

Eelmiste aastate eksamiküsimusi



Kvantfüüsika
Keemiline side



Matemaatikast

Hiina tähestikus on 10000 hieroglüüfi.
Mitmekohalist kahendarvu tuleks nende
kodeerimiseks kasutada?

$$\log_a x^\alpha = \alpha \log_a x,$$

$$\begin{aligned} 2^x &= 10^4 \\ x \log 2 &= 4 \log 10 \\ 0.3 x &= 4 \\ x &\approx 13 \end{aligned}$$

Kalkulaatoril:

log - \log_{10}

ln - \log_e



Select any of the following characters:



Materia lainelised omadused

Max Planck (1900.a.): mitte igasugune kiirgumine ei ole võimalik, vaid ainult Kiirgumine portsionide, kvantide kaupa mille igaühe energia ja sagedus on seotud kui

$$E = h\nu, \quad (\nu \text{ on sagedus! } h - \text{Plancki konst.})$$

Albert Einstein: elementaarosakeste mass ja energia on omavahel seotud kui

$$E = mc^2 \quad (c - \text{on valguse kiirus})$$

De Brougile (1927): iga osake, millel on mass, omab ka lainelisi omadusi.

*Seisumassi omava
osakese impuls*

$$p = mv$$

*Seisumassita välja
osakese impuls*

$$p = \frac{E}{c}$$

$$mv = \frac{E}{c}$$

Asendades $E = h\nu$ ja $\nu = c / \lambda$

$$\text{saame: } mv = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

kus λ on materialaine lainepikkus

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

Küsimused: Valgusel on nii laine kui ka osakese omadusi. Millised nähtused rõhutavad valguse lainelist olemust? **Interferents, difraktsioon, polarisatsioon.**

Millistes nähtustes avalduvad aga valguse kui osakese iseloomujooned?

Kehtib üldine seos energia, impulsi ja osakese seisumassi vahel $E^2/c^2=p^2+m^2c^2$

Millises seisneb kvantmehaaniline osake-laine duaalsus?

Ülesanne: Laser võimsusega 100 W kiirgab 500 nm valgust.

Mitu footonit seejuures igas sekundis kiiratakse?

Plancki konstandiks võtke 6.6×10^{-34} J·s.

$E = n h \nu$, (n- footonite arv), $\nu=c/\lambda$, $W=J/s$

4. Aatomorbitaale iseloomustatakse (milliste?) kvantarvudega ...**n**, **l**, **m**. Miks on kvantarve just niipalju ja mitte rohkem ega vähem?...**Schrödingeri võrrand kirjeldab elektroni kui seisvat lainet kolmes sõltumatus ruumimõõtmes, millega igaiühega on seotud kvantarv.**

Pauli tõrjutusprintsip: Täpselt ühesuguse lainefunktsiooniga elektrone, mille kõik 4 kvantarvu (n , l , m , s) langeksid kokku, saab aatomis olla ainult üks. See on ühtlasi aine stabiilsuse põhjus.

Elementide füüsikalised ja keemilised omadused sõltuvad elektronide arvust suurima n -ga orbitaali väliskihis/või kattes. Väliskihis on tuumast kõige kaugemal asuvad ja seega kõige nõrgemini seotud elektronid, valentselektronid. **Valentselektronide arv määrab rühma numbri.**

Heisenbergi määramatuse printsiip

Osakese asukohta ja impulsi määramatus

Elektronile lainepikkuse omistamine ja tema asukohta sidumine seisulaine maksimumidega tähendab, et asukoht on määratav lainepikkuse täpsuseni.

1927. a. Werner Heisenberg formuleeris nn määramatuse relatsiooni:

$$\Delta x = \lambda = \frac{h}{p} \implies \Delta x \Delta p \geq h,$$
$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{T} \implies \Delta E \Delta t \geq h.$$

Mida täpsemalt püüame määrata impulssi (energiat), seda ebatäpsemaks muutub asukoht (aeg).

Ei ole võimalik samaaegselt täpselt määrata osakese asukohta ja impulssi (mitte puuduliku mõõtetehnika tõttu, vaid osakese lainelise loomuse pärast).

Null - energia

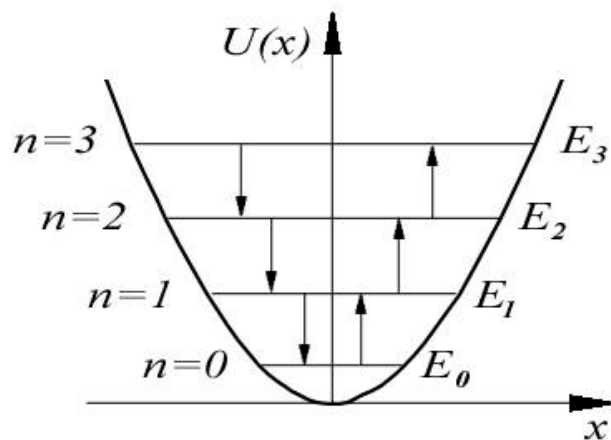
16. Null-energia tähendab null J energiat. Õige või vale? Põhjendage.

Elektroni hoiab potentsiaaliaugus elektriväli, mis tõmbab elektroni (analoogia auguga maapinnas, kuhu sissekukkunud kehad sealt ise enam välja ei pääse).

Tuumale lähenenud elektron ongi kukkunud potentsiaaliauku.

Kuid kõige alumise nivoo (kineetiline) energia ei ole 0. See nn null-energia tähendab, et osakesel on alati mingi lõplik kineetiline energia ja isegi $T=0$ puhul ei seisa mikroosake paigal, vaid tal on 0-st erinev kiirus. Null-energial puudub klassikalise füüsika analoog.

Tema olemasolu tingib määramatuse printsiip. Kui energia oleks null, siis oleks ka tema kiirus 0, ehk elektron seisaks paigal. Paigalseisva elektroni asukoha määramatus peaks olema lõpmata suur, kuid meil on augu laius ju lõplik. Vastuolu määramatuse printsiibiga on ilmne.

