

4 Nevazebné interakce. Adsorbenty. Tenzidy

Vodíkové vazby

1. Uvažujte interakci $D-H \cdots | A$ mezi slabě kyselým donorem vodíku (D-H) a akceptorem vodíku, který má k dispozici volný elektronový pár ($| A$). Jakou obecnou vlastnost musí mít atomy D a A, aby se jednalo o vodíkovou vazbu? Které prvky přicházejí v úvahu a) in vitro b) in vivo ?
2. Vyberte sloučeniny, ve kterých se budou vyskytovat vodíkové vazby: dimethylether, sulfan, ethanol, chloroform, kys. sírová, oktan, kys. chlorovodíková, amoniak, ethyl-acetát, ethanthiol, acetaldehyd, fluorovodík, síran sodný, methylamin, kys. mravenčí.
3. Znázorněte vodíkové vazby a) ve vodě b) v methanolu c) ve vodném methanolu.
4. Uveďte příklady sloučenin, které tvoří vodíkové vazby a) intermolekulární b) intramolekulární.
5. *o*-Nitrofenol má teplotu tání 45 °C, jeho izomer *p*-nitrofenol má t.t. podstatně vyšší (115 °C). Vysvětlete tento rozdíl.
6. (●) Které aminokyseliny mohou svými postranními řetězci vytvářet vodíkové vazby v terciární struktuře bílkovin?
7. (●) Které složky DNA vytvářejí vodíkové vazby?

Tři typy van der Waalsových interakcí (elektrostatické, dipól-dipólové, disperzní)

8. (●) Které aminokyseliny se podílejí na tvorbě elektrostatických interakcí v molekulách bílkovin?
9. Uveďte příklady (an)organických molekul s permanentním dipólovým momentem.
10. Proč je voda polární sloučenina?
11. Uveďte příklady polárních a nepolárních rozpouštědel.
12. Seřadte uvedené sloučeniny podle vzrůstající polarity:
voda, benzen, ethanol, chloroform [viz Lékařská chemie II, kapitola 4].
13. Vysvětlete podstatu disperzních sil. Proč jsou tyto síly přitažlivé?
14. Teploty varu alkanů mají následující hodnoty: methan (-161 °C), ethan (-88 °C), propan (-44 °C), butan (0 °C), pentan (36 °C), hexan (68 °C). Vysvětlete závislost t.v. na délce řetězce.
15. (*) Pentan tvoří tři izomery s rozdílnými teplotami varu: n-pentan (36 °C), isopentan (28 °C), neopentan (9 °C). Nakreslete jejich vzorce. Pokuste se vysvětlit vliv rozvětvení uhlíkatého řetězce na míru intermolekulárních interakcí.
16. Tuky obsahující převážně nasycené mastné kyseliny jsou tuhé, zatímco tuky s nenasyčenými mastnými kyselinami jsou kapalné. Vysvětlete tuto skutečnost na základě teorie disperzních sil.
17. (*) Představte si smažení bramborových hranolků na fritovacím oleji. Mezi molekulami oleje existují disperzní síly, mezi molekulami vody v čerstvých bramborech jsou vodíkové vazby. Které mezimolekulární interakce při smažení zaniknou?

Similia Similibus Solvuntur

20. Přeložte a vysvětlete výše uvedené latinské rčení.
21. Uveďte příklady sloučenin, které jsou výrazně
 - a) polární
 - b) nepolární
 - c) polárně-nepolární.
22. Naftalen se špatně rozpouští ve vodě. V jakém rozpouštědle by se dobře rozpouštěl?
23. Tuky se nerozpouští ve vodě, ale v lipofilních rozpouštědlech. Uveďte příklady takových rozpouštědel (názvy a vzorce).
24. Lze nějakým způsobem dosáhnout toho, aby se malé množství rostlinného oleje dokonale smísilo s vodou?
25. Přísné beztukové diety mohou vést ke karenci některých esenciálních složek potravy. Vysvětlete, o které látky se jedná.
26. Vyberte látky dobře rozpustné ve vodě:
glycerol, parafin, celulóza, ethyl-acetát, natrium-acetát, jod, kalii iodidum, benzen, ethanol, fenol, aceton, lanolin, acidum stearicum, natrium-stearát, laktosa, močovina, močová kyselina.

