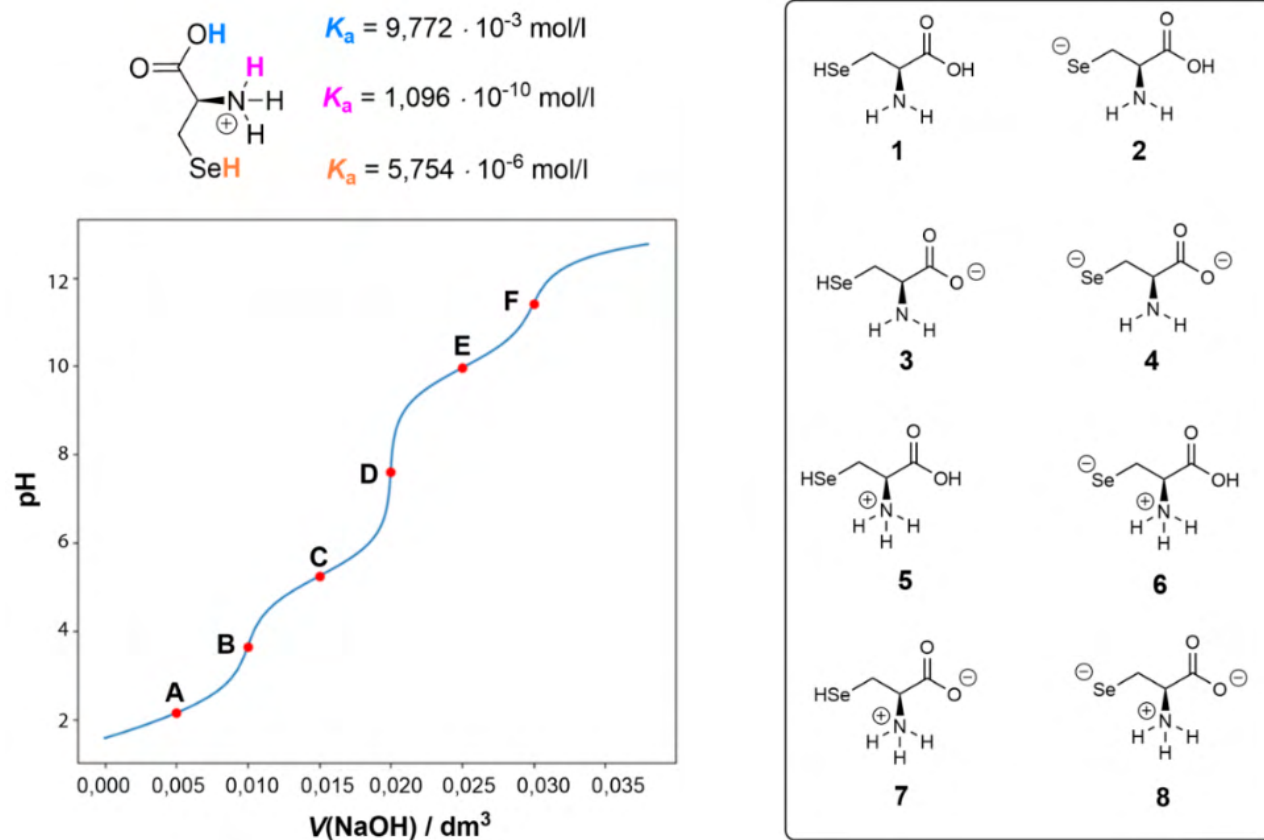
$$0,0034 \cdot 93\,000 \text{ g} = 316,2 \text{ g Seleeniä}$$

Tällöin moolissa glutationiperoksidaasia on

$$\frac{316,2 \text{ g}}{78,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 4 \text{ mol seleeniä.}$$

Yhdessä glutationiperoksidaasissa on siis neljä seleeniatomia. Koska jokaisessa polypeptidiketjussa on yksi selenokysteiini, glutationiperoksidaasilla on täten neljä polypeptidiketjua.

