

Lääketieteellisten alojen valintakoe 2019 – Mitä Valkemisti tekisi?

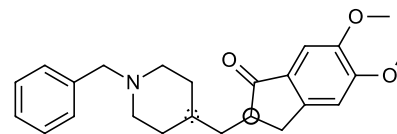
Teemu Arppe / [Valkemisti](#), CC BY-SA 4.0

Osio B (monivalinnat)

- Vaihtoehdot eivät ole kovin lähellä toisiaan, joten atomipainojen desimaaleista tai molekyylin vetyjen määrästä ei tarvitse ottaa stressiä. Rakennekaavaan voi laskiessa tehdä kynällä pienen merkinnän kunkin atomin kohdalle, jotta yksikään atomi ei jää laskematta tai tule lasketuksi kahteen kertaan. Lasketaan ensin hiilet (20) ja tallennetaan niiden moolimassa nelilaskimen muistipaikkaan ($20 \times 12 \text{ M+}$). Lisätään kemiallisen merkin mukaisessa aakkosjärjestyksessä bromit ($4 \times 80 \text{ M+}$), natriumit ($2 \times 23 \text{ M+}$) ja hapet ($5 \times 16 \text{ M+}$). Katsotaan muistipaikan sisältö MR-näppäimellä: 686. Lähimpänä on vaihtoehto **c** eli 692 g/mol, josta näyttäisi uupuvan 6 vetyä (6×1). Asian voi vielä tarkistaa rakennekaavasta. (Vaihtoehto d näyttäisi kalastelevan ylimääräisellä happiatomilla, vaihtoehto b puuttuvilla natrium-atomeilla ja vaihtoehto a puuttuvilla happiatomeilla.)
- Halogeenit ovat vetyä elektronegatiivisempia. Siten vedyn ja halogeenin väliset sidokset ovat poolisempia kuin bromin ja kloorin välinen sidos (vaihtoehto d). Elektronegatiivisuus kasvaa ryhmässä ylöspäin mentäessä, joten suurin elektronegatiivisuusero ja siten poolisin sidos on vedyn ja kloorin välillä (vaihtoehto **a**).
- Kysymys on kiva nyökkäys jaksollisen järjestelmän juhluvuodelle. Tällaisessa tehtävässä on varmintä etsiä väärin vaihtoehtojen virheet ja todeta oikean vaihtoehdon oikeellisuus. Ensimmäisen väittämän yli kannattaa hypätä, sillä elektroniaffiniteetti ei noudata kunnolla mitään kaavaa, eikä edes sen etumerkistä ole yksimielisyyttä. Ionisoitumisenergia ei kasva ylhäältä alas kuljettaessa, koska suuresta atomista elektroni irtoaa helpommin kuin pienestä. Metalliluonnekin on hieman epämääräinen käsite, mutta epämetallit ovat tunnetusti jaksollisen järjestelmän oikeassa yläkulmassa, joten metalleja pitäisi löytyä, kun mennään ylhäältä alas ja oikealta vasemmalle (vaihtoehto **c**). Koska elektronegatiivisin alkuaine on fluori, elektronegatiivisuus ei kasva mentäessä oikealta vasemmalle.
- Alumiinioksidin kaavaa olisi voinut varauksetta kysyä varauksitta. Koska $2 \cdot 3 + 3 \cdot (-2) = 0$, oikea kaava on Al_2O_3 (vaihtoehto **c**).
- Kromatografia esitellään yleensä erotusmenetelmien yhteydessä, joten vaihtoehto **c** on helppo valinta. Vaihtoehto b saattaa hämätä, koska kromatografiaa kokeillaan lukiossa usein erottamalla tussien väriaineita toisistaan. Rakenteen määrittämisestä ei varsinaisesti kuitenkaan ole kyse.
- Aspartaamin saannin yläraja on 70-kiloiselle ihmiselle $70 \cdot 40 \text{ mg} = 2800 \text{ mg}$ päivässä. Ainemääränä se tekee $2800 \text{ mg} / 294,3 \text{ g/mol} \approx 9,514 \text{ mmol}$. Virvoitusjuoman tilavuudeksi tulee $9,514 \text{ mmol} / 2,0 \text{ mmol/l} \approx 4,8 \text{ l}$ (vaihtoehto **b**). Kysymykseen ei voi vastata pelkän yleistiedon pohjalta, koska tehtävässä annettu pitoisuus ei välttämättä ole yleinen (se kyllä vastaa suurinta sallittua pitoisuutta 600 mg/l).
- Natriumin massaosuus on $M(\text{Na}) / M(\text{yhdiste})$, joten 1 g:ssa on $M(\text{Na}) / M(\text{yhdiste}) \cdot 1 \text{ g}$ natriumia. Vastauksen saa useimmista nelilaskimista näin: $\text{MC } 22.99 \div 169.1 \text{ M+ } 22.99 + 35.45 \div 22.99 \div = - \text{MR} =$. Tulos on 0,26 g (vaihtoehto **b**).
- Suoralle asettuminen tarkoittaa 180 asteen sidoskulmaa, joka tietää sp-hybridisoitumista (vaihtoehto **a**). Sidospituutta ei oikeastaan tarvita, mutta joku Valkemistia muistavampi on saattanut painaa mieleensä, että 121 pm sopii kolmoissidokselle, jossa hybridisoituminen on aina sp. (Sidospituudesta voidaan päätellä myös, että rakenne on muotoa $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ eikä $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$, jolle keskimääräinen sidospituus on [arviolta](#) 130 pm, eikä $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$, jolle keskimääräinen sidospituus on arviolta 140 pm.)
- Voimakkaimpia vuorovaikutukset ovat ioniyhdisteessä, joten $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ tulee ensimmäisenä (suolat tosin tuppaaavat hajoamaan ennen kiehumistaan, eikä natriumasetaatillekaan [näytä löytyvän kiehumispistettä](#)). Koska CH_2CH_2 on hiilivety ja aineista pienin, sen kiehumispiste on matalin (vaihtoehto **b**). Vielä voi tarkistaa, että pidempiketjuinen alkoholi $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ tulee ennen lyhyempiketjuista alkoholia $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