Hydrofobní interakce

30. Vysvětlete společné a rozdílné rysy disperzních sil a hydrofobních interakcí.
31. (●) Které aminokyseliny se mohou účastnit hydrofobních interakcí v molekulách bílkovin?
32. (●) Nakreslete schéma fosfolipidové dvojvrstvy v buněčných membránách a popište nevazebné interakce, které v tomto systému koexistují.
33. (●) Vyberte správné odpovědi. Hydrofobní interakce stabilizují v bílkovinách:
 - a) primární strukturu
 - b) sekundární strukturu
 - c) terciární strukturu
 - d) kvartérní strukturu.

Adsorbenty

Adsorpce na fázovém rozhraní pevný adsorbent / kapalina

1. Vysvětlete pojem fáze a fázové rozhraní.
2. Jaké vlastnosti musí mít látka, aby mohla být označena jako adsorbent?
3. Doplňte následující tvrzení:
Polární adsorbenty adsorbují přednostně látky z prostředí.
Typické polární adsorbenty jsou
Nepolární adsorbenty adsorbují přednostně látky z prostředí.
Typické nepolárních adsorbenty jsou
4. Jaký typ adsorbentu je užíván v metodě RP-HPLC?
5. (●) Uveďte všechny adsorbenty, se kterými budete pracovat v praktickém cvičení.
Vysvětlete, k jakým účelům se užívají v biochemických laboratořích.

Dva typy střevních adsorbentů

6. Při jakých stavech je vhodné aplikovat střevní adsorbenty?
7. Které látky se nejčastěji užívají jako střevní adsorbenty?
8. Doplňte v tabulce chybějící údaje:

Nechráněný název ^a	carbo activatus	diosmectitum
Běžná synonyma
Chemický název	zásaditý křemičitan hořečnato-hlinitý
Vzorec	$MgAlSi_4O_{10}(OH) \cdot n H_2O$
Výroba	těžba přírodního jílu
Krystalová struktura	nepravidelná modifikace grafitu	vrstvy tetraedrů SiO_4
Vzhled adsorbentu
Barví stolici
Typ adsorbentu	převážně polární ^b
Chráněný název ^a	Norit (NL), Carbosorb (SK)	Smecta (F)

^a Viz str. 34 a 36.

^b V důsledku vrstevnaté struktury má schopnost vázat i nepolární látky.

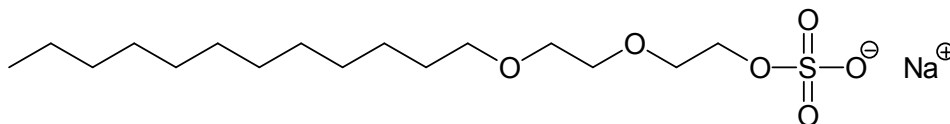
Tenzidy

1. Vysvětlete pojem tenzid. Nakreslete schematický piktogram molekuly tenzidu.
2. Podle jakého hlediska se dělí tenzidy do čtyř skupin?
3. (*) Vysvětlete rozdíl mezi tenzidem a detergentem.

Aniontové tenzidy

4. Nakreslete strukturální vzorec sodného mýdla. Kolik C atomů bývá zpravidla v molekule?
5. Podstatou běžných toaletních mýdel je stearát sodný, zatímco v mýdle na holení je hlavní složkou stearát draselný. Pokuste se vysvětlit proč.
6. V jaké oblasti pH je nejúčinnější sodné mýdlo a proč?
7. Vysvětlete, proč mají běžná mýdla omezenou účinnost v tvrdé vodě.

8. Nakreslete vzorce syntetických tenzidů: natrium-lauryl-sulfát, natrium-dodekansulfonát [lauryl = dodecyl]. Vysvětlete rozdíl ve struktuře.
9. (*) Tekutá mýdla a šampony mají jako hlavní složku sodium laureth sulfate, který patří mezi alkylpolyglykolsulfáty (viz vzorec). Jaký alkyl je obsažen v molekule? Jakým způsobem je navázán na kyselinu sírovou?