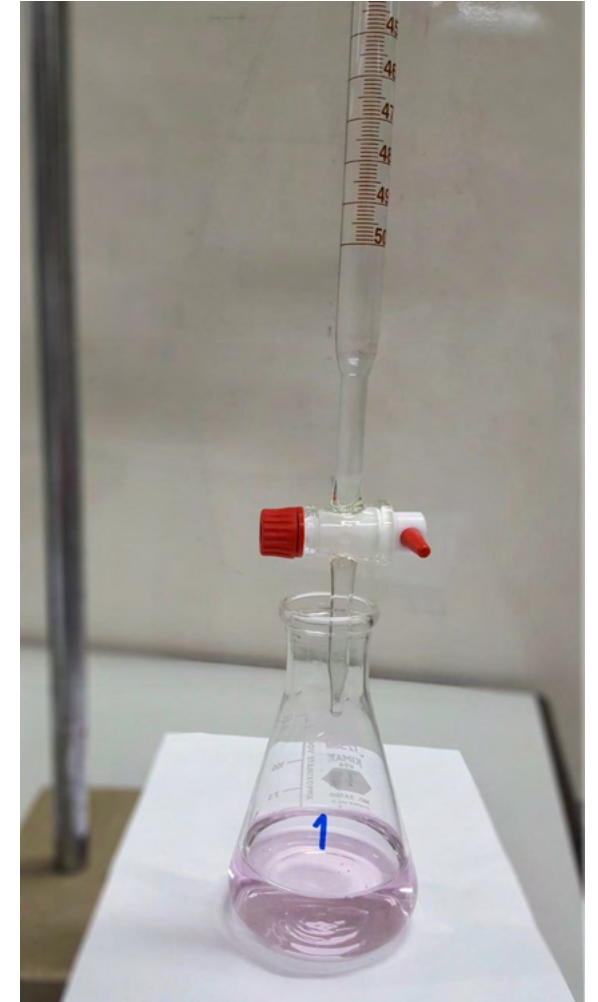
b) Oheisessa kuvassa on esitetty vasemmalla selenokysteiinin rakennekaava, titrauskäyrä sekä funktionaalisten ryhmien happovakioiden arvot. Jokainen funktionaalinen ryhmä on esitetty happomuodossa. Oikealla on esitetty selenokysteiinin happo-emäsmuodot 1–8.



Mitä muotoja 1–8 on titrauskäyrän pisteissä A–F, ja kuinka suuri osuus kutakin muotoa on selenokysteiinin kokonaisainemäärään nähden näissä pisteissä?

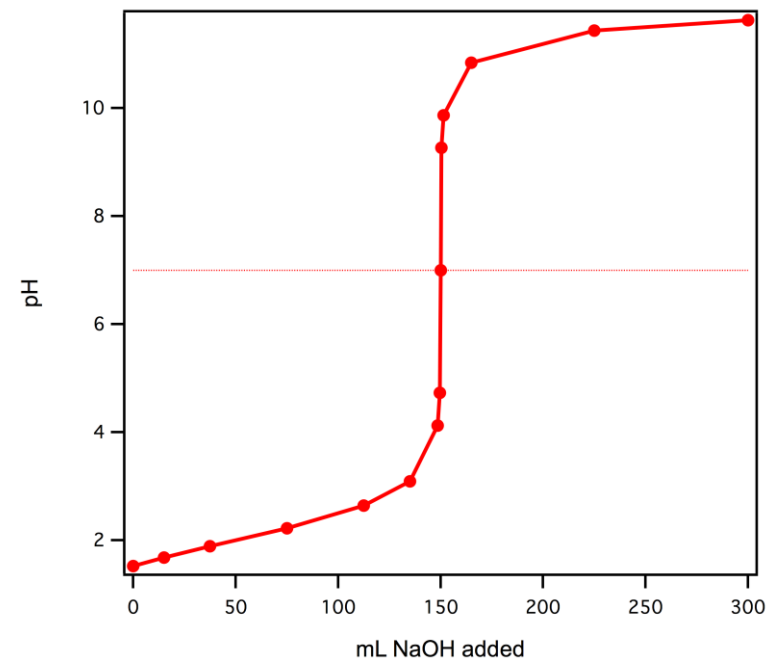
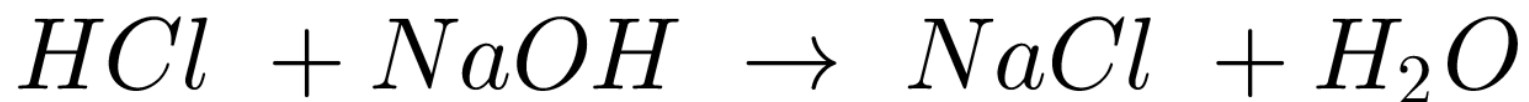
Titraus