10. Kaksi ensimmäistä vaihtoehtoa voi sulkea heti pois, koska ne alkavat fenolilla eikä yhdisteessä ole OH-ryhmiä. Yhdiste on eetteri mutta ei aldehydi, joten jäljelle jää vaihtoehto **c**. Lopuksi kannattaa vielä varmistua yhdisteen ketoniudesta ja amiiniuden tertiäarisuudesta.

11. Kuvassa ympyröity hiili on ainoa hiiliatomi, josta lähtee neljä erilaista ryhmää (vaihtoehto **b**). Katkoviivoin ympyröity toinen ehdokas ei ole kiraliakeskus, sillä siitä lähtevä rengasrakenne on sama sekä myötä- että vastapäivään (mitä arvon Valkemistikin hoksasi ajatella vasta vastauksen nähtyään).



12. DNA:sta tutuissa nukleotideissa on heterosyklisiä renkaita, niin sanottuja typpiämiä (vaihtoehto **c**). Vaihtoehto **d** yrittää hämätä emäksisyydellä.

13. Nopealla silmäilyllä pitkiä hiilivetyketjuja on rakenteissa 1, 2, 4 ja 6 (vaihtoehto **c**). Lopuksi voi vielä tarkistaa, että vesiliukoiset vitamiinit 3 ja 5 esiintyvät väärissä vaihtoehdoissa.