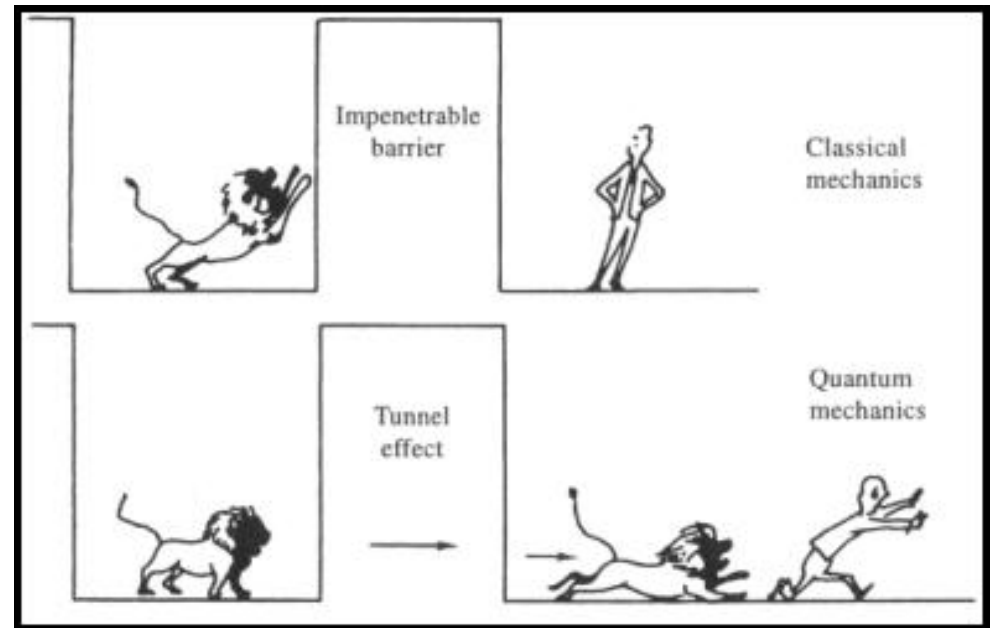


Nn null-energia tähendab, et kvantosakesel on alati mingi lõplik kineetiline energia ja isegi $T=0$ K puhul ei seisa ta paigal. Liikumine on materia põhiomadus!

Tunneliefekt

- laineomadustega **mikroosakese läbimine** **kõrgema potentsiaalse energia barjäärist**. On võimalik klassikalise teooria kohaselt.

Lainefunktsioonid ulatuvad kaugemale väljapoole aatomi/molekuli keskmisi mõõte. See võimaldab elektronil tunneliefekti abil aatomilt aatomile ja molekulilt molekulile siirduda.

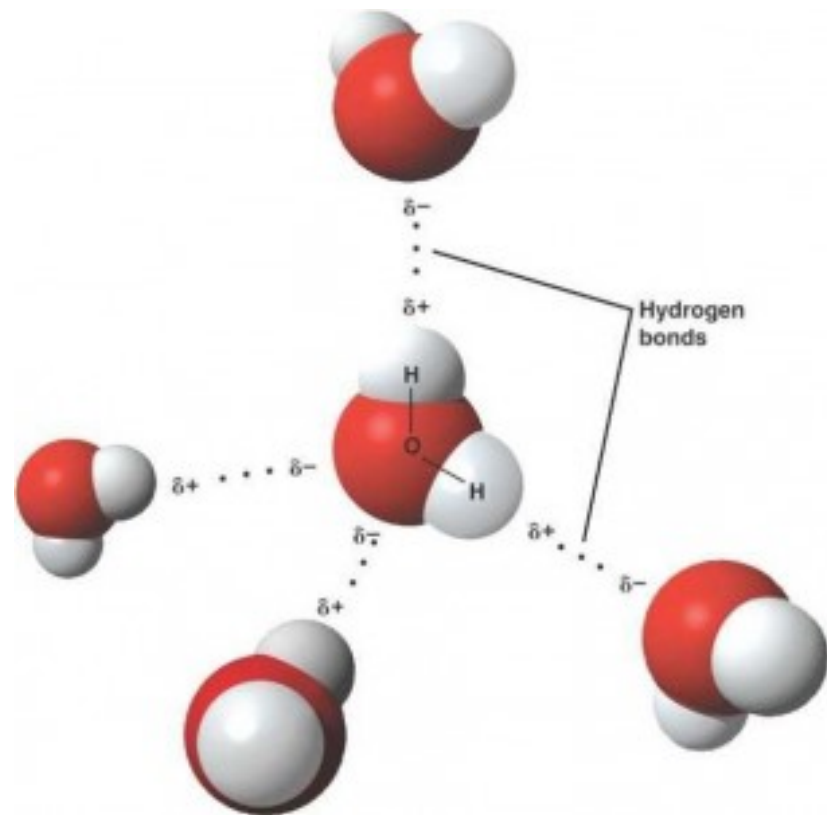


Kui lähedikkude asuvad kaks aatomit, siis võib elektron ühelt aatomilt teisele üle kanduda, ehkki vahepeal on kõrgema potentsiaalse energiaga ruumiosa ('sein')

Molekuli moodustumine

Keemiline side

Keemiaga seotud eelmiste aastate eksamiküsimused



5. Kirjeldage, mis on molekul? **Stabiilne neutraalne osakene, mis koosneb vähemalt kahest aatomist, kus omavahel jagatakse vähemalt üht elektronpaari.**

Molekulide olemasoluks vajalik ja piisav tingimus on, **et aatomid asuksid potentsiaaliaugus**

Aatomi -orbitaalile mahub maksimaalselt (mitu?).....
elektroni.

Nende energia on suurem / väiksem (vale vastus läbi kriipsutada)
võrreldes sama elektronikihi s-elektronidega (vajadusel näidake seda
graafikul).