- Liuosten reaktioihin perustuva aineen konsentraation määritysmenetelmä
- Happo-emästitrauksessa neutralisaatioreaktio
- Yleisimmin vahvaa happoa tai emästä lisätään tunnetussa konsentraatiossa liuokseen
- Tavallisessa titrauksessa tunnettua liuosta lisätään kontrolloidusti, kunnes kaikki liuos on neutraloitunut
 - Titrauksen ekvivalenttikohta



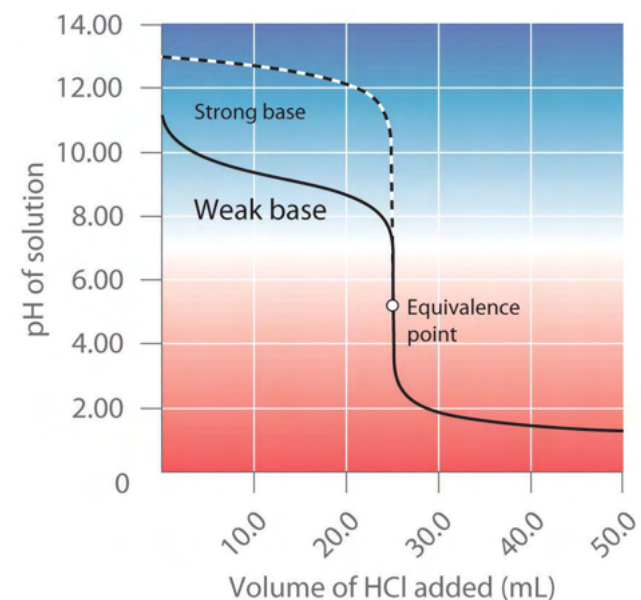
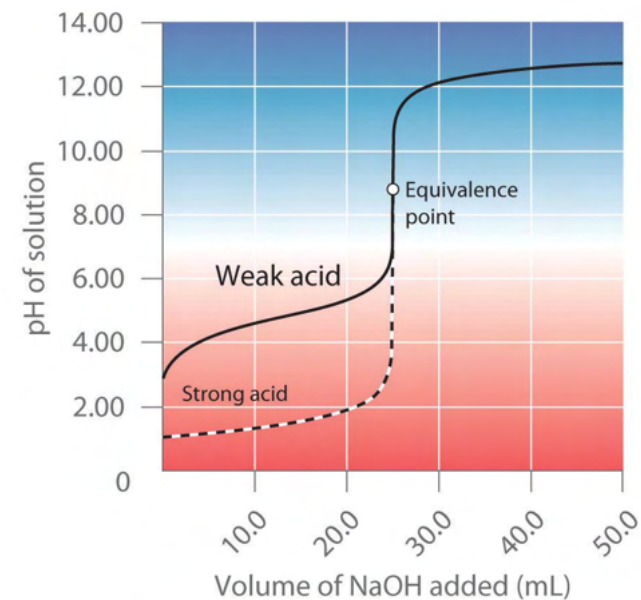
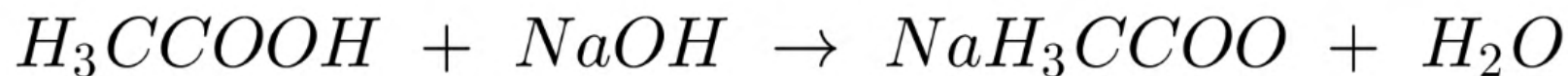
Titrauskäyrän tulkinta

