



Κατατακτήριες Οδοντιατρικής 2020

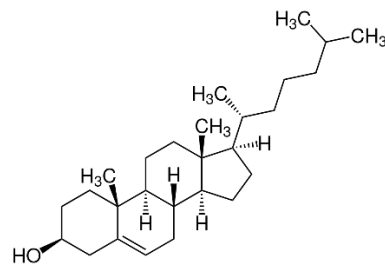
Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο

Ιατρική χημεία, Μάιος 2021

Θέμα 1^ο : Δομή και ρόλος της χοληστερόλης. Ποια βιομόρια παράγονται από αυτήν;

Οι στερόλες είναι δομικά λιπίδια που βρίσκονται στις μεμβράνες των ευκαρυωτών. Η χαρακτηριστική τους δομή είναι ο στεροειδής πυρήνας που αποτελείται από τέσσερις συντηγμένους δακτύλιους. Από αυτούς οι τρεις δακτύλιοι είναι εξαμελείς και ο ένας πενταμελής. αστεροειδής πυρήνας είναι σχεδόν επίπεδος και συμπαγής και η σύντηξη των δακτυλίων δεν επιτρέπει την περιστροφή γύρω από τους δεσμούς C-C.

Η χοληστερόλη, η κυριότερη στερόλη των ζωικών ιστών, έχει την παρακάτω χημική δομή:



Η χοληστερόλη είναι συστατικό της μεμβράνης των ευκαρυωτικών κυττάρων. Παρεισφρέει ανάμεσα στις ακυλικές αλυσίδες των φωσφολιπιδίων και περιορίζει την κινητικότητά τους, ρυθμίζοντας έτσι τη ρευστότητα της μεμβράνης. Σε περιοχές της μεμβράνης που η ρευστότητα πρέπει να είναι χαμηλότερη η περιεκτικότητα σε χοληστερόλη είναι υψηλότερη.

Εκτός από συστατικό της μεμβράνης η χοληστερόλη είναι πρόδρομη ένωση για πολλές βιοσυνθέσεις. Οι στεροειδείς ορμόνες που παράγονται από τη χοληστερόλη είναι ρυθμιστές της έκφρασης των γονιδίων. Συγκεκριμένα, οι φυλετικές ορμόνες τεστοστερόνη και οιστρογόνα καθορίζουν τα πρωτογενή και δευτερογενή χαρακτηριστικά του φύλου, η κορτιζόλη είναι η ορμόνη που συμμετέχει στη ρύθμιση πολλαπλών βιολογικών λειτουργιών, όπως ο μεταβολισμός και η ανοσολογική απόκριση, ενώ η αλδοστερόνη ρυθμίζει το ισοζύγιο νερού και αλάτων .

Η χοληστερόλη αποτελεί επίσης την πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση των χολικών αλάτων, που λειτουργούν ως απορρυπαντικά του εντέρου, γαλακτοματοποιώντας τα λίπη των τροφών και κάνοντας τα πιο προσβάσιμα στις λιπάσες.

Η βιταμίνη D (χοληκαλσιφερόλη) σχηματίζεται φυσιολογικά στο δέρμα από την 7-δεϋδροχοληστερόλη υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η βιταμίνη D ρυθμίζει την πρόσληψη ασβεστίου στους νεφρούς και τα οστά και έχει ποικίλες βιολογικές δράσεις.

Θέμα 2^ο: Ποια η σχέση μεταξύ ΔG και εντροπίας; Πότε μια αντίδραση είναι αυθόρμητη σε όλες τις θερμοκρασίες; Από ποιους παράγοντες εξαρτάται η πρότυπη γραμμομοριακή εντροπία; Ποιες καταστάσεις χαρακτηρίζονται ως πρότυπες;

Θέμα Γ

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G) ορίζεται με όρους τριών ποσοτικών μεγεθών: της ενθαλπίας (H), της εντροπίας (S) και της απόλυτης θερμοκρασίας (T) σε βαθμούς Kelvin.