14. Kuvan rakenteessa on kuusi hiiltä ja yksi kaksoissidos. Kaksoissidoksen vaihtaminen renkaaseen ei muuta molekyylikaavaa, joten isomeeri on sykloheksaani (vaihtoehto **b**). Vielä voi nopeasti tarkistaa, että heksaanit **a** ja **c** ovat tyydyttyneitä ja metyyliheksenissä **d** on seitsemän hiiltä. Molekyylikaavojen selvittämiseen ei kuitenkaan kannata tässä tehtävässä tuhata aikaa.

15. Aktivoitumisenergia liittyy reaktionopeuksiin (vaihtoehto **d**). Muiden vaihtoehtojen tasapainot ja lämpöenergia liittyvät termodynamiikkaan.

16. Vaihtoehtojen välillä on yli kymmenkertaiset erot. Siksi voidaan laskea tilavuus NTP-olosuhteissa, joissa on 0 °C:n lämpötila 25 °C:n asemesta: $13\,000\text{ mmol} \cdot 22,41\text{ l/mol} = 291\,330\text{ ml} \approx 290\text{ l}$. Lämpötilan noustessa tilavuus kasvaa, joten 320 litraa vaikuttaa oikealta tulokselta (vaihtoehto **d**). Näin laskien ei tule tehneeksi sitä ideaalikaasun tilanyhtälöllä helposti tapahtuvaa virhettä, että väittää kuutiometrejä litroiksi (vaihtoehto **b**).

17. Sokerin lisääminen ruokiin on siinä määrin paholaisen keksintö, että glukoosin kehossa palamisen kertoimet muistaa luvusta 666: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Yhteyttämisessä mennään toiseen suuntaan mutta silti veden ja hiilidioksidin ainemäärät ovat yhtä suuret. Vesi ja hiilidioksidi ovat kemian laskuissa yleisimmät yhdisteet, joten niiden moolimassoja ei varmaan tarvitse erikseen laskea. Saadaan: $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CO}_2) = 20,0\text{ g} / 44,01\text{ g/mol} \approx 0,4544\text{ mol}$ ja $m(\text{H}_2\text{O}) = 0,4544\text{ mol} \cdot 18,016\text{ g/mol} \approx 8,19\text{ g}$ (vaihtoehto **d**).

18. Kun kaasu muuttuu nesteeksi, molekyyileillä on vähemmän mahdollisia paikkoja eli entropia pienenee (vaihtoehto **b**). Jos tämä on päivänselvä asia, pitäisi ehkä malttaa olla tuhlaamatta aikaa muiden vaihtoehtojen vääräksi osoittamiseen. (Höyrystyminen on endoterminen muutos, jäätyminen on eksoterminen muutos, ja sulamisessa entropia kasvaa.)

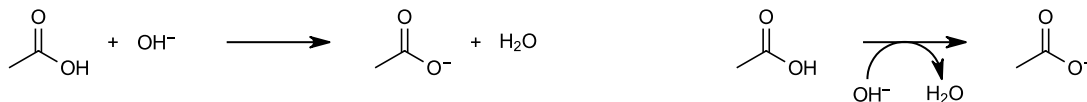
19. Kun oksoniumionikonsentraatio pienenee kertoimella 10, liuoksen pH kasvaa yhdellä yksiköllä. Sadasosaan laimentaminen tarkoittaa siis pH:n suurenemista 2:lla (vaihtoehto **d**). Jos tämä yleistieto ei ole hallussa, voi pH:n 4 kääntää konsentraatioksi 10^{-4} mol/l ja laimennoksen konsentraation 10^{-6} mol/l voi muuttaa pH:ksi 6.

20. Saatuaan rouhean ASCII-nuolen (->) varastaman huomionsa takaisin Valkemisti laskeskelijä seuraavasti:
 $n(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,5 \cdot n(\text{HCl}) = 0,5 \cdot 0,30\text{ g} / (35,45 + 1,008)\text{ g/mol} \approx 0,004114\text{ mol}$,
 $m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,004114\text{ mol} \cdot (24,31 + 2 \cdot 16,00 + 2 \cdot 1,008)\text{ g/mol} \approx 0,24\text{ g}$ (vaihtoehto **a**).
Tavallisella nelilaskimella tämä kaikki lasketaan yhteen pötköön näin: $\text{MC } 35,45 + 1,008 \div = \times \cdot 5 \times \cdot 3$
 $\text{M} + 16 + 1,008 \times 2 + 24,31 \times \text{MR} =$.

