**Ασκήσεις για το σπίτι…**

**1**. Το κατωτέρω διάγραμμα αφορά την καμπύλη ογκομέτρησης 25.0 mL H2A (ασθενές διπρωτικό οξύ ) συγκεντρώσεως 0.10 Μ με 0.10 M NaOH. Ποιο από τα αναγραφόμενα σημεία της καμπύλης αντιστοιχεί στο σημείο μετά την προσθήκη περίπου 37 mL NaOH; Aιτιολογήστε την απάντησή σας.



**2**. **α**. Kατωτέρω δεικνύεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής των 3*s* και 3*p* τροχιακών του ατόμου του υδρογόνου. Ταυτοποιείστε κάθε καμπύλη και εξηγήστε επαρκώς την επιλογή σας.



Radial distribution function: Ακτινική συνάρτηση κατανομής

Radius: Aκτίνα

**β**. Aναγράψτε την δομή Lewis του αμινοξέος μεθειονίνη και σημειώστε τον υβριδισμό για το κάθε άτομο άνθρακα, οξυγόνου, αζώτου και θείου.

Δίδεται ΑΑ C= 6 ΑΑ Ν=7 AA O=8 ΑΑ S=16



**3**.Δίδεται η ένωση: H2C=C=CH2 Περιγράψτε όλους τους δεσμούς στο μόριο με τη βοήθεια του υβριδισμού. Πόσοι είναι οι *σ* δεσμοί και πόσοι οι *π* δεσμοί; Δίδεται ΑΑ C=6, AA H=1

**4**. Ένα φάρμακο που περιέχει δακτύλιο πυριδίνης είναι γνωστόν ότι προσδένει μια πρωτεΐνη του πλάσματος. Ένας από τους συναδέλφους σας θεωρεί ότι ο δακτύλιος της πυριδίνης είναι πρωτονιωμένος (ιόν πυριδινίου) και μπορεί να χρησιμεύσει ως δότης υδρογόνου σε υδρογονοδεσμό. Ο συνάδελφος συνεχίζει να πιστεύει ότι η αλκοολομάδα σε ένα κατάλοιπο σερίνης της πρωτεΐνης δύναται να δράσει ως δέκτης υδρογόνου σε υδρογονοδεσμό. Η συγκεκριμένη πιθανή αλληλεπίδραση δεικνύεται :



Εσείς τι νομίζετε για την πιθανότητα ύπαρξης αυτού του υδρογονοδεσμού ?

 Α. Συμφωνώ, υφίσταται αυτό το σχήμα υδρογονοδεσμού

Β. Η αλκοόλη θα πρωτονιωθεί (-ΟΗ2+) στο pH του αίματος, επομένως δεν μπορεί να δράσει ως δέκτης υδρογόνου στον υδρογονοδεσμό

Γ. Ο δακτύλιος της πυριδίνης δεν θα πρωτονιωθεί στο pH του αίματος, (pH=7.4) επομένως δεν μπορεί να δράσει ως δότης υδρογόνου στον υδρογοδεσμό

Δ. Σύμφωνα με το ανωτέρω σχήμα, το ιόν πυριδινίου δρα ως δέκτης υδρογόνου στον υδρογονοδεσμό και η αλκοόλη δρα ως δότης υδρογόνου στον υδρογονοδεσμό.

Δίδεται ιόν πυριδινίου ⇋ πυριδίνη +Η+ pka=5.1

Επιλέξτε και αιτιολογήστε

**5**. H oξεοβασική κατάλυση είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται στις ενζυμικά καταλυόμενες αντιδράσεις, που χρησιμοποιεί ιοντιζόμενες ομάδες στο ενεργό κέντρο του ενζύμου για να δράσουν ως δότες ή δέκτες πρωτονίων. Οι ιοντιζόμενες ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση πρέπει να βρίσκονται στην σωστή κατάσταση-μορφή ιονισμού για να λάβει χώρα η κατάλυση.