Η ελεύθερη ενέργεια G του συστήματος είναι ουσιαστικά η ενέργεια, η οποία είναι διαθέσιμη ώστε το σύστημα να αποδώσει ωφέλιμο έργο. Όπως όλες οι ενέργειες αυτό που μελετάμε είναι τη μεταβολή της. Ως μεταβολή της G:

$$\Delta G = G_{\text{τελικής κατάστασης}} - G_{\text{αρχικής κατάστασης}}$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας καθορίζεται από τη μεταβολή της ενθαλπίας και το γινόμενο της απόλυτης θερμοκρασίας και τη μεταβολή της εντροπίας: **$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**

Η ενθαλπία (H) ενός συστήματος ορίζεται ως το άθροισμα της εσωτερικής του ενέργειας και του γινομένου της πίεσης και του όγκου. Σε ένα βιολογικό σύστημα (όπως είναι το κύτταρο) στο οποίο δεν υπάρχουν μεταβολές στον όγκο η ΔH αντιπροσωπεύει ουσιαστικά το είδος και τον αριθμό των χημικών δεσμών, τόσο των ομοιοπολικών όσο και των μη ομοιοπολικών που διασπώνται και σχηματίζονται κατά τη χημική μεταβολή.

Η εντροπία (S) είναι μία θερμοδυναμική συνάρτηση που αυξάνεται με τον αριθμό των ενεργειακά ισοδύναμων τρόπων με τους οποίους διευθετούνται τα συστατικά ενός συστήματος προκειμένου να επιτευχθεί μία συγκεκριμένη κατάσταση η εντροπία είναι μία καταστατική ιδιότητα η τιμή της εξαρτάται μόνο από την κατάσταση του συστήματος και όχι από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε σε εκείνη την κατάσταση.

$S = k_B \ln W$, όπου η k_B είναι η σταθερά Boltzmann και W είναι οι ενεργειακά ισοδύναμες διευθετήσεις.

Η εντροπία (S) είναι το μέτρο της αταξίας του συστήματος. Στις χημικές αντιδράσεις η πρότυπη εντροπία οποιασδήποτε ουσίας αποτελεί ένα μέτρο της ενέργειας που διασπείρεται σε ένα mole της ουσίας (στους 25°C) και αυτή με τη σειρά της εξαρτάται από τον αριθμό των ενεργειακών τοποθετήσεων εντός της ουσίας. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον αριθμό των ενεργειακών τοποθετήσεων και κατά συνέπεια την πρότυπη εντροπία περιλαμβάνουν τη φάση της ουσίας, τη γραμμομοριακή της μάζα, τη συγκεκριμένη αλλοτροπική μορφή, τη μοριακή πολυπλοκότητα

και την έκταση της διάστασης. Συνεπώς, η εντροπία με μονάδες $J/K \cdot \text{mole}$ είναι μια εκτατική ιδιότητα.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η πρότυπη γραμμομοριακή εντροπία (S°) υπάρχει το απόλυτο μηδέν που καθορίζεται από τον 3^ο Νόμο της Θερμοδυναμικής: Η εντροπία ενός τέλειου κρυστάλλου στο απόλυτο μηδέν (0 K) είναι μηδέν. Συνεπώς, όλες οι τιμές της εντροπίας μπορούν να υπολογιστούν ως προς το απόλυτο μηδέν.

Οι πρότυπες καταστάσεις:

- Για ένα αέριο, να είναι καθαρό σε πίεση 1atm
- Για υγρό ή στερεό, να είναι η καθαρή ουσία στην πιο καθαρή μορφή της σε πίεση 1 atm και στη θερμοκρασία 25°C
- Για μια διαλυμένη ουσία να έχει συγκέντρωση 1M

Η μεταβολή της S καθορίζει την κατεύθυνση των χημικών και φυσικών μεταβολών. Ένα χημικό σύστημα προχωρά προς την κατεύθυνση που αυξάνει την S του σύμπαντος, δηλαδή προχωρά προς την κατεύθυνση η οποία έχει το μεγαλύτερο αριθμό ενεργειακά ισοδύναμων τρόπων διευθέτησης των συστατικών του. Ο 2^{ος} της θερμοδυναμικής δηλώνει ότι για κάθε αυθόρμητη διεργασία η S του σύμπαντος αυξάνεται. Κριτήριο του αυθορμητισμού μιας αντίδρασης είναι η εντροπία του σύμπαντος και οι διεργασίες που την αυξάνουν πραγματοποιούνται αυθόρμητα ενώ οι διεργασίες που την ελαττώνουν δεν πραγματοποιούνται αυθόρμητα.