21. Vaihtoehdoista H_2CO eli formaldehydi on kutakuinkin neutraali yhdiste ja loput ovat heikkoja happoja. Siten suurin eli emäksisin pH-arvo on H_2CO :n liuoksella (vaihtoehto **c**). (Valkemistihan kulutti pitkän tovin sen muistelemiseen, että HF on vahvempi happo kuin HCOOH , mikä olisikin ollut tarpeen, jos olisi kysytty suurinta happamuutta.)

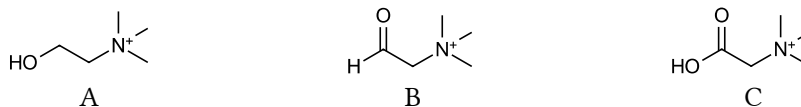
Tehtävä 9

Tässä tehtävässä pitää hallita biokemiallinen reaktionuolten käyttö. Lukiokemiassa on tapana merkitä tuotteet plusmerkillä erotettuina. Vaihtoehtoisesti sivutuote voidaan ilmoittaa nuolen alla miinusmerkillä varustettuna. Biokemian sykleissä keskitytään päätuotteisiin, mutta yleensä myös toisen lähtöaineen muutos näytetään päänuolta koskettavalla kaarevalla nuolella. Alla on kuvattu etikkahapon ja hydroksidi-ionin välinen reaktio sekä kemiallisella että biokemiallisella tavalla



Tehtävän reaktiossa I vesi lohkaisee asetyylikoliinista etikkahappoa. Kyseessä on esterin hydrolyysi, joten toisen tuotteen on oltava alkoholi (A). Reaktiossa IV taas toinen lähtöaine ottaa vastaan CH_3^+ -ionin. Tuote dimetyylylglysiiniin ja alkuperäisen lähtöaineen asetyylikoliinin rakenteita vertaamalla huomaa, että ioni poistuu typestä. Siten C on karboksyylihappo. Aine B vaatikin sitten pidemmän pohdinnan, sillä Valkemistin biokemian opinnot ovat vaillinaiset.

Tehtävä lähtee ratkeamaan, kun hoksaa, että reaktiossa II poistuvat H^+ ja H^- ovat yhdessä H_2 . Reaktiossa poistuu vetyä, joten A hapettuu. Alkoholi hapettuu aldehydiksi ja tämä hapettuu edelleen reaktiossa III karboksyylihapoksi. Jälkimmäisessä reaktiossa lähtöaine H_2O muuttuu H_2 :ksi, eli reaktiossa sitoutuu happea ja kyseessä on hapettuminen. Reaktiosarjan pohjimmainen yksinkertaisuus on siis naamioitu tehtävässä perusteellisesti.



Tehtävä 10

Tehtävä on fysikaalista kemiaa, ja lukiotasolla se on lähempänä fysiikkaa kuin kemiaa. Tehtävässä annettu nopeuslaki on kemiassa tapana ilmaista muodossa $[A] = [A]_0 e^{-kt}$. Kysytty nopeusvakio ratkaistaan seuraavasti:

$$c(t_2) = c(t_1) e^{-k(t_2-t_1)} \Leftrightarrow \frac{c(t_2)}{c(t_1)} = e^{-k(t_2-t_1)} \Leftrightarrow \ln \frac{c(t_2)}{c(t_1)} = -k(t_2-t_1) \Leftrightarrow k = \frac{1}{t_1-t_2} \ln \frac{c(t_2)}{c(t_1)}$$
$$k = \frac{1}{0-4 \text{ h}} \ln \frac{0,062 \text{ mmol/l}}{0,10 \text{ mmol/l}} = -\frac{1}{4 \text{ h}} \ln 0,62 \approx -\frac{1}{4 \text{ h}} (-0,478) = 0,1195 \text{ h}^{-1} \approx 0,12 \text{ h}^{-1}$$

