



59. ročník

2022/2023

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Zadání

20 bodů

**ANORGANICKÁ CHEMIE****5 BODŮ****Autor****RNDr. Alan Liška, Ph.D.***Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.***Odborná recenze****doc. RNDr. Václav Slovák, Ph.D.***Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita***Pedagogická recenze****Mgr. Stanislav Luňák***Gymnázium Botičská, Praha*

Milí studenti,

v letošním kole Chemické olympiády se v rámci anorganické části zaměříme na síru a železo v jejich sloučeninách napříč dostupnými oxidačními stavy. Budou nás zajímat fyzikální i chemické vlastnosti látek a možnosti vzájemných přeměn jednotlivých částic včetně krátkých přesahů do hraničních partií organické chemie.

Druhým tematickým okruhem jsou termodynamické aspekty chemických reakcí v anorganické chemii. Podíváme se podrobněji na oxidačně redukční rovnováhy, nicméně naší pozornosti neuniknou ani acidobazické, komplexotvorné a srážecí rovnováhy, protože rovnováhy jakéhokoliv typu se navzájem ovlivňují a uplatňují při modelování reálných chemických systémů. Nepřekvapí nás ani přepočty redoxních potenciálů na příslušné změny Gibbsovy energie a rovnovážné konstanty, případně výpočty podmíněných rovnovážných konstant reakcí.

Třetím tématem je grafická prezentace rovnovážných dat s důrazem na již zmíněné redoxní rovnováhy. Budeme se zabývat konstrukcí a použitím Latimerových, Frostových–Ebsworthových a Pourbaixových diagramů při vyšetřování možných případů disproportionace a synproportionace, případně při určování termodynamicky nejvýhodnějších produktů reakcí.

Doufám, že vás řešení úloh bude bavit a že se při přípravě dozvíte mnoho nových a zajímavých věcí. Přeji hodně zdaru!

Autor

Doporučená literatura:

- 1) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe: Anorganická chemie, VŠCHT 2014, str. 201–259, 533–574, 730–737.
- 2) N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemie prvků (svazek I, II), Informatorium 1993, str. 522–528, 794–922, 1320–1374.

**Úloha 1 Síra v extrémních oxidačních číslech****2 body**

Většina obecných kovů reaguje se sírou exotermně za vzniku sulfidů. Mnohé z nich jsou intenzivně barevné, nerozpustné ve vodě a některé se nerozpouštějí ani v neoxidujících kyselinách.

- 1) Napište vyčíslené rovnice reakcí vzniku (a) sulfidu železnatého z prvků, (b) sulfidu antimonitého z roztoku SbCl_3 a plynného sulfanu.**

Síra reaguje také s některými nekovy, např. s uhlíkem. Tato reakce je ale endotermní. Výsledkem je kapalná sloučenina **A** lehkého éterického zápachu, která je hořlavá, toxická a která je vynikající rozpouštědlo pro elementární síru.

- 2) Napište a vyčíslete rovnici této reakce. Jak se nazývá produkt A?**

Finálním produktem protonizace sulfidů je plynná látka **B**, která je značně jedovatá (srovnatelně s HCN), páchne po zkažených vejcích a má ještě jednu nevýhodu – při setrvalém vdechování dočasně ochromuje čichový vjem.

- 3) Nazvěte látku B a napište její vzorec.**

Molekula **B** se chová jako slabá dvojsytná kyselina, ale také jako redukční činidlo.

- 4) Napište vyčíslené rovnice (I) hoření látky B na vzduchu a (II) oxidace vodného roztoku látky B peroxidem vodíku.**

Reakce s peroxidem vodíku je charakteristická pro nejméně dva další případy spojené se změnou barvy. Reakce se sulfidem stříbrným (**III**) se hodí k čištění letitých povlaků na stříbrných předmětech, reakce se sulfidem olovnatým (**IV**) se zase využívá v kvalitativní analýze.