Δίδονται μερικές pka πλευρικών αλυσίδων αμινοξέων ως ακολούθως:

|  |  |
| --- | --- |
| E (Glu) | 4.3 |
| D (Asp) | 3.9 |
| C (Cys) | 8.3 |
| Y (Tyr) | 10.1 |
| K (lys) | 10.8 |
| R (Arg) | 12.5 |
| H (His) | 6.0 |
|  |  |

Mια ενζυμική αντίδραση λειτουργεί καλύτερα σε pH 6-8. Aυτό είναι συμβατό με την παραδοχή ότι ο μηχανισμός αντίδρασης απαιτεί δύο ιονιζόμενες ομάδες των πλευρικών αλυσίδων των αμινοξέων στο ενεργό κέντρο του ενζύμου που πιθανόν είναι:

Α. πρωτονιωμένο γλουταμικό και αποπρωτονιωμένο ασπαρτικό

Β. πρωτονιωμένη ιστιδίνη και αποπρωτονιωμένη λυσίνη

Γ. πρωτονιωμένο γλουταμικό και αποπρωτονιωμένη ιστιδίνη

Δ. πρωτονιωμένη αργινίνη και αποπρωτονιωμένη λυσίνη

Ε. πρωτονιωμένη κυστείνη και αποπρωτονιωμένη ιστιδίνη

Επιλέξτε με επαρκή αιτιολόγηση

**6**. Ποια ομάδα δεσμικών γωνιών προσεγγιστικά είναι η πιο ορθή για  C1, O και C2  στο ακόλουθο μόριο?

 

**α)**C1 120°, O 120°, C2 120°

**β)**C1 120°, O 120°, C2 109.5°

**γ)**C1 120°, O 109.5°, C2 120°

**δ)**C1 120°, O 109.5°, C2 109.5°

Επιλέξτε και αιτιολογήστε

Δίδεται ΑΑ C=6 AA O=8 AA H=1

**7**. Γράψτε την μοριακή δομή του διπεπτιδίου Ala-Lys

Yπολογίστε το pI αυτού του διπεπτιδίου.

Οι τιμές pK των αμινοξέων είναι:

Ala: 2.4(COOH/COO-), 9.9(NH3+/NH2)

Lys : 2.2(COOH/COO-), 9.2(NH3+/NH2), 10.8(πλευρική ομάδα)

**8**. Tαξινομήστε τις κάτωθι ενώσεις από την ικανότητά τους να συμμετέχουν σε υδρογονοδεσμό ως εξής:

1. Ικανότητα ως δότης και δέκτης υδρογονοδεσμού
2. Ικανότητα ως δέκτης υδρογονοδεσμού μόνο αλλά όχι ως δότης υδρογονοδεσμού

Γ. Μη δυνατότητα σε σχηματισμό υδρογονοδεσμού.

Σημειώστε κάτω από κάθε ένωση την κατηγορία. Εξηγήστε την επιλογή σας.



**9**. Κατωτέρω δίδεται ο σχεδιασμός του BeCl2 με παύλες.

Cl-Be-Cl

Α. Τοποθετήστε όλα τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων σε όλα τα άτομα.

Β. Ποιος είναι ο υβριδισμόs στο άτομο του Βe?

Γ. Ποια είναι η γεωμετρία γύρω από το Be και ποια είναι η γωνία δεσμού?

Δ. Πως θα το κατατάσσατε το BeCl2 ως ηλεκτρονιόφιλο ή ως πυρηνόφιλο (νουκλεόφιλο)? Εξηγήστε.

Δίδεται ΑΑ Be= 4 AA Cl=17

**10.**Δίδεται το ιόν Η2ΡΟ4- . Mε την βοήθεια του υβριδισμού περιγράψτε όλους τους δεσμούς στο ιόν καθώς και την μοριακή γεωμετρία του. Δίδεται ΑΑ Ρ=15 ΑΑ Ο=8.

**11**. Ποιο είναι το πιο όξινο πρωτόνιο στο κατωτέρω μόριο? Εξηγήστε την επιλογή σας.



**12**. Δίδονται τα κάτωθι 3 διχλωροβενζόλια C6H4Cl2.

Α. Ποια (ή ποιες) από τις κάτωθι δομές είναι πολική (ή πολικές)?

Β. Ποια έχει την μεγαλύτερη διπολική ροπή?

Εξηγήστε.



**13. Α**. H γλυκόζη, η βενζοφαινόνη και το μεθάνιο αποτελούν παραδείγματα ενώσεων που σχηματίζουν μοριακά στερεά. Οι δομές της γλυκόζης και της βενζοφαινόνης είναι:

 

Ι. Ποιοι τύποι δυνάμεων συγκρατούν εκείνα τα μόρια στα μοριακά στερεά?