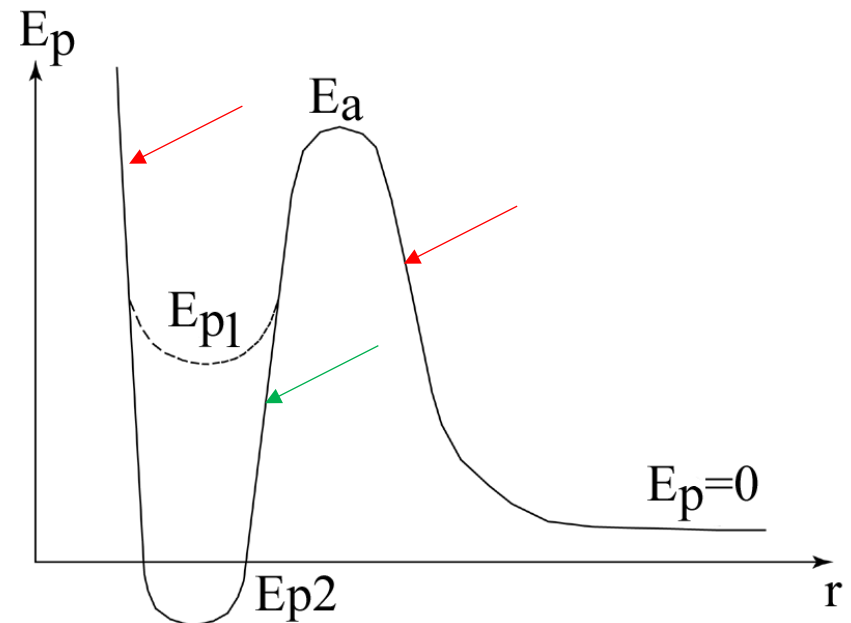
Aatomite vastastikmõju kirjeldava potentsiaali üldkuju

Üksteisele lähenedes hakkab kõigepealt tunda andma väliste elektronkihtides asuvate elektronide omavaheline **tõukumine** (sanimelised laengud!). Vastav elektrostaatiline väli on kaugmõjuline. See seletab esimese **tõusva potentsiaali haru** Potentsiaalse energia suurenemine toimub loomulikult kineetilise energia vähenemise arvel, st molekulid lähenedes kaotavad pidevalt kiirust.

Kui algkiirus oli piisavalt suur, võivad elektronid üksteisele nii lähedale sattuda (potentsiaalse energia maksimumi piirkonnas), et nende orbitaalid osaliselt kattuvad. Kattumispiirkonnas võib aatomite vahel hakata mõjuma **tõmbejõud**, sest elektronid võivad teatud tingimustes eelistatult koonduda kahe tuuma vahelisse piirkonda. See seletab langevat (e tõmbuvat) potentsiaaliharud.

Küsimus:

Molekuli moodustumiseks peavad aatomid pörkuma väga tugevasti. **Joonistage kvalitatiivselt potentsiaalse energia sõltuvus aatomitevahelisest kaugusest. Tehke vastav joonis. Sellel eristuvad Tõmbuvad ja tõukuvad harud. Märkige need joonisel ära.**



Elektroni leiulainete kvantiseerimine:

Aatom-orbitaalid

Igale võimalikule kolme kvantarvu kombinatsioonile n, l, m vastab kindel **elektroni energia ja lainefunktsioon** mida nimetatakse orbitaaliks, eristamaks teda orbiidist ehk kindlast trajektoorist nagu ekslikult kujutatakse Bohri aatomimudelis.

Orbitaali energia sõltub (esimeses lähenduses) vaid peakvantarvust n

Orbitaali kuju määrab tema lainefunktsiooni sõlmpind

Spinn

Kvantfüüsikas on spinn elementaarosakeste fundamentaalne omadus.

Spinn eristab aine osakesi ehk fermione välja osakekestest ehk bosonitest

Fermionide spinn on poolearvulise väärtusega, nt elektronil $1/2$

Bosonite spinn on täisarvuline, nt footonil 1

Bosoneid võib ühes ja samas kvantolekus olla piiramatu hulk, fermione vaid 2

Küsimused: Mis on **seisvad lained** ja mille poolest nad tavalistest ehk **jooksvatest lainetest erinevad?**

Me räägime võnkumistest ja lainetest. **Mis vahe on neil on, kui on?**

Võnkumised ja lained.



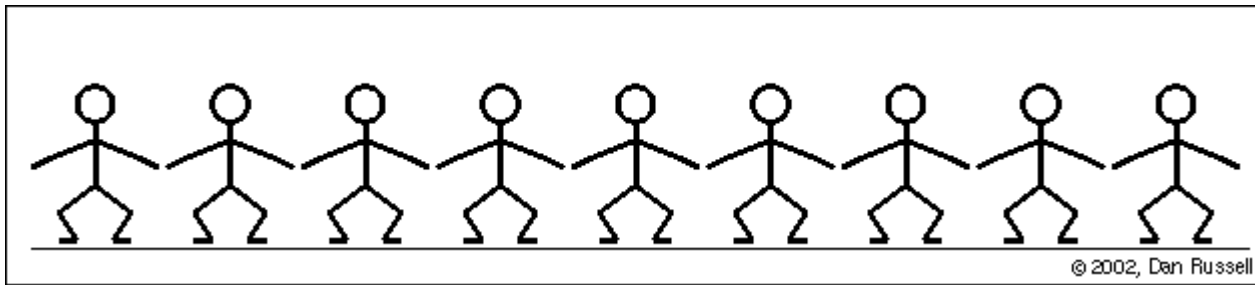
Me ütleme, et pendel võngub, aga merevesi lainetab.
Erinevalt väljendutakse asja pärast, mitte lihtsalt keeleilu tõttu.

Võnkuda võib ka üks osake (nt idealiseeritud punktmass).