Kationtové tenzidy

10. Kationtové tenzidy mají kromě solubilizačního efektu ještě další významné, v praxi využívané účinky. Vysvětlete, které to jsou.
11. Který typ organických sloučenin je nejčastěji zastoupen mezi kationtovými tenzidy? Uveďte obecný vzorec.
12. Nakreslete strukturní vzorec: [cetyl = hexadecyl]
- a) benzyldodecyldimethylamonium-bromid b) cetyltrimethylamonium-chlorid
c) cetylpyridinium-chlorid d) dimethyldioktadecylamonium-chlorid

Amfoterní tenzidy

13. Vysvětlete, proč se některé tenzidy nazývají amfoterní.
14. (●) Které přirozené látky mají vlastnosti amfoterních tenzidů?

Tenzidy ve výrobcích denní potřeby

15. V následujících produktech identifikujte všechny tenzidy a určete jejich typ. Srovnajte složení uvedených výrobků s těmi, které sami používáte.

Toaletní mýdlo mandlové

Aqua, Sodium Tallowate, Sodium Lardate, Sodium Cocoate, Perfume, Glycerine, Almond Extract, Sodium Chloride, Titanium Dioxide, EDTA, CI 15510

16. Z jakých tuků se vyrábí toaletní mýdla?
17. (*) Pokuste se odhadnout, jakou funkci má v mýdle a) EDTA b) TiO₂ c) CI 15510.

Šampon na vlasy březový - pH neutrální

Aqua, Sodium Laureth Sulfate, Cocamidopropyl Betaine, Sodium Chloride, Benzylalcohol, Betula pendula extract, Perfume, 2-Bromo-2-Nitropropane-1,3-Diol, CI 42051, CI 47005

18. Jaké typy tenzidů jsou v šamponech? Proč je šampon pH neutrální?

Kondicioner na vlasy s panthenolem

Aqua, Cetyl Alcohol, Cetyltrimethylammonium Chloride, Panthenol, Cetyl Lactate, Hydroxyethyl Cellulose, Alanine, Hydrolyzed Silk, Propylparaben, Perfume, CI 77891

19. Rozhodněte, zda lze kombinovat kationtové tenzidy s tenzidy:
a) aniontovými b) amfoterními c) neionogenními.

Zubní pasta pro celou rodinu

Aqua, Sorbitol, Calcium Carbonate, Sodium Lauryl Sulfate, Flavour, Cellulose Gum, Sodium Monofluorophosphate, Titanium Dioxide, Chloroacetamide, Saccharin, Sodium Benzoate

20. Co je to pasta?
21. Jakou funkci má v zubní pastě: a) CaCO_3 b) sacharin c) $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ d) (*) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$?

Ústní voda s mentholem

Aqua, Alcohol, Sorbitol, Chamomilla Extract, Salvia Extract, Flavour, Sodium Fluoride, Saccharin, Cetylpyridinium Chloride, Menthol, CI 16255

22. Jaký typ tenzidu se přidává do ustních vod? Jakou má funkci?

Regenerační krém na ruce s vitaminy

Aqua, White Paraffin, Liquid Paraffin, Lanolin, Cholesterol, Tocopherol, Retinol Acetate

23. O jaký typ disperzní soustavy se jedná? Jaké chemické složení má převažující fáze? Jakou funkci mají tenzidy?

Tenzidy v roztoku

27. Nakreslete schéma adsorpce aniontového tenzidu na hladině vody.
28. Nakreslete schéma micely aniontového tenzidu ve vodném roztoku.
29. (*) Nakreslete schéma mýdlové bubliny.
30. Vysvětlete princip praní a solubilizačního efektu.
31. (*) Rozhodněte, zda platí Murphyho zákon zachování špíny:

„Aby bylo možno něco vyčistit, musí se něco jiného ušpinit“

Přirozené tenzidy v lidském organismu

32. Při trávení tuků v tenkém střevě vznikají složité útvary tzv. směsné micely. Na jejich výstavbě se podílejí přirozené tenzidy a) aniontové b) amfoterní c) neionogenní. Uveďte příklady takových sloučenin.
33. (*) Triacylglyceroly jsou nerozpustné ve vodě. Přesto jsou obsaženy v krevní plazmě a to i na lačno. Pokuste se vysvětlit tento paradox.