- 5) Napište a vyčíslete rovnice III a IV. V obou případech dochází k téže barevné změně - jaké?**

Nejvyšší oxidační číslo, kterého může síra ve svých sloučeninách nabývat, je +VI; typickým příkladem jsou sírany. Přesto můžeme dospět k ještě oxidovanější částici **C** elektrolýzou chlazeného roztoku síranu draselného okyseleného kyselinou sírovou. Částice **C** obsahuje dva atomy síry a jedná se o dianion.

- 6) Nazvěte částici C, nakreslete její strukturní vzorec a určete v něm oxidační čísla na všech atomech.**

- 7) Strukturně příbuzná sloučenina k částici C, která ale obsahuje pouze jeden atom síry, je tzv. Caroova kyselina. Uveďte systematický název a strukturní vzorec této látky (v elektroneutrálním stavu). Napište vyčíslenou rovnici hydrolýzy této látky.**



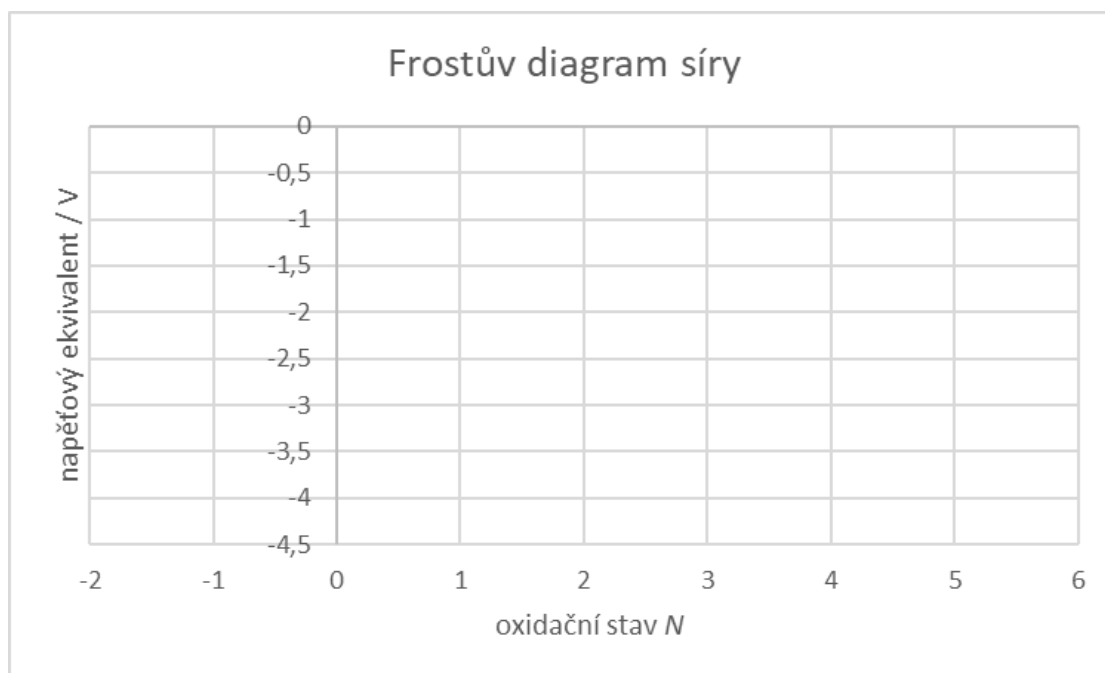
Úloha 2 Frostův diagram síry

1 bod

U prvků, které se mohou vyskytovat ve více oxidačních stavech, lze graficky prezentovat oxidační nebo redukční schopnosti konkrétních redoxních párů pomocí Frostova–Ebsworthova diagramu. Ten je realizován jako spojnicový graf závislosti napěťových ekvivalentů na oxidačním čísle. Jako napěťový ekvivalent se označuje člen $-\Delta G^0/F$ pro rovnováhu formulovanou ve směru vzniku prvku v elementárním stavu (tj. $N.E^0$ pro $N > 0$ a $-N.E^0$ pro $N < 0$). V následující tabulce je uvedeno několik redoxních potenciálů tabelovaných pro síru a její vybrané částice přítomné v zásaditém roztoku.