Lained on aga ruumis edasilevivad võnkumised, mis eeldab **paljude vastastikmõjus olevate osakeste** olemasolu. **Lained esinevad seega ulatusega süsteemides.** Edasilevimine tuleneb sellest, et mingis ruumpunktis toimuv muutus kutsub esile sarnase muutuse naaberpunktis, aga veidi hiljem, vastavalt võnkeärrituse edasilevimise kiirusele.

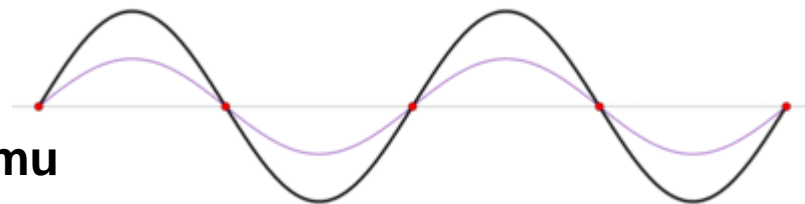
Punkt võngub ajas, laine levib ruumis

Kui üks osake on **tasakaaluasendist** välja viidud, siis sunnivad naaberosakeste poolt mõjuvad jõud teda algasendi poole tagasi liikuma. Jõudude mõju ja vastumõju seaduse järgi viiakse naaberosakesed omakorda tasakaaluasendist välja. Nii kandub iga häire, mis keskkonnas tekib, järk-järgult edasi ja haarab endaga kaasa kaugemal asuvaid osakesi. Selliseid teatud kiirusega **levivaid häiritusi** nimetatakse **laineteks**. Lainete omapära seisneb selles, et nad kannavad edasi energiat, ilma et seejuures toimuks aine ülekannet. Lainete allikateks on tavaliselt võnkuvad kehad.



Lainetus (kulgev laine) erineb tavapärasest (kulg)liikumisest selle poolest, et temaga ei kaasne kehade ümberpaiknemine (kehade asukoha muutus). **Lainetavas keskkonnas toimub osakeste korrastatud võnkumine**. Mõõtmistega saab näidata, et lainetava veepinna osakesed jäävad "keskmiselt paigale", sooritades võnkeid tasakaaluasendi ümber. Täpselt sama juhtub, kui raputada ühest otsast kinnitatud nööri. Tekkiv võnkumine on korrastatud, st. iga osakese võnkefaas sõltub lisaks ajale ka asukohast.

Seisev laine on sulustatud piirkonnas vastassuunaliste lainete interferentsi tulemus, mille korral energia levikut ei toimu

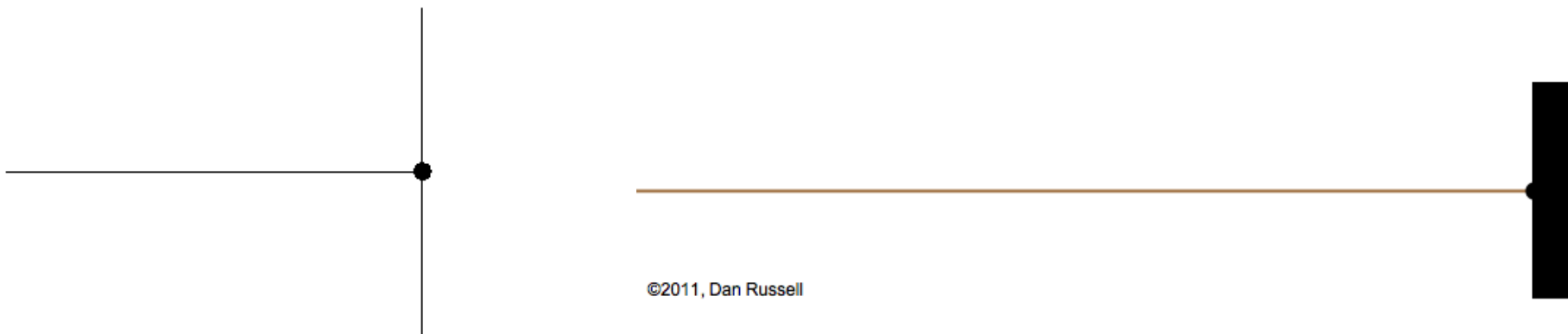


Seisulaine tekib juhul, kui laineid juhtiva keha otsale lähenev laine ning otsalt tagasi peegeldunud laine tugevdavad teineteist interferentsil. **Seisulaine iga punkt võngub kindla amplituudiga.** Punkte, kus amplituud on maksimaalne, nimetatakse seisulaine **paisudeks**. Punkte, mis ei võngu (amplituud = 0) nimetatakse seisulaine **sõlmedeks**. Laineid juhtiva keha otstel paikneb alati seisulaine sõlm. Seetõttu peab keha pikkusele L mahtuma täisarv m poollainepikkusi:

$$y = y_0 \sin(kx - \omega t) + y_0 \sin(kx + \omega t).$$

$$y = 2y_0 \cos(\omega t) \sin(kx).$$

Laine sõlmedes, kui $x = 0, \lambda/2, 3\lambda/2, \dots$ võnkeamplituud = 0.



Sulustatud piirkondades moodustuvad seisvad lained

Seisev laine on **keskkonna võnkuv olek**

Seisva laine võrrand: $y(x,t) = A(x) \cos(\omega t + \varphi)$

Seisva laine **faas** ei sisalda ruumikoordinaati ja **sõltub vaid ajast**

Seetõttu ei kanna ta edasi energiat, küll aga omab seda

cos ωt määrab laine hetkeamplituudi. Amplituud muudab märki

Lainefüüsikas võnkumine esineb kui seisulaine

Vaakuumis kehtib lainepikkuse λ ja sageduse ν vahel (milline?) seos.

$$\nu = c / \lambda$$

Kuidas see valem muutub, kui elektromagnetiline laine levib aines?