34. Která sloučenina je hlavní složkou plicního surfaktantu?

Jaký je jeho význam?

Přeložte do češtiny slovo „surfaktant“.

Tenzidy v potravinách

35. Mléko a máslo jsou přirozené stabilizované emulze.

Popište poměry v obou disperzních soustavách.

Které sloučeniny mají funkci tenzidu?

36. Kelímkové margaríny jsou emulze typu v/o.

Vysvětlete jejich obecné složení.

Které sloučeniny mají funkci emulgátoru?

37. (*) Pokuste se vysvětlit, proč se k červenému masu přednostně podává červené víno

a k bílému masu bílé víno.

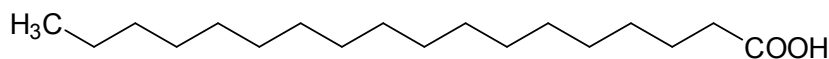
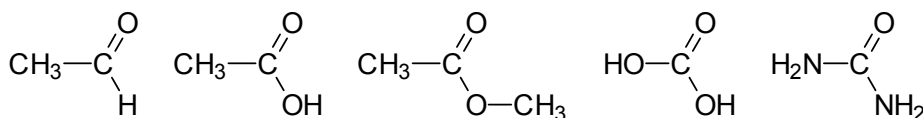
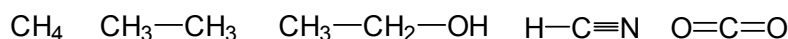
[Nápověda: srovnajte tučnost červeného a bílého masa: např. vepřové (20-45 %), skopové (15-25 %), kuřecí prsa (0,8 %), kapr (3 %), štika (0,5 %), krůtí stehno (5 %). Dále srovnajte rozdílný způsob výroby bílého a červeného vína: u červeného vína se ponechávají slupky, ze kterých se při maceraci a kvašení extrahují četné polyfenolové látky (trísloviny, taniny) s vlastnostmi přirozených tenzidů.]

7 Redoxní reakce

Základní pojmy

Oxidace	Redukce
Ztráta elektronů	Příjem elektronů
Ztráta 2 atomů vodíku (dehydrogenace)	Příjem 2 atomů vodíku (hydrogenace)
Příjem kyslíku (oxygenace)	Ztráta kyslíku (deoxygenace)

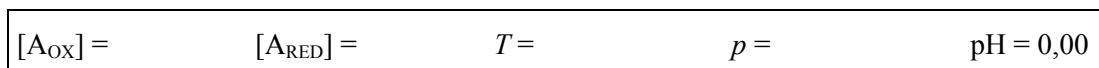
1. Vysvětlete pojmy: oxidace, redukce, oxidační číslo prvku ve sloučenině.
2. Vypočítejte oxidační čísla všech prvků ve sloučeninách a sloučeniny pojmenujte:
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HBrO_3 , H_5IO_6 , K_2O_2 , KO_2 , K_2O , CaH_2 , NO_2^- , NH_4^+ , $\text{Na}[\text{AsCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.
3. (*) Určete oxidační čísla všech atomů uhlíku v následujících sloučeninách. [Nápověda: vazba mezi atomy C nepřispívá k oxidačnímu číslu, kyslík má oxidační číslo -II, vodík I, dusík -III]



4. Vysvětlete pojem redoxní pár.
5. Doplňte a upravte následující rovnice, vyznačte redoxní páry.
 - a) $\text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow$
 - b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} + \text{I}_2 \rightarrow$
6. Reakce $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$ je zvláštním typem redoxního děje, jak se nazývá?

Potenciál redoxního páru ($\text{A}_{\text{OX}} + n e^- \rightarrow \text{A}_{\text{RED}}$) za standardních podmínek

7. Doplňte podmínky, za jakých je definován standardní redoxní potenciál E° :



8. Které podmínky jsou odlišné u stand. redox. potenciálů v biochemických systémech (E°)?
9. Jak je v praxi realizována standardní vodíková elektroda?