ΙΙ. Ταξινομείστε τα στερεά κατά σειρά αυξανομένου σημείου τήξεως. Εξηγήστε

**Β**. To μήκος δεσμού C-N στον πεπτιδικό δεσμό είναι 10% βραχύτερο από αυτό που βρίσκεται στους συνήθεις δεσμούς C-N στις αμίνες. Γιατί συμβαίνει αυτό κατά την γνώμη σας?

Δίδεται ΑΑ Ν=7, ΑΑ C=6, AA H=1, AA O=8.



**14**. Πόσα gr Na2CO3 (MΒ 105.99) θα πρέπει να αναμιχθούν με 5.00 g NaHCO3 (MΒ 84.01) για την παραγωγή 100 mL ρυθμιστικού με pH 10.00;

Για Η2CΟ3 :Δίδονται Κa1= 4.2×10-7 (pKa1=6.38) Ka2=4.8×10-11 (pKa2=10.32)

Απάντηση ~3 gr

**15.** Υπολογίστε το pH ενός διαλύματος που περιέχει 0.100 Μ HCO3- και 0.150 M CO32-. Δίδονται Κa1= 4.2×10-7 (pKa1=6.38) Ka2=4.8×10-11 (pKa2=10.32)

**16**. Δίδεται ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (αλάτων φωσφορικού νατρίου) ολικής συγκεντρώσεως 0.1 Μ και pH 7.

Α. Ποιες είναι οι επικρατούσες μορφές φωσφορικών στο σύστημα αυτό (σύσταση του ρυθμιστικού διαλύματος) ?

Β. Ποιες είναι οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις αυτών των συστατικών?

Γ. Ποια είναι η συγκέντρωση των υδροξυλιόντων [ΟΗ-]?

Δίδονται για το ανωτέρω σύστημα οι τρεις pKa του φωσφορικού οξέος: 12.7, 7.21 και  2.12.

**17**. Ένα κατάλοιπο λυσίνης στην θέση 324 του ενεργού κέντρου του ενζύμου φουμαράση έχει μια *p*K*a* 7.1, τιμή ιδιαίτερα χαμηλή που προκαλεί έκπληξη συγκριτικά με την κανονική *p*K*a* του καταλοίπου της λυσίνης.

**Α**. Συμπληρώστε την θετικά φορτισμένη πλευρική αλυσίδα της λυσίνης στο κατωτέρω σχήμα και γράψτε την χημική ισορροπία που αντιστοιχεί στην αποπρωτονίωσή της.



**Β**. Στο ενεργό κέντρο του ενζύμου υπάρχει δίπλα στην Lys324 μια δεύτερη λυσίνη με αναμενόμενη-φυσιολογική *p*K*a*  (10.8). Πως αυτό βοηθάει στην εξήγηση της « ασυνήθιστης» *p*K*a* τηςLys324?

**18.**  Ένα από τα πιο σημαντικά ρυθμιστικά συστήματα που συνεισφέρουν στην διατήρηση του φυσιολογικού pH του αίματος είναι το ρυθμιστικό σύστημα CO2 /HCO3- όπως δεικνύεται κατωτέρω:



Σε αυτή την εικόνα, K1 = [CO2]διαλυμένο/*p*CO2 = *k*=0.0308 mmol litre−1 mm Hg−1

με την μερική πίεση (*p*) του διοξειδίου του άνθρακα εκφρασμένη σε mm Hg.

K2=5Χ10-3, Ka1=1.6Χ10-4.

Η Ka2 είναι μικρή οπότε η δεύτερη διάσταση μπορεί να αγνοηθεί.

Ποια είναι η αποτελεσματική pKa για την ολική οξεοβασική αντίδραση

 [CO2 + H2O <==> H(+) + HCO3(-)](http://www.public.asu.edu/~laserweb/woodbury/classes/chm341/lecture_set5/blood%20buffer/prob1a.htm)?

Στη συνέχεια αναγράψτε την σχέση-εξίσωση που συνδέει τα pΗ, pKa (την τιμή που βρέθηκε από το προηγούμενο ερώτημα), και τις συγκεντρώσεις [CO2]διαλυμένο , [HCO3-].

**19**. Παρατηρήστε την ιοντική αλληλεπίδραση μεταξύ των πλευρικών R ομάδων των κάτωθι αμινοξέων της λυσίνης και του ασπαρτικού. Η pka της R ομάδας του ασπαρτικού είναι 4 και η αντίστοιχη pka της R ομάδας της λυσίνης είναι 10. Επιλέξτε το pH όπου προάγεται σε μεγαλύτερο βαθμό αυτή η ιοντική αλληλεπίδραση. Aιτιολογήστε.