- Kun vahvaa happoa titrataan vahvalla emäksellä (tai toisin päin), neutraloitumisesta seuraa vettä ja suola
 - Tällöin ekvivalenttikohdassa pH on 7
- pH muuttuu nopeammin lähempänä ekvivalenssikohtaa
 - Asteikon logaritmisuus



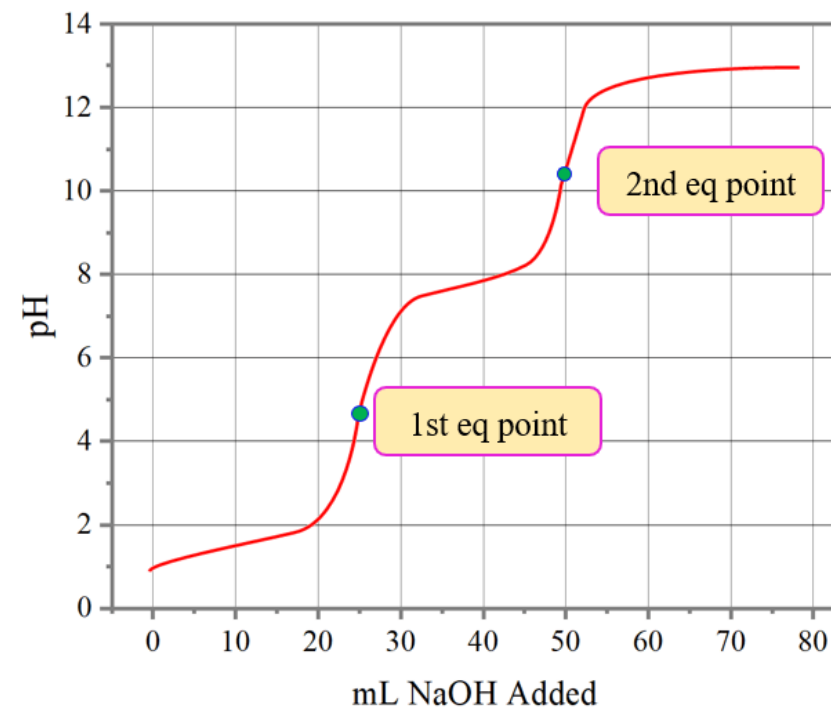
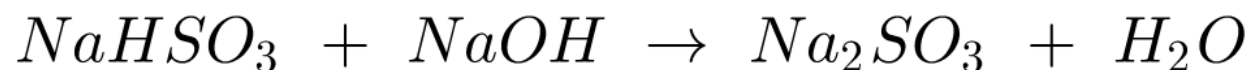
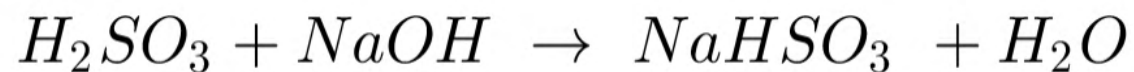
Titrauskäyrän tulkinta

- Kun heikkoa happoa titrataan vahvalla emäksellä (tai toisin päin), neutraloitumisesta seuraa aina vastinemäksen (-hapon) suola
 - Ekvivalenssikohdassa pH on usein jotain muuta kuin tasan 7
- pH muuttuu nopeammin lähempänä ekvivalenssikohtaa
 - Asteikon logaritmisuus
- Hapon ja sen vastinemäksen muodostama liuos aiheuttaa puskurivaikutuksen