Nopeusvakio olisi tyylikkäämpää ilmoittaa sekuntien avulla, mutta näin tulee mukavampi luku. Lisäksi nyt ei joudu muuttamaan sekunneista takaisin tunteihin ilmoittaessa puoliintumisaikaa, joka on tässä tapauksessa luontevinta antaa tunteina.

Puoliintumisaajan lauseke löytyy kaavaliitteestäkin, mutta se lienee parasta johtaa siltä varalta, että johtamista edellytetään. Jos aloitetaan hetkellä $t_1 = 0$, puoliintumisaajan $t_{1/2}$ kohdalla konsentraatio on puolet alkuperäisestä:

$$\frac{1}{2} \cdot c(t_1) = c(t_1) e^{-k(t_{1/2}-0)} \Leftrightarrow \frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}} \Leftrightarrow \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = -\frac{\ln 0,5}{k} \approx -\frac{-0,693}{0,1195 \text{ h}^{-1}} \approx 5,8 \text{ h}$$

Tehtävä 11

a) Aaltoluvun määritelmä ei yleensä tule esiin lukiokemiassa. Jos aaltoluku ei ole fysiikasta tuttu, yksikön avulla voi periaatteessa päätellä, että aallonpituus on aaltoluvun käänteisarvo:

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{1740 \text{ cm}^{-1}} = \frac{1}{1740 \cdot (0,01 \text{ m})^{-1}} = \frac{1}{1740} \cdot 0,01 \text{ m} \approx 0,0005747 \cdot 0,01 \text{ m} \approx 5,75 \mu\text{m}$$

b) Yhden fotonin energia on

$$E = hc \tilde{\nu} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 174000 \text{ m}^{-1} \approx 34,56 \cdot 10^{-34+8+5} \text{ J} = 34,56 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Moolia kohti se tekee $34,56 \cdot 10^{-21} \text{ J} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \approx 208 \cdot 10^2 \text{ J mol}^{-1} = 20,8 \text{ kJ/mol}$.

Kaavaliitteessä on tässä kohdassa käytetyissä luonnonvakioissa laskutarkkuuden ja perusnelilaskimen käsittelykyvyn kannalta tarpeeton litania numeroita. Niiden kaikkien toistaminen vastauspaperissa ei kerro ainakaan luonnontieteellisestä osaamisesta, mutta ehkä tarkoituksena onkin testata lääkäritä vaadittavaa kuuliaisuutta.

c) Massaspektrin suurin merkittävien piikkien massa-varaussuhde on 74. Se tarkoittaa, että yhdisteen moolimassa on todennäköisesti 74 g/mol. Lasketaan suhdekaava ottamalla yhdistettä 1 mol eli 74 g. Tällöin

$$m(\text{C}) = 0,486 \cdot 74 \text{ g} / 12,01 \text{ g/mol} \approx 2,995 \text{ mol}$$

$$m(\text{H}) = 0,082 \cdot 74 \text{ g} / 1,008 \text{ g/mol} \approx 6,020 \text{ mol}$$

$$m(\text{O}) = 0,432 \cdot 74 \text{ g} / 16,00 \text{ g/mol} = 1,998 \text{ mol.}$$

Suhdekaavaksi saadaan $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, sillä suhdeluvut ovat pienimmät mahdolliset kokonaisluvut. Suhdekaava on myös molekyylikaava, sillä alkuaineiden ainemäärät laskettiin yhtä yhdistemoolia kohti.