Α. pH=4.0

B pH=7.0

Γ pH=11.0

Δ pH=11.5



|  |  |
| --- | --- |
| **20**. **Α.**  Δίδεται η δομή της ασπιρίνης (ακετυλοσαλικυλικό οξύ)  :Chemical structure of aspirin, modified after [36] | Download Scientific  DiagramΗ ασπιρίνη είναι ένα ασθενές οξύ με p*K*a=3.5. Aπορροφάται στο αίμα μέσω των τοιχωματικών κυττάρων του στομάχου και του λεπτού εντέρου. Η απορρόφηση συνεπάγεται την δίοδο μέσω της πλασματικής μεμβράνης, η δε ταχύτητα της οποίας καθορίζεται από την πολικότητα του μορίου: φορτισμένα και ιδιαίτερα πολικά μόρια περνούν αργά, ενώ ουδέτερα υδρόφοβα μόρια περνούν γρήγορα. Το pH του περιεχομένου του στομάχου είναι περίπου 1.5 και το pH του περιεχομένου του λεπτού εντέρου είναι περίπου 6. Περισσότερη ασπιρίνη απορροφάται στην αίμα από το στομάχι ή από το λεπτό έντερο? Εξηγήστε**21**. H L -φωσφοσερίνη είναι ένα τροποποιημένο αμινοξύ που δημιουργείται στις πρωτεΐνες με φωσφορυλίωση των καταλοίπων σερίνης. Η πλευρική αλυσίδα του αμινοξέος έχει δύο όξινα πρωτόνια τα οποία επιδεικνύουν διαφορετικές τιμές pKa όπως δεικνύεται στην εικόνα |  |



1. Ποια θα ήταν η δομή και το φορτίο της φωσφοσερίνης σε ιδιαίτερα όξινες συνθήκες pH=1?
2. Σχεδιάστε τις δομές με φορτίο +1, 0, -1 (που προκύπτουν από τους ιοντισμούς με αυξανόμενο pH).

Γ. Ποια τιμή προβλέπεται για το ισοηλεκτρικό σημείο pI της φωσφοσερίνης?

Δ. Σε pH 7 εάν μια κινάση επρόκειτο να μετατρέψει κατάλοιπα σερίνης σε φωσφοσερίνες στη επιφάνεια μιας πρωτεΐνης-στόχου τότε η πρωτεΐνη

θα γινόταν **πιο θετικά φορτισμένη**

θα γινόταν **πιο αρνητικά φορτισμένη**

θα διατηρούσε **την ίδια κατάσταση φορτίου**

Κυκλώστε και αιτιολογήστε

**22**. To φθαλικό οξύ (COOH)C6H4(COOH) είναι ένα ασθενές διπρωτικό οξύ με p*Κ*a1=2.95 και p*Κ*a2=6.79. To pH ενός διαλύματος φθαλικού καλίου (COOH)C6H4(COO-Κ+) είναι περίπου

9.74

7.00

6.79

**4.87**

2.95

**23**. Δίδονται: ΑΑ Η=1 ΑΑ Ν=7 ΑΑ Ο=8 ΑΑ Β=5 ΑΑ C=6 AA Al=13 AA Cl=17

 Ο όρος ηλεκτρονιόφιλο ταιριάζει στις κάτωθι ενώσεις εκτός από

NO2+

BH3

(CH3)3C+

AlCl3

ΝΗ3

**24. Οι ευκαρυώτες έχουν πρωτεΐνες που ονομάζονται ιστόνες και εμπλέκονται στην σφικτή επιστοίβαξη του DNA. Kατωτέρω είναι ένα σχήμα της αλληλεπίδρασης ενός μορίου DNA και της επιφάνειας μιας πρωτεΐνης-ιστόνης. “Χ” παριστά την πλευρική αλυσίδα ενός αμινοξέος που προεξέχει από την επιφάνεια της πρωτεΐνης προς τον σκελετό του DNA.**



αρνητικά φορτισμένα,  γέφυρα άλατος

πολικά μη φορτισμένα, δεσμός υδρογόνου

θετικά φορτισμένα, ιοντική αλληλεπίδραση

υδρόφοβα, van der Waals

αμινοξέα που περιέχουν θείο, δισουλφιδική γέφυρα

πολικά, Χ-ομοιοπολική δεσμική σύνδεση

αρωματικά, van der Waals

**25.Ποια δομή από τις κατωτέρω παριστά την κατάσταση ιοντισμού του γλουταμικού σε pH=5? (pH του λυσοσώματος) (Structure= Δομή)**



A

D

B

C

E

F

**26**. **α**. Οι βιταμίνες δύνανται να ταξινομηθούν ως υδατοδιαλυτές ή ως λιποδιαλυτές.

Χαρακτηρίστε τις ακόλουθες βιταμίνες και εξηγήστε.