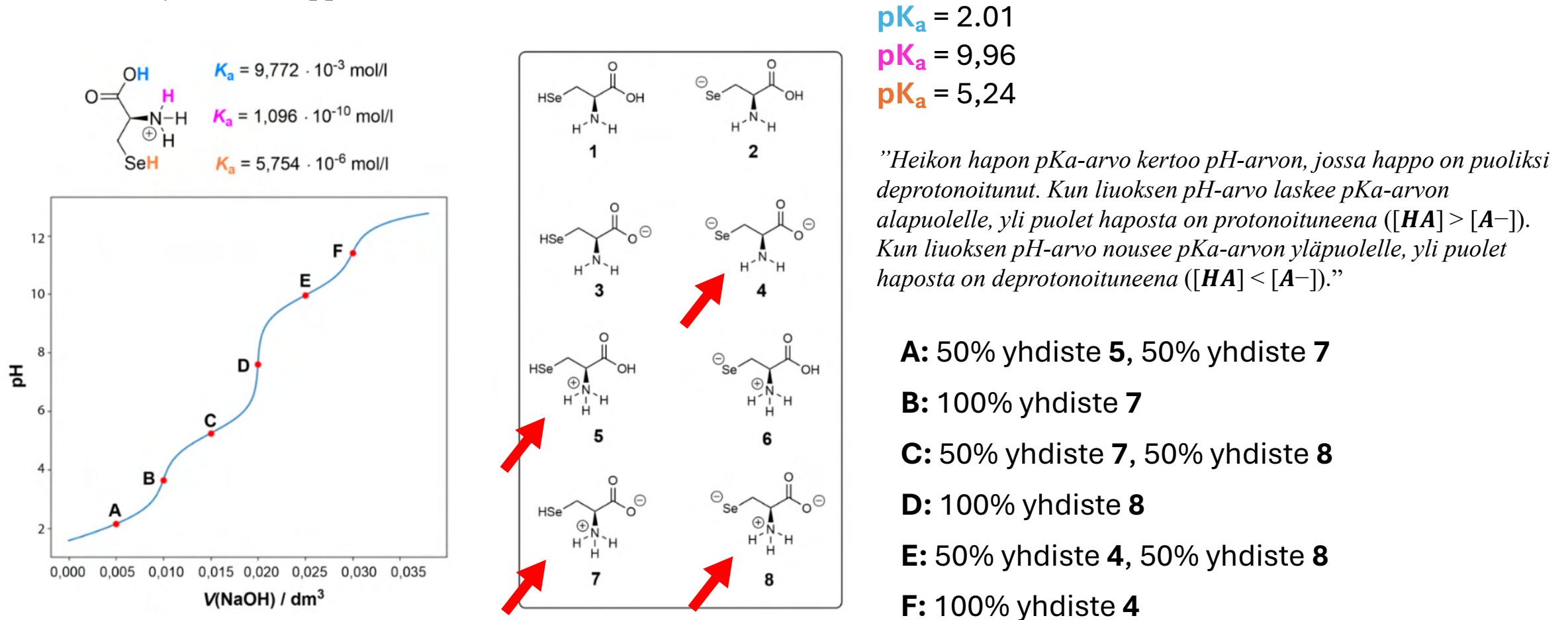


Titrauskäyrän tulkinta

- Kun polyproottista happoa titrataan vahvalla emäksellä (tai toisin päin), neutraloitumisreaktioita on useita
- Titrauksella on useampi ekvivalenssikohta
- pH muuttuu nopeammin lähempänä ekvivalenssikohtia
 - Asteikon logaritmisuus
- Hapon ja sen vastinemäksen muodostama liuos aiheuttaa puskurivaikutuksen