Sagedus jääb samaks, muutuvad kiirus ja lainepikkus.

Mis on spekter? Aga nähtav spekter?

Elektromagnetlainete energia jaotus lainepikkuste või sageduste järgi.

Mis on seisvad lained ja mille poolest nad tavalistest (ehk jooksvatest) lainetest erinevad?

Seisev laine on keskkonna võnkuv olek. Seisva laine faas ei sisalda ruumikoordinaati ja sõltub vaid ajast. Seetõttu ei kanna ta edasi energiat ($p=0$), küll aga omab seda.

Seisvaid laineid iseloomustavad: Paisud e maksimaalne amplituud

Sõlmed ehk minimaalne amplituud, mis on 0.

Küsimused:

Mis on molekulaarorbitaal? Mille poolest erinevad siduvad ja mittesiduvad molekulaarorbitaalid? Kummale (kas siduvale või mittesiduvale) vastab suurem energia?

16. Molekulaarorbitaale jagatakse siduvateks ja mittesiduvateks. Selgitage, kaheaatomilise molekuli näitel, kuidas nad tekivad ja mille poolest üksteisest erinevad.

Molekuli moodustumisel kui aatomid lähenevad teineteisele kuni molekulaarse sideme kauguseni, nende lainefunktsioonid lähenedes kattuvad ja liituvad. Selle liitumise tulemusena moodustuvad **molekulaarsed orbitaalid** (MO) hõlmavad kogu molekuli, mitte ainult konkreetset aatomit. MO tekkimisel lainefunktsioon levib üle kogu molekuli.

Liituvate aatom-orbitaalide faasid võivad olla nii sama- kui vastasmärgilised.

Samamärgiliste faasidega lainefunktsioonide liitmisel tekib suurem elektronide tõenäosuse tihedus tuumade vahel. See on elektrostaatiliselt soodus olukord, sest tuumadevahelised elektronid seovad aatomeid omavahel tugevamini kokku. Seepärast kutsutakse ka vastavat orbitaali **siduvaks MO**. Siduvas seisundis süsteemi koguenergia väheneb. Öeldakse, et vastav olek **stabiliseerub**.

Kui aga **liita erimärgiliste faasidega lainefunktsioone**, saame vastupidise tulemuse ehk **mittesiduvad tõukuvad MO**-d. Elektronid justkui lokaliseeruvad tuumadest väljapoole (teine teisel pool tuuma). Seetõttu hakkab domineerima **tuumade omavaheline tõukepotentsiaal**.

Oleku energia kasvab võrreldes siduva MOga.

Seega molekulide **keemilise sideme tugevus sõltub asustatud siduvate ja mittesiduvate orbitaalide arvust**. Kui nende arv on võrdne, siis kovalentset sidet ei moodustu.

17. Molekulaarorbitaalide ja valentssidemete mudeleid kasutatakse **aatomitevaheliste** / molekulidevaheliste (vare vastus läbi kriipsutada) sidemete kirjeldamiseks.

Millised on nende kahe mudeli põhierinevused?

Valentssidemete mudeleid tähtsustavad üle keemiliste sidemete lokaalset iseloomu, MO teooria käsitleb elektrone kuuluvana kogu molekulile.

Reaktsiooni suund, kiirus ja tasakaal

Reaktsiooni suuna ja tasakaalu määrab reagentide ja produktide vabade energiatega vahe. Reaktsioon toimub siis, kui väheneb reaktsioonist osavõtvate ainete (sise)energia ja/või suureneb entroopia

Keemilise reaktsiooni suuna ja võimalikkuse määrab vaba energia muut

$$\Delta G = G_p - G_s:$$

$\Delta G < 0$ - reaktsioon kulgeb spontaanselt

$\Delta G > 0$ - reaktsioon ei kulge spontaanselt

$\Delta G = 0$ - tasakaal

Kõik spontaansed protsessid toimuvad vaba energia vähenemise suunas, $dG < 0$. St suunas, mis vähendab reaktsioonist osavõtvate ainete siseenergiat ja/või suurendab nende entroopiat)

Reaktsiooni kiiruse määrab reagentide keskmine kineetiline energia aktivatsioonienergia suhtes

Tasakaalu (reaktsioonis osalevate molekulide tasakaalulise kontentratsioonide suhte) määrab reaktsiooni alg- ja lõppoleku vaba energia vahe

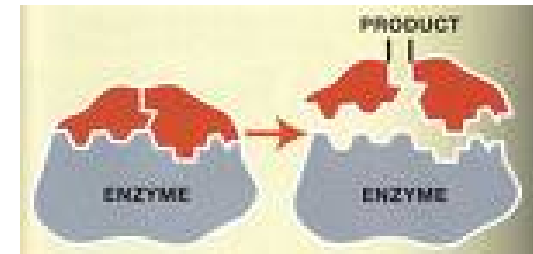
Keemilise reaktsiooni kiirus avaldub järgmiselt:

$$k = Z \frac{\bar{v}}{\lambda} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Selles valemis k on ..., Z on **kujutegur**, v on **keskmise kiirus**, λ on **vaba tee pikkus** E_a on ja RT on **molekulide kineetiline energia** (v/λ on pörkesagedus)

Reaktsiooni kiiruskonstandi valemis on mitu temperatuurist sõltuvat liiget. Millised? Millise liikme temperatuursõltuvus mõjutab kõige enam kiiruskonstandi temperatuursõltuvust? **RT**