$$\Delta S_{\text{αντίδρασης}} = S_{\text{προϊόντων}} - S_{\text{αντιδρώντων}}$$

Η θερμοδυναμική μελετά τον αυθορμητισμό μιας χημικής διεργασίας. Προκειμένου μία χημική αντίδραση να είναι αυθόρμητη θα πρέπει η $\Delta G < 0$, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια των προϊόντων να είναι χαμηλότερη από την ενεργειακή στάθμη των αντιδρώντων. Η ΔG γι' αυτό το λόγο καλείται και χημικό δυναμικό.

Καθώς, η ΔG εξαρτάται από τη μεταβολή της εντροπίας και τη μεταβολή της ενθαλπίας, αλλά και τη θερμοκρασία ουσιαστικά οι μεταβολές αυτών των ενεργειών και η θερμοκρασία καθορίζουν το πρόσημο της ελεύθερης ενέργειας.

Από τον τύπο $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ απορρέει ότι η ΔG είναι πάντοτε αρνητική, ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας όταν η $\Delta H < 0$ και η $\Delta S < 0$, άρα μόνο τότε η αντίδραση είναι σε όλες τις θερμοκρασίες αυθόρμητη.

Θέμα 3^ο: Ογκομέτρηση 40 mL CH₃COOH 0,2 M με 0,2 M NaOH. Πόσα mL NaOH απαιτούνται για να επιτευχθεί η μέγιστη ρυθμιστική ικανότητα;

Ρυθμιστικό ονομάζεται το διάλυμα ενός ασθενούς οξέος και τους άλατός του, το οποίο μπορεί και αντιστέκεται στην αλλαγή του pH κατά την προσθήκη μικρής ή μέτριας ποσότητας ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης.

Κάθε ρυθμιστικό διάλυμα έχει ένα ρυθμιστικό εύρος το οποίο κυμαίνεται σε τιμές pH μία μονάδα εκατέρωθεν της pKa. Η ρυθμιστική ικανότητά του εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του ασθενούς οξέος και της συζυγούς του βάσης, αλλά και από την αναλογία των συγκεντρώσεων. Ο λόγος [συζυγούς βάσης]/[οξύ] πρέπει να κυμαίνεται ανάμεσα στο 0,1 και στο 10. Η βέλτιστη αναλογία είναι [βάσης]=[οξέος].

Συνεπώς, για το ρυθμιστικό διάλυμα του οξικού οξέος/οξικού

θα πρέπει $[CH_3COOH]=[CH_3COO^-]$

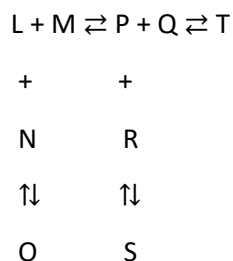
Για να συμβεί αυτό θα πρέπει να εξουδετερωθεί η μισή ποσότητα του οξέος.

$$C_{\text{οξέος}} = n_{\text{οξέος}} / V_{\text{δ/τος}} \rightarrow n_{\text{οξέος}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Άρα εφόσον το οξύ είναι μονοπρωτικό τα moles του NaOH που θα εξουδετερώσουν τη μισή ποσότητα του οξέος θα είναι ίσα με τα μισά moles του οξέος ($n_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$).

$$C_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} / V_{\text{NaOH}} \rightarrow V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mL}$$

Θέμα 4ο: Δίνονται οι αντιδράσεις σε ισορροπία



Η συγκέντρωση του T θα αυξηθεί με την αύξηση όλων των παρακάτω εκτός από:

A: O

B: N

Γ: M

Δ: S

E: Q

Επιλέξτε χωρίς αιτιολόγηση

Η σωστή επιλογή: **B**