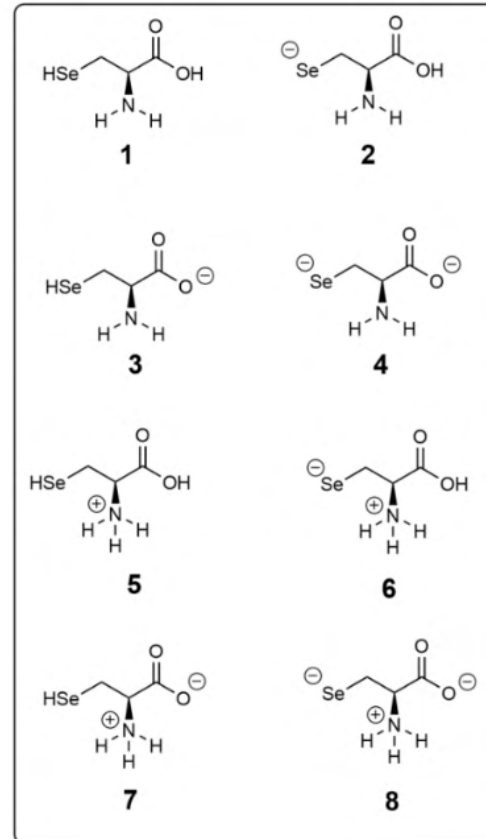
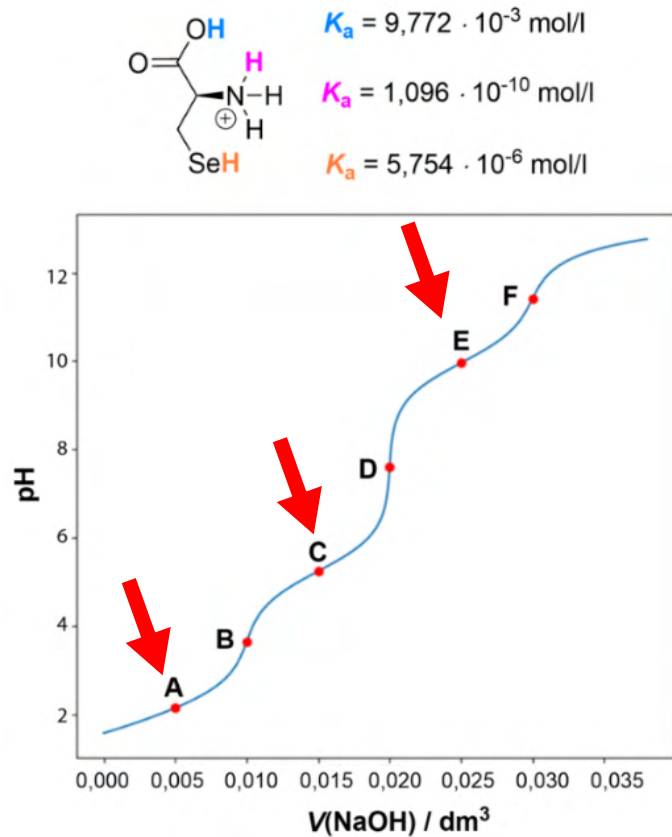


b) Oheisessa kuvassa on esitetty vasemmalla selenokysteiinin rakennekaava, titrauskäyrä sekä funktionaalisten ryhmien happovakioiden arvot. Jokainen funktionaalinen ryhmä on esitetty happomuodossa. Oikealla on esitetty selenokysteiinin happo-emäsmuodot 1–8.



Mitä muotoja 1–8 on titrauskäyrän pisteissä A–F, ja kuinka suuri osuus kutakin muotoa on selenokysteiinin kokonaisainemäärään nähden näissä pisteissä?

c) Kuinka monta puskurointialuetta selenokysteiinillä on?



$$\text{p}K_a = 2.01$$

$$\text{p}K_a = 9.96$$

$$\text{p}K_a = 5.24$$

”Heikon hapon $\text{p}K_a$ -arvo kertoo pH-arvon, jossa happo on puoliksi deprotonoitunut. Kun liuoksen pH-arvo laskee $\text{p}K_a$ -arvon alapuolelle, yli puolet haposta on protonoituneena ($[\text{HA}] > [\text{A}^-]$). Kun liuoksen pH-arvo nousee $\text{p}K_a$ -arvon yläpuolelle, yli puolet haposta on deprotonoituneena ($[\text{HA}] < [\text{A}^-]$).”