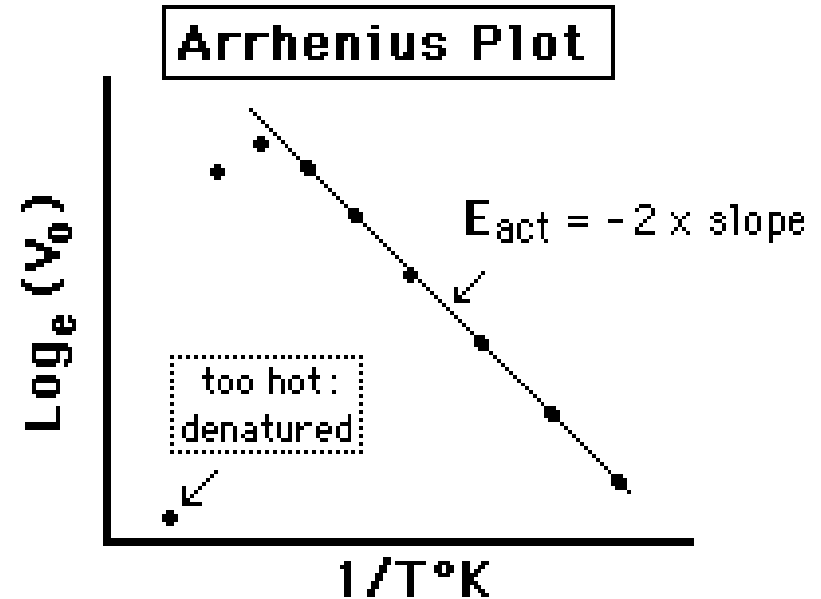
Mis on ensüümid ja kuidas nad funktsioneerivad?
Mille poolest ensüümid katalüsaatoritest erinevad?



**Mõlemad muudavad reaktsiooni kiirust ja ei muuda tasakaalu.
Alandavad aktivatsioonibarjääri. Ensüümidel on kõrge spetsiifilisus, nad on kuni 1000 korda efektiivsemad.**

1. Reaktsiooni kiiruskonstant sõltub temperatuurist järgmiselt $k(T) = A(T)e^{-\frac{E_a}{RT}}$
Avaldage see valem logaritmilisel kujul.
Mis tüüpi võrrandiga on tegemist argumendi $1/T$
suhtes? Tehke vastav graafik.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



. Vesiniku ja hapniku segu on stabiilne toatemperatuuril, kuid plahvatab süüdates. Selgitage miks? Tehke ka põhimõtteline selgitav joonis.

16. E_A ja E_B on vastavalt reaktsioon alg- ja lõppproduktide energiad. Kui $E_B < E_A$, kas siis (vale variant maha tõmmata, [] tähistab kontsentratsiooni) $[B] < [A]$ või $[B] > [A]$? Kui $E_B > E_A$, siis $[B] < [A]$ või $[B] > [A]$?

Kuidas sõltub reaktsiooni tasakaal aktivatsioonienergiast? Millest sõltub reaktsiooni kiirus?

Katalüsaatorid ja ensüümid (bioloogilised katalüsaatorvalgud) muudavad reaktsioonide kiirust timmides aktivatsioonienegiast kuid ei muuda reaktsiooni tasakaalu.

Tasakaalukonstant ei sõltu aktivatsioonienergiast. Küll aga sõltub aktivatsioonibarjääri kõrgusest see, kui kiiresti reaktsioon saavutab tasakaaluseisundi.

Tasakaalu (reaktsioonis osalevate molekulide tasakaalulise kontentratsioonide suhte) määrab reaktsiooni alg- ja lõppoleku vaba energia vahe

9. Kuidas sõltub reaktsiooni **tasakaal** temperatuurist? Miks?

Temperatuuri tõusuga nihkub tasakaal kõrgema energiaga ainete suunas, st
Eksotermilistel reaktsioonidel liigub tasakaal vasakule, C_A kasvab
Endotermilistel reaktsioonidel aga vastupidi, paremale, C_B kasvab

Arvutada Nernsti võrrandi abi tasakaalupotentsiaal kui on teada intra- ja ekstratsellulaarsed kontsentratsioonid püsisoojase looma lihaserakus :
 $K^+_{\text{intra}} = 100 \text{ mmol/l}$; $K^+_{\text{ekstra}} = 2 \text{ mmol/l}$.

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{ion outside cell}]}{[\text{ion inside cell}]} = 2.3026 \frac{RT}{zF} \log_{10} \frac{[\text{ion outside cell}]}{[\text{ion inside cell}]} .$$

Z on iooni laegu absoluutväärtus

Kui aine **A** keemilise energiaga E_A muundub aineks **B** keemilise energiaga E_B , ja reaktsioon toimub üle aktivatsioonibarjääri, siis päri- ja vastupidise reaktsiooni kiirused avalduvad järgmiselt:

$$\text{Päri: } r_{\text{päri}} = A e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}} \qquad \text{Vastu: } r_{\text{vastu}} = B e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}}$$

Avaldage seos ainete A ja B tasakaaluliste kontsentratsioonide ja nende keemiliste energiatega vahel.

$$E_A - E_B = RT \ln \frac{B}{A}$$

Skeleti lihase potentsiaal on 70 mV . Määrata kaaliumi ionide kontsentratsioonide suhe koe sisemuses ja väliskeskkonnas . Inimkeha temperatuur on 37 ° C.

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{ion outside cell}]}{[\text{ion inside cell}]} = 2.3026 \frac{RT}{zF} \log_{10} \frac{[\text{ion outside cell}]}{[\text{ion inside cell}]} .$$

Teivashüppaja massiga 80 kg ületab oma raskuskeskme suhtes kõrguse 450 cm.

Millise vähima kiirusega peab ta ennast maast lahti rebima?

Mitu mooli ATP tuleb hüppel hüdrolüüsida, kui lihaste mehaaniline kasutegur on 30% ja ATP hüdrolüüsienergia on 35 kJ mol⁻¹?

$$mgh = E_p \qquad mgh = (\text{kasutegur})(\underline{\text{moolide arv}})(\text{hüdrolüüsienergia})$$

8. Defineerige **Faraday arv**. Millistes ühikutes teda mõõdetakse?

$$\text{Ühe mooli elektronide laeng } 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 6 \cdot 10^{23} \approx 96500 \text{ C/mol}$$

(a) Vesilahuse kontsentratsioon on 0.7 M.