Standardní redoxní potenciály vybraných redoxních párů (25 °C)

A _{OX} /A _{RED}	E° (V)	A _{OX} /A _{RED}	E° (V)
Li ⁺ /Li	-3,00	I ₂ /2I ⁻	0,54
K ⁺ /K	-2,92	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,76
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Ag ⁺ /Ag	0,80
Na ⁺ /Na	-2,71	Br ₂ /2Br ⁻	1,09
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	O ₂ /H ₂ O	1,23
Al ³⁺ /Al	-1,66	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /2Cr ³⁺	1,33
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Cl ₂ /2Cl ⁻	1,36
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	ClO ₃ ⁻ /Cl ⁻	1,44
Sn ²⁺ /Sn	-0,14	PbO ₂ /Pb ²⁺	1,45
Pb ²⁺ /Pb	-0,13	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	1,51
2H⁺/H₂	0,00	2HClO/Cl ₂	1,63
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	0,15	H ₂ O ₂ /2H ₂ O	1,77
Cu ²⁺ /Cu	0,34	F ₂ /2F ⁻	2,56

10. V následujících tvrzeních vyberte správné formulace.

- Vysoká kladná hodnota E° znamená, že oxidovaná forma redoxního páru má/nemá oxidační vlastnosti.
- Vysoká kladná hodnota E° znamená, že redukovaná forma redoxního páru má/nemá redukční vlastnosti.
- Vysoká záporná hodnota E° znamená, že oxidovaná forma redoxního páru má/nemá oxidační vlastnosti.
- Vysoká záporná hodnota E° znamená, že redukovaná forma redoxního páru má/nemá redukční vlastnosti.

11. Vyberte z výše uvedené tabulky tři nejsilnější oxidační a redukční činidla.

12. Uveďte další příklady oxidačních a redukčních činidel.

13. Která z uvedených látek vytěsňuje vodík ze zředěné kyseliny chlorovodíkové?

- a) Ag b) Zn c) Al d) Cu e) Fe f) Na⁺

14. Který kov lze vyredukovat z roztoku jeho soli kovovým Al? a) Fe b) Ca c) Pb d) Mg e) Ag

15. Která látka bude vylučovat elementární jod z roztoku NaI? a) H₂ b) Cl₂ c) Zn²⁺ d) Cu²⁺

16. Který z halogenů je nejsilnějším oxidačním činidlem?

17. Který z halogenidových aniontů je nejsilnějším redukčním činidlem?

Potenciál redoxního páru za nestandardních podmínek

Pro redoxní pár (= poločlánek = dílčí reakci): $x \text{A}_{\text{OX}} + n \text{e}^- \rightarrow y \text{A}_{\text{RED}}$

platí následující vztahy (dílčí reakce se vždy zapisuje jako redukce)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{OX}}]^x}{[\text{A}_{\text{RED}}]^y} \quad \text{při } 25 \text{ }^\circ\text{C: } E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{A}_{\text{OX}}]^x}{[\text{A}_{\text{RED}}]^y}$$

$R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

$T (\text{K}) = 273 + \text{teplota v } ^\circ\text{C}$

$n = \text{počet elektronů v dílčí reakci}$

$F = 96\,500 \text{ C/mol}$

Příklad. Vypočtete elektrodový potenciál mědi ponořené do roztoku Cu²⁺ iontů o koncentraci 0,2 mol/l (při 25 °C).

Redoxní pár tento případ zapíšeme jako $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, z toho plyne, že $n = 2$. Koncentrace oxidované formy je přímo v zadání: $[\text{Cu}^{2+}] = 0,2 \text{ mol/l}$. Aktivita (koncentrace) redukované formy (elementární mědi) je podle konvence jednotková, tedy $[\text{Cu}] = 1 \text{ mol/l}$. E° je tabulce na předchozí straně. Dosazením do výše uvedeného vztahu dostaneme:

$$E = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log \frac{0,2}{1} = 0,34 + 0,03 \log 0,2 = 0,34 - 0,02 = 0,32 \text{ V}$$

Příklady [všechny výpočty uvažujte při 25 °C]

18. Vypočtete elektrodový potenciál E systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, který obsahuje uvedené ionty v poměru látkových množství 3:1.
19. Vypočtete poměr oxidované a redukované formy v systému $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, jestliže $E = 0,138 \text{ V}$.
20. Vypočtete elektrodový potenciál zinku v roztoku Zn^{2+} iontů o koncentraci 0,1 mol/l. Jaký bude potenciál téže elektrody při stonásobném zředění roztoku?
21. Při jaké koncentraci Cu^{2+} iontů bude elektrodový potenciál mědi roven nule?