Βιταμίνη C Βιταμίνη Β3 Βιταμίνη Α

(Ασκορβικό οξύ) (Νιασίνη ) (Ρετινόλη)

**β**. Χαρακτηρίστε εάν το CH3-S-CH3 είναι νουκλεόφιλο ή ηλεκτρονιόφιλο. Εξηγήστε

Δίδεται : ΑΑ Η= 1 ΑΑ C= 6 AA S=16

**27.** Χαρακτηρίστε τους τύπους των δεσμών g, h και i που σημειώνονται στην εικόνα του μορίου της αργινίνης καθώς και τους αντίστοιχους σχηματισμούς από τα συμμετέχοντα άτομα με τον υβριδισμό τους.

Δίδεται:ΑΑ Ν=7, ΑΑ C=6, AA H=1, AA O=8



**28**. **A**. Κατωτέρω δίδονται 3 δομές Lewis του μορίου. Kυκλώστε αυτήν που νομίζετε ότι συνεισφέρει περισσότερο στην δομή του μορίου. Εξηγήστε την επιλογή σας



 Α Β Γ

**B**. Ποια είναι η μοριακή γεωμετρία γύρω από τα άτομα του Ν στις δομές Α και Β? Κυκλώστε την επιλογή σας, δικαιολογήστε. Δίδεται AA O=8 ΑΑ Ν=7

|  |  |
| --- | --- |
| Δομή Α | Κεκαμμένη Γραμμική Τετραεδρική Επίπεδη Τριγωνική Τριγωνική πυραμιδική |
| Δομή Β | Κεκαμμένη Γραμμική Τετραεδρική Επίπεδη Τριγωνική Τριγωνική πυραμιδική |
|  |  |
|  |  |

29. Πόσα milliliters 0.202 M NaOH θα πρέπει να προστεθούν σε 25.0 mL 0.0233 M σαλυκιλικού οξέος (2-hydroxybenzoic acid) για να φέρουν το pH στο 3.50;

Δίδεται η διάσταση του σαλυκιλικού οξέος:

 

30.Δίδεται το μόριο της νικοτίνης κατωτέρω.



**Ι**. Σημάνατε επί του σχήματος τον υβριδισμό του κάθε ατόμου άνθρακα και αζώτου ως εξής:

3 για sp3, 2 για sp2 και 1για sp.

**II**. Δείξτε τον τύπο του τροχιακού που φέρει το μονήρες ζεύγος του αζώτου για τα δύο άτομα αζώτου.

Συμπληρώστε

Τύπος τροχιακού για το μονήρες ζεύγος Ν a : --------

Τύπος τροχιακού για το μονήρες ζεύγος Ν b : --------

**ΙΙΙ**. Κυκλώστε το πιο βασικό άτομο της νικοτίνης. Εξηγήστε γιατί το άτομο που επιλέξατε είναι το πιο βασικό.

Δίδονται: ΑΑ Η= 1 ΑΑ C= 6 AA N=7

31. **Ι**. Ποια είναι η κατάταξη κατά σειρά αυξανομένου μήκους δεσμού C-O για τις ενώσεις:

I. CH3OH II. CO2 III. CH3CO2― Aιτιολογήστε.



**ΙΙ.** Σε ποια από τις ακόλουθες μετατροπές λαμβάνει χώρα και στα δύο μεταβολή σχήματος και υβριδισμού? Δίδεται ΑΑ Ν=7, ΑΑ C=6, AA B=5, AA H=1, AAO=8, AA F= 9

 NH3⟶NH4+

 CH4⟶C2H6

 H2O⟶H3O+

 BF3⟶BF4−

Aιτιολογήστε

32. Κατατάξτε κατά σειρά αυξανόμενης βασικότητας τις κάτωθι ενώσεις:



