Mitu vee molekuli tuleb selles lahuses keskmiselt ühe molekuli lahustunud aine kohta?

Vesi on 55,6 M. 1M lahuses on 55 vee molekuli 1 lahustunud aine molekuli kohta. Kui kontsentratsioon väiksem, siis on rohkem kui 55 vee molekuli 1 lahustunud aine molekuli kohta: $55,6/0,7= 79$

(b) Kui palju tööd tehakse toatemperatuuril toimuvates reaktsioonides, kus kontsentratsioonide erinevus muutub 100 korda?

$$W = RT \ln \frac{C_1}{C_2}$$

. Kirjutage valem kontsentratsioonide erinevusest tingitud töö jaoks ühe mooli aine kohta. Milline füüsikaline tähendus on selle valemi igal liikmel?

Keemia

15. Ensüümide otstarve on (mis?) **kiirendada (reguleerida) reaktsioone.**

Kuidas nad oma ülesannet täidavad? **Alandavad aktivatsiooni barjääri**

16. 1 M vesilahuses on (mitu?)...**55,6**.. vee molekuli ühe molekuli lahustunud aine kohta.

Rakkudes on metaboliitide (biokeemiliste ainete) molaarsed kontsentratsioonid tüüpiliselt**mM**.....

Periodsussüsteemis määrab elektronkiht**perioodi numbri**..... ja valentselektronide arv **rühma numbri**

Nimetage keemiliste sidemete tüüpe ja kirjeldage nende sarnasusi ja / või erinevusi.

. Kirjutage Boltzmanni faktori matemaatiline avaldis.

$$e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad ?$$

Boltzmanni faktor määrab aktivatsioonienergiat E_a ületava kineetilise energiaga molekulide arvu sõltuvuse temperatuurist

Üksikmolekulide energiad ei ole võrdsed vaid on jaotunud Maxwell-Boltzmanni jaotuse kohaselt:

$$\frac{\Delta n}{n} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

kus Δn on nende molekulide osa kõigist, mille kineetiline energia ületab teatud piiri E_a , R on gaaside universaalkonstant ja T absoluutne temperatuur. RT on molekulide keskmine kineetiline energia temperatuuril T .

17. Molekulidevaheline kaugus jääs on **suurem** / väiksem kui vees (vale läbi kriipsutada)?

Milles seisneb selle nähtuse bioloogiline tähtsus? **veekogud ei külmu läbi**

18. Selgitage Nernsti potentsiaali olemust. **Ka tasakaalulises olukorras rakumembraan laseb +/- ioone erinevalt läbi. Tekib elektriline potentsiaalide vahe rakumembraanil, mis takistab ionide edasise difusiooni.**

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{ion outside cell}]}{[\text{ion inside cell}]} = 2.3026 \frac{RT}{zF} \log_{10} \frac{[\text{ion outside cell}]}{[\text{ion inside cell}]}$$

Keemilised sidemed

Küsimus: Nimetage keemiliste sidemete tüüpe ja kirjeldage nende sarnasusi ja / või erinevusi.

Traditsiooniline molekulide käsitus põhineb nn valentssidemete mudelil.

Oletame, et meil on kaks (üldjuhul erinevat) aatomit. Neid üksteisele lähendades võime kvalitatiivselt ette kujutada kahte äärmuslikku või idealiseeritud keemilise sideme tüüpi, mis võib nende aatomite vahel tekkida:

1. ioonne side
2. kovalentne side

Enamik keemilisi sidemeid taandubki ühele neist põhitüüpideist või nende mõnesugusele kombinatsioonile.

Ioonne side tekib kui üks aatom annab ära ühe või rohkem (valents)elektrone ja teine aatom võtab need tänuga (st energia eraldamisega) vastu. Ioonsed sidemed tekivad elektronide annetamise tulemusena (NaCl).

Kovalentne side tekib elektronide ühistamise tulemusena, mille käigus kaks tuuma justkui lapsendaksid kaks (vastasspiniga) elektroni (H_2). Kovalentse sideme tekkimiseks peavad aatomite elektronpilved oluliselt kattuma.

van der Waalsi jõud

Elektriliselt neutraalseid molekule siduvaid jõudusid kutsutakse üldiselt van der Waalsi jõududeks

Van der Waalsi jõud esinevad ka aatomite vahel: aga energia võrreldes ioonsete/kovalentsete sidemetega väike ja side pikk, seepärast molekulide tekkimise protsessi vähetähtis.

Muutub oluliseks molekulidevahelise jõuna

Oma iseloomult on vdW jõud (polarisatsioonilised) elektrilised jääkjõud

Küsimus: Mis on van der Waalsi jõud? Mille vahel nad mõjuvad?

Iseloomustage nende tugevust võrreldes teiste teile teadaolevate sidemetega.

10-20 kJ/mol. Aatomite-, molekulide-, dipoolide vahelised jõud. Osalevad biomolekulide ruumilise struktuuri kujundamises.

Keemiliste sidemete energiad

Küsimus: Mis suurusjärgus on aatomitevaheliste sidemete energia molekulis? Võrrelge seda soojusliikumise keskmise energiaga. Mis vormis on viimane energia: kineetilise, potentsiaalse või nende segu vormis?

Kas RT on antud temperatuuril suur või väike ühik, see selgub võrdlusest aktivatsioonienergia (E_a):

Kovalentsete sidemete energia:	200 -1000 kJ/mol	(200-400 RT)
Ioonse sideme energia:	400 kJ/mol	(150 RT)
Vesiniksidemete energia:	5-60 kJ/mol	(~10 RT)
Membraani potentsiaalide vahed:	50-150 mV	(2-6 RT)
Punase valguskvandi (680nm) energia:	1.8 eV	(71.1 RT)

Mehaanilise töö mõttes $W=2 \text{ pN} \cdot 2\text{nm} = 4 \cdot 10^{-21} \text{ J} \sim 1\text{kT}$

Vabadusaste

Füüsikas nimetatakse vabadusastmeks igat muutujat, millega on seotud energia.