Vzájemné vztahy $\Delta E^\circ \sim K$ a $\Delta E^\circ \sim \Delta G^\circ$

22. Jakou informaci o průběhu (vratnosti) redoxní reakce nám dává hodnota rozdílu ΔE° ?

$$\Delta E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ = \frac{0,06}{n} \log K \quad (\text{při } 25 \text{ }^\circ\text{C}; E_2^\circ > E_1^\circ)$$

$$\Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ$$

23. Napište rovnici reakce mezi L-askorbovou kyselinou a Fe^{3+} ionty. Na základě hodnot E° rozhodněte, která složka v reakci je redukční činidlo; E° (dehydroaskorbát/askorbát) = 0,40 V. Uveďte vztah mezi koncentracemi reaktantů, který vyjadřuje K . Vypočtete hodnotu K (při 25 °C). Jak lze co nejvíce omezit ztráty vitamínu C při zpracování potravin?
24. Uvažujte reakci mezi Fe^{3+} kationty a jodidovými anionty za standardních podmínek a 25 °C. (tj. výchozí koncentrace všech složek jsou rovny 1 mol/l).
 - a. Na základě hodnot E° rozhodněte, která složka v reakci bude oxidační činidlo.
 - b. V jakém směru bude probíhat reakce za standardních podmínek?
 - c. Na základě ΔE° vypočtete K a ΔG°
 - d. Na základě ΔE° rozhodněte, zda lze reakci považovat za vratnou či prakticky nevratnou.
25. Vypočtete $\Delta G^{\circ'}$ oxidace sukcinátu na fumarát za účasti kofaktoru FAD.

$$E^{\circ'} (\text{fumarát/sukcinát}) = -0,03 \text{ V}; E^{\circ'} (\text{FAD/FADH}_2) = 0,00 \text{ V}.$$
26. Jaké množství Gibbsovy energie se uvolní při přenosu 2 molů elektronů v dýchacím řetězci z NADH na kyslík za standardních podmínek?

$$E^{\circ'} (\text{NAD}^+/\text{NADH}+\text{H}^+) = -0,32 \text{ V}; E^{\circ'} (\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,82 \text{ V}.$$

Málo rozpustné silné elektrolyty

1. Popište děj, který nastává po přidání málo rozpustné soli (např. BaSO₄) do vody.
2. Znázorněte chemickou rovnicí heterogenní rovnováhu mezi nerozpuštěnou solí a ionty v roztoku.
3. Vysvětlete pojem součin rozpustnosti K_s .
4. Vyjádřete K_s pro následující málo rozpustné soli: AgCl, PbCl₂, Cu₂S, Ca₃(PO₄)₂.
5. Jaké množství CaF₂ může být maximálně rozpuštěno ve vodě? K_s (CaF₂) = 4.0 · 10⁻¹¹
- 6.
- 7.
8. Doplňte následující srážecí reakce za použití symbolů:

↓ (sraženina málo rozpustné sloučeniny), *aq* (rozpustná sloučenina).

- a. CaCl₂ *aq* + → CaSO₄ ↓ + 2 NaCl *aq*
- b. NaCl *aq* + AgNO₃ *aq* →
- c. Al₂(SO₄)₃ *aq* + 6 NaOH *aq* →
- d. H₂SO₄ *aq* + → BaSO₄ ↓ +
- e. KOH *aq* + → Ca(OH)₂ ↓ +
- f. (NH₄)₂S *aq* + FeCl₂ *aq* →

21. V tabulce vyznačte šrafováním vznik nerozpustného produktu při reakci příslušných iontů.

	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CO ₃ ²⁻
Na ⁺						
Mg ²⁺						
Ca ²⁺						
Al ³⁺						
Fe ²⁺						
NH ₄ ⁺						