A: 50% yhdiste **5**, 50% yhdiste **7**

B: 100% yhdiste **7**

C: 50% yhdiste **7**, 50% yhdiste **8**

D: 100% yhdiste **8**

E: 50% yhdiste **4**, 50% yhdiste **8**

F: 100% yhdiste **4**

V: Kolme puskurointialuetta

Muut tehtävät

Tehtävä 1

Närästyslääke sisältää antasideja, jotka neutraloivat mahahappoa eli maharauhasten katesolujen erittämää suolahappoa. Erään närästyslääkkeen imeskelytabletti sisältää 680 mg kalsiumkarbonaattia ja 80 mg magnesiumkarbonaattia. $M(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g/mol}$ ja $M(\text{MgCO}_3) = 84,32 \text{ g/mol}$.

Kirjoita neutraloitumisreaktioiden tasapainotetut reaktioyhtälöt olomuotomerkintöineen.



Kuinka monta milligrammaa suolahappoa voidaan neutraloida yhdellä tabletilla?



$$m(\text{CaCO}_3) = 680 \text{ mg}$$

$$m(\text{MgCO}_3) = 80 \text{ mg}$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M(\text{MgCO}_3) = 84,32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{0,680 \text{ g}}{100,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,00679389 \text{ mol}$$

$$n(\text{MgCO}_3) = \frac{0,08 \text{ g}}{84,32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,00094877 \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = 2 \cdot n(\text{CaCO}_3) = 0,01358778 \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = 2 \cdot n(\text{MgCO}_3) = 0,00189753 \text{ mol}$$

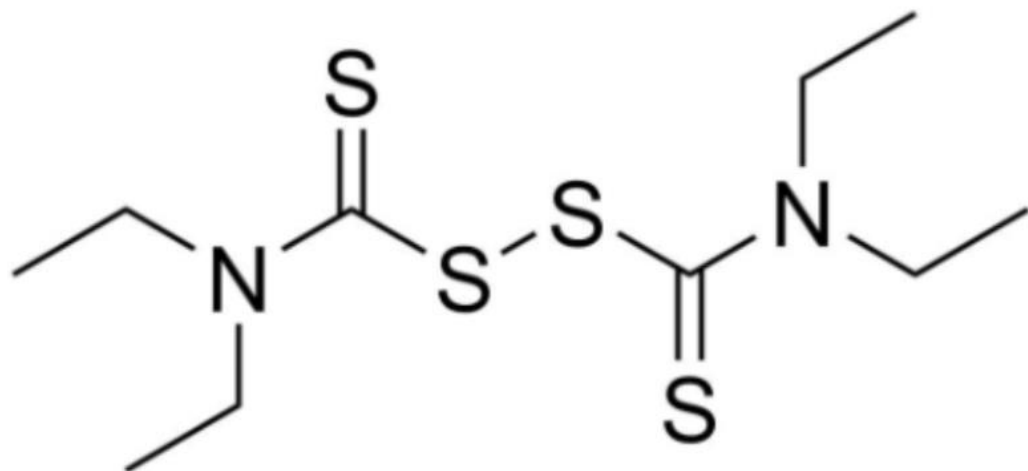
$$n(\text{HCl})_{\text{kok}} = 0,01358778 \text{ mol} + 0,00189753 \text{ mol} = 0,0154853 \text{ mol}$$

$$M(\text{HCl}) = 1,008 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 35,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 36,458 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0,0154853 \text{ mol} \cdot 36,458 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx \underline{\underline{560 \text{ mg}}}$$

Tehtävä 3

Disulfiraami on alkoholismiin hoidossa käytettävä lääkeaine:

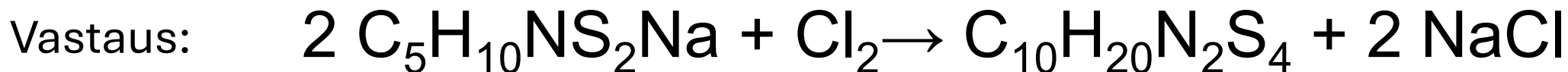
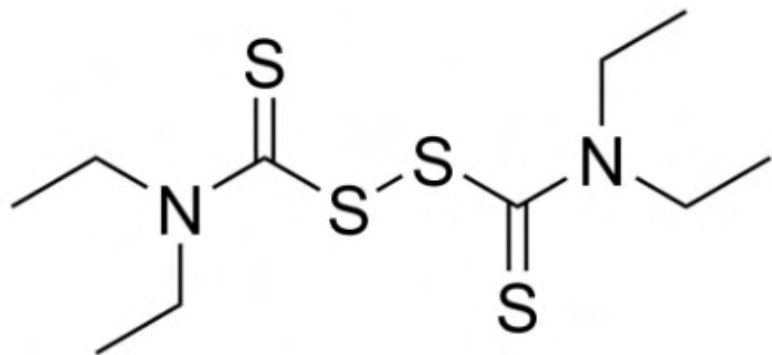


Disulfiraamia voidaan valmistaa kaksivaiheisella synteesillä. Ensimmäisessä vaiheessa muodostuu natriumdietyyliditiokarbamaattia, kun hiilidisulfidi, dietyyliamiini ja natriumhydroksidi reagoivat alla olevan reaktioyhtälön mukaisesti.



Tehtävä 3

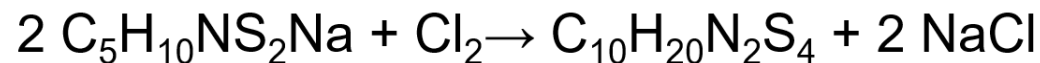
a) Synteesin toisessa vaiheessa natriumdietyyliditiokarbamaatti reagoi kloorikaasun kanssa muodostaen disulfiraamia ja natriumkloridia. Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö synteesin toisesta vaiheesta. Käytä reaktioyhtälössä orgaanisten yhdisteiden kohdalla molekyylikaavoja. Olomuotoja ei tarvitse merkitä näkyviin.



Tehtävä 3

b) Disulfiraamia valmistetaan 0,100 kg:sta natriumdietyyliditiokarbamaattia käyttäen kaasupullostä otettua kloorikaasua. Ennen reaktiota kloorikaasua on kaasupullossa 45,0 g, ja kaasun paine on 309 kPa. Mikä on kloorikaasun paine kaasupullossa disulfiraamin valmistuksen jälkeen?

Oletetaan, että kaikki pullostä otettu kloorikaasu reagoi natriumdietyyliditiokarbamaatin kanssa, lämpötila kaasupullossa pysyy vakiona ja kaasu käyttäytyy ideaalikaasun tavoin.



$$M(\text{Cl}_2) = 70,90 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}) = 171,27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m(\text{Cl}_2) = 45,0 \text{ g}$$

$$m(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}) = 0,100 \text{ kg}$$

$$p_0 = 309 \text{ kPa}$$

Kloorin ainemäärä kaasupullossa ennen reaktiota:

$$n_0 = \frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)} = \frac{45,0 \text{ g}}{70,90 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 0,63470 \text{ mol}$$

Klooria kuluu reaktiossa:

$$n_1 = \frac{1}{2} n(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}) = \frac{m(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na})}{2M(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na})} = \frac{100 \text{ g}}{2 \cdot 171,27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 0,29194 \text{ mol}$$

Kloorin ainemäärä reaktion jälkeen:

$$n_2 = n_0 - n_1 = 0,63470 \text{ mol} - 0,29194 \text{ mol} = 0,34276 \text{ mol}$$

$$\frac{p_0}{n_0} = \frac{RT}{V}$$

$$\frac{p_2}{n_2} = \frac{RT}{V}$$

$$\frac{p_0}{n_0} = \frac{p_2}{n_2}$$

$$p_2 = \frac{p_0}{n_0} n_2 = \frac{309 \text{ kPa}}{0,63470 \text{ mol}} \cdot 0,34276 \text{ mol} = 166,87 \text{ kPa} \approx 167 \text{ kPa}$$

Vastaus: kloorikaasun paine valmistuksen jälkeen on noin 167 kPa

Kiitos osallistumisesta,
tsemppiä opiskeluun!