Aatomil ja molekulil kui tervikul on

- 3 sõltumatut masskeskme translatoorse ehk kulgliikumise vabadusastet,
- 3 (lineaarse molekuli puhul 2) pöörlemise vabadusastet 3-e ristioleva telje ümber, mis läbivad nende raskuskeset,
- mitmeaatomilistel molekulidel tuleb lisaks arvestada nn sisemisi ehk võnke-vabadusastmeid: üldiselt $3N - 6$ (aga $3N - 5$ lineaarse molekuli puhul)

Kulgliikumise iga vabadusastmega on seotud kineetiline energia.

Võnkumise vabadusastmega on seotud 2x suurem energia
(sellepärast, et iga võnkumisega on üheaegselt seotud nii kineetiline kui potentsiaalne energia.)

Iga pöörlemise vabadusastmega on seotud kineetiline energia.

Termilise tasakaalu loomisel ei osale mitte kõik vabadusastmed, vaid üksnes antud temperatuuril aktiivsed (st asustatud) vabadusastmed. Nende arv kasvab T-ga eksponentsiaalselt

Keha poolt neelatud soojusenergia jaotub tasakaaluolekus kõigi võimalike liikumise vabadusastmete vahel. Seda mõõdab soojusmahtuvus.

Elementide füüsikalised ja keemilised omadused sõltuvad eelkõige (milliste?) elektronide arvust. Põhjendage, miks?

6. Vesiniksidemel on bioloogias eriline tähtsus. Tooge näiteid.

Mis on elektro-keemiline potentsiaal? Millistest suurustest ta sõltub?

Vaba energiat arvatuna ühe mooli aine kohta nimetatakse keemiliseks (või üldjuhul, kui on tegemist laetud ainega, elektrokeemiliseks) potentsiaaliks μ .

48. pH membraanil kahel poolel erineb 3 ühiku võrra, $\Delta \text{pH} = 3$.

Kui suur on prootonite kontsentratsioonide suhe?

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

$$\Delta \text{pH} = -(\log c_2 - \log c_1) = \log \frac{c_1}{c_2} = \log 10^3 = 3$$

Kui suur on membraanil vabanenud energia ühe mooli prootonite läbimisel kui elektriline potentsiaalide vahe puudub?

$$\begin{aligned} \Delta E &= RT \ln \frac{c_1}{c_2} = 2.3 RT \log \frac{c_1}{c_2} = 2.3 RT \Delta \text{pH} \\ &= 2.3 \cdot 2436 \cdot 3 = 16808 J \end{aligned}$$

Mitme molaarne on hape, mille $\text{pH}=0?$; $-2?$; $4?$

1M, 100M, 10^{-4} M

49. Arvuta tasakaaluline potentsiaalide vahe rakumembraanil kui K^+ ionide kontsentratsioon raku sees on 10 mM ja väljaspool rakku 100 μM ja K^+ ioone juhtiv kanal on avatud?

Tasakaaluolekus kontsentratsioonide vahest ja laengute vahest tingitud potentsiaalide vahe (Nernsti potentsiaal) tasakaalustavad teineteist:

$$\Delta U z F = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

K^+ on ühekordselt ioniseeritud, sellepärast $Z=1$ ja

$$\Delta U = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{2.3RT}{F} \lg \frac{c_1}{c_2} = \frac{2.3 \cdot 2436 \cdot 2}{96500} = 0.12V$$

Kui palju tööd tehakse toatemperatuuril toimuvates reaktsioonides, kus kontsentratsioonide erinevus muutub 100 korda?

$$E_c = RT \ln \frac{C_1}{C_2}$$

46. Biomembraani lipiidosa paksus on 50Å. Potentsiaalide vahe membraanil on 0.2V.

Arvuta elektrivälja tugevus ühikutes V/cm. Kas see võiks olla läbilöögiohtlik, arvestades õlide läbilöögi väljatugevuseks 300 kV/cm?

Elektrivälja tugevust mõõdetakse laenguühikule mõjuva jõuga, aga see on ekvivalentne pikkusühikule vastava tööga, seega potentsiaali muutusega pikkusühiku kohta.

Potentsiaalide vahe 0.2V 50Å kohta on $0.2/(50 \cdot 10^{-8} \text{ cm}) = 400000 \text{ V/cm}$.

Paistab, et ongi läbilöögiohtlik. Seepärast ka suuremaid membraanpotentsiaale ei esine.

47. Mitokondri membraanipotentsiaalide vahe on 0.1V.

Mitu prootonit peab minimaalselt membraanist läbi liikuma ATP molekuli sünteesiks eeldusel, et ATP sünteesi energia on 35 kJ mol^{-1} ?

Läbides potentsiaalide vahe 0.1 V vabastavad prootonid energia $0.1 \cdot 96.5 = 9.65 \text{ kJ}$.

$35/9.65=3.63$ e vähemalt nelja prootoni energia liitumisel on võimalik 1 ATP molekuli süntees.

33. Aine A muundub keemiliselt aineks B, kusjuures aine B vaba energia on 24 kJ mol^{-1} võrra väksem kui aines A.

Missugune on ainete A ja B kontsentratsioonide suhe keemilise tasakaalu korral toatemperatuuril?

Teame, et seda ainet, mille energia on madalam (mis on stabiilsem), peab tasakaaluseisundis rohkem olema.

$$K = \frac{B}{A} = \exp(\Delta E_{A-B} / RT)$$

$$\Delta E_{A-B} = RT \ln \frac{B}{A}$$

$$24000 = 8.314 \cdot 293 \ln \frac{B}{A};$$

$$\text{Astendades saame: } e^{\frac{24000}{2436}} = \frac{B}{A} = e^{9.85} = 19000.$$