Yhdisteessä on karbonyyliryhmä, koska se absorboi voimakkaasti noin 1700 cm^{-1} :n kohdalla. Yhdisteessä ei ole OH-ryhmää, koska sillä ei ole absorptiovyötä yli 3000 cm^{-1} :n aaltoluvuilla. Karbonyyliryhmä ei voi olla päätyhiilessä, koska tällöin tähän hiileen liittyisi yksittäinen vetyatomi. Yhdisteessä on kuitenkin NMR-spektrin mukaan vain kahdenlaisia vetyatomeita, joita kumpiakkin on molekyylikaavan perusteella oltava kolme.

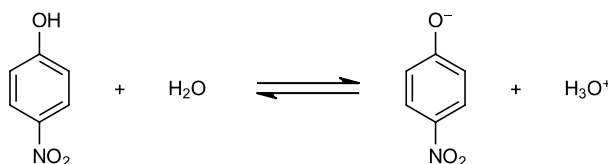
Karbonyyliryhmän on siten oltava keskimmaisessä hiilessä. Koska toinen happiatomi ei voi sijaita OH-ryhmässä, rakenne on esteri. Yhdiste on kuvan metyyliasetatti eli etaanihapon metyyliesteri.



(Se, joka on jonkin verran perehtynyt NMR-spektroskopiaan, huomaa että spektrissä on kaksi singlettä eli haarautumatonta piikkiä. Vedyt ovat siis sellaisessa hiilessä, jonka viereisessä hiilessä ei ole vetyjä. Koska piikit ovat yhtä suuret, vetyjä on yhtä paljon eli 3 + 3. Siten yhdisteessä on kaksi metyyliiryhmää ja oikea esteri löytyy vaivattomasti. Vaikeampaa on jälkikäteen sanallistaa, miten päättelyn teki.)

Tehtävä 12

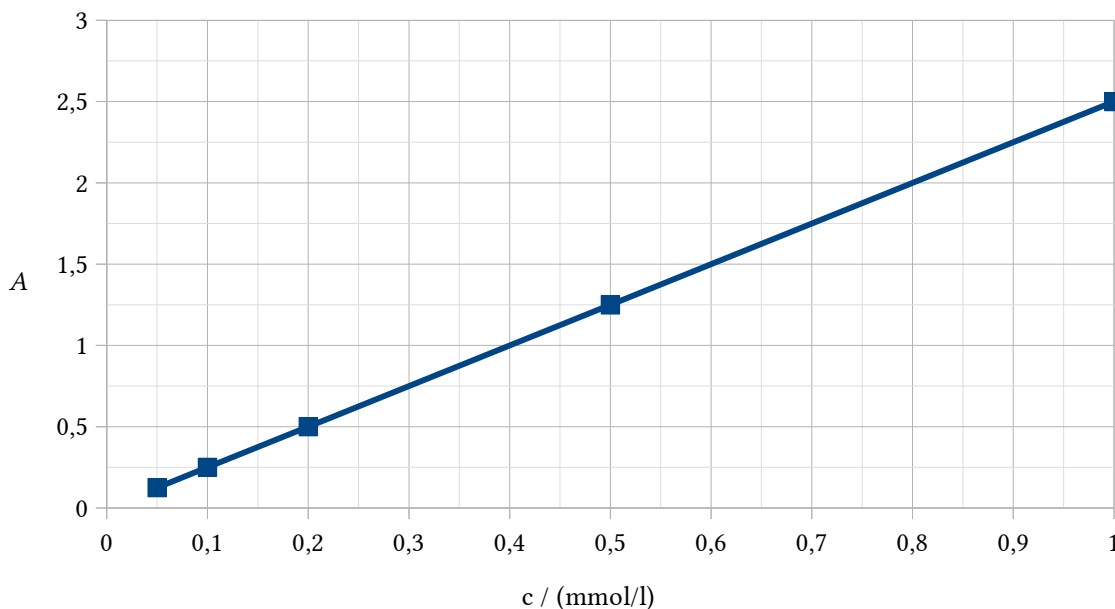
a) Fenolaatti on fenolin suola niin kuin esimerkiksi oksalaatti on oksaalihapon suola. Myös pH:n vaikutuksesta voi päätellä, että kyseessä on vastinemäs. Kysytty reaktio on:



Siitä, että mallivastauksen nitror ryhmään on piirretty muodolliset varaukset, ei kannata hermostua. Molemmat esitysmuodot ovat luvallisia. Yleensä nitror ryhmän rakennetta ei ole tapana näyttää, joten voihan olla, että vastauksen laatija ei vain ole tiennyt, miten piirto-ohjelmalla saa liitettyä bentseenirenkaaseen NO_2 :n.

b) Absorptiomaksimi on aallonpituudella 400 nm. Se on paras valinta, sillä tällöin yhdisteen tuottama signaali on voimakkaimmillaan ja laimean näytteen tutkiminen tuloksellisinta (kunhan näytteessä ei ole muita samalla aallonpituudella voimakkaasti absorboivia aineita).

c) Kuvaajasta nähdään, että absorbanssia 1,75 vastaa konsentraatio 0,70 mmol/l. (Näppäri tarkistus saadaan laskemalla yhteen taulukon absorbansseja 1,25 ja 0,5 vastaavat konsentraatiot 0,50 ja 0,20 mmol/l.) Alkuperäinen konsentraatio ennen laimennusta oli $(10,00 \text{ ml} / 2,00 \text{ ml}) \cdot 0,70 \text{ mmol/l} = 3,5 \text{ mmol/l}$.



Tehtävä 13

- a) Glukoosiyksiköiden lukumäärä glykogeenimolekyyleissä saadaan moolimassojen suhteesta:
 $4\,600\,000\text{ g/mol} / 162\text{ g/mol} \approx 28\,000$.

Glukoosin kuvitteellinen konsentraatio saadaan laskemalla, mikä ainemäärä maksasolussa on glukoosiyksiköitä, ja jakamalla tulos tilavuudella (glukoosiyksiköiden yhteenlaskettu massa on sama kuin glykogeenin massa):
 $(2,20 \cdot 10^{-10}\text{ g} / 162\text{ g/mol}) / (3,4 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-3}\text{ l}) \approx 0,003994 \cdot 10^{-10 - (-9) - (-3)}\text{ mol/l} \approx 0,40\text{ mol/l}$.

Koska $0,40\text{ mol/l} \gg 0,005\text{ mol/l}$, vettä virtaisi osmoosin seurauksena solun ulkopuolelta soluun niin, että solu turpoaisi ja mahdollisesti halkeaisi.

- b) Kahdesti metyloituneet glukoosimolekyylit ovat muodostuneet haarautumiskohdissa, sillä muilla glukoosiyksiköillä myös 6-aseman OH-ryhmä voi metyloitua. Metyloitavaa glukoosia oli yhteensä $81,0\text{ mg} / 162\text{ g/mol} = 0,500\text{ mmol} = 500\text{ }\mu\text{mol}$. Haarautumiskohdissa glukoosista oli siten $(62,5\text{ }\mu\text{mol} / 500\text{ }\mu\text{mol}) \cdot 100\% \approx 12,5\%$.

Tehtävä on kemian osuuden hankalin, eikä sen tarvitse ratketa näin siististi. Valkemistillakin kului tekemiseen 15 minuuttia ja jälkimmäinen kohta sujui ensimmäisellä yrityksellä mutkikkaammin kuin olisi ollut tarpeen:

$$n(\text{glykogeeni}) = 81,0 \cdot 10^{-3}\text{ g} / 4\,600\,000\text{ g/mol} \approx 17,61 \cdot 10^{-9}\text{ mol},$$

$$n(\text{haarautumiskohdat}) / n(\text{glukoosi}) = 62,5 \cdot 10^{-6}\text{ mol} / (17,61 \cdot 10^{-9}\text{ mol} \cdot 28\,395) \approx 0,125 = 12,5\%.$$