Rovnováha	E^0 / V
$S(s) + 2 e^- = S^{2-}(aq)$	-0,45
$S_2O_3^{2-}(aq) + 3 H_2O(l) + 4 e^- = 2 S(s) + 6 OH^-(aq)$	-0,74
$SO_3^{2-}(aq) + 3 H_2O(l) + 4 e^- = S(s) + 6 OH^-(aq)$	-0,66
$SO_4^{2-}(aq) + 4 H_2O(l) + 6 e^- = S(s) + 8 OH^-(aq)$	-0,75

- 1) Vypočítejte ze zadaných rovnovážných dat napěťové ekvivalenty jednotlivých částic a vynesete je v podobě Frostova diagramu do naznačené mřížky. Diskutujte stabilitu suspenze elementární síry ve vodném roztoku hydroxidu sodného při pH = 14, svoje tvrzení prezentujte graficky v získaném diagramu, doložte vyčíslenou rovnici a spočítanou hodnotou příslušné rovnovážné konstanty.



**Úloha 3 Redoxní rovnováhy podmíněné srážecí rovnováhou****2 body**

Jedním z triků, které používají chemici k provedení redoxních reakcí, které by byly jinak termodynamických důvodů neuskutečnitelné, je využití vedlejší srážecí rovnováhy. Purpurově zbarvený železanový anion je silné oxidační činidlo, které se dá připravit opatrnou chlorací železitých sloučenin za chladu. Následující tabulka shrnuje potřebná rovnovážná data.

Rovnováha	E^0 / V	$\log K$
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	1,36	
$\text{FeO}_4^{2-}(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,90	
$\text{FeO}(\text{OH})(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$		-39,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$		-14,0

- 1) Napište vyčíslené rovnice oxidace Fe^{III} na Fe^{VI} pomocí elementárního chloru v kyselém roztoku ($\text{pH} = 0$) a v zásaditém roztoku ($\text{pH} = 14$). Předpokládejte přitom, že v alkalickém prostředí je u železa majoritní částicí pevný $\text{FeO}(\text{OH})$ a vypočítejte příslušný redoxní potenciál popisující pár FeO_4^{2-} , $\text{OH}^-/\text{FeO}(\text{OH})(\text{s})$. Vypočítejte pro každé prostředí hodnotu rovnovážné konstanty a rozhodněte, zda dotazovaný oxidační proces bude moci samovolně probíhat.

**ORGANICKÁ CHEMIE****5 BODŮ****Autoři****Ing. Pavel Švec***Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR, v.v.i., Praha***Mgr. Ondřej Groborz***Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR, v.v.i., Praha
1. lékařská fakulta, UK, Praha***Odborná recenze****Ing. Petra Ménová, Ph.D.***Ústav organické chemie a Ústav učitelství a humanitních věd,
VŠCHT Praha***Pedagogická recenze****Mgr. Stanislav Luňák***Gymnázium Botičská, Praha*

Vážení soutěžící,

v letošní organické části Chemické olympiády se budeme zabývat chemií spojenou s dusíkem, fosforem a kyslíkem, a také 1,3-dipolárními cykloadicemi. Do této kategorie spadají jak běžně známé „klasické reakce“ (např. ozonolýza), tak také méně známé, pro organickou chemii, medicínskou chemii i biochemii nesmírně užitečné, reakce (např. azido-alkynová cykloadice – „azidový klik“). Abychom zvýšili pestrost témat, budeme také používat reakcí, ve kterých vystupují sloučeniny fosforu – Micunobovy reakce, Staudingerovy reakce a Appelovy reakce. Nakonec dodáváme „klasické reakce“, jako nukleofilní substituce a radikálové halogenace.

Veškeré potřebné informace najdete v níže uvedených zdrojích. Věnujte, prosím, pozornost také mechanismům těchto reakcí – mohou se vám poté hodit pro chápání příbuzných reakcí.

Doufáme, že se vám naše úlohy budou líbit a bude vás bavit jejich řešení alespoň tak, jako nás bavilo jejich sepisování :).

Přejeme hodně štěstí!

Autoři

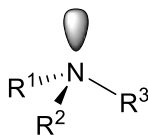


Doporučená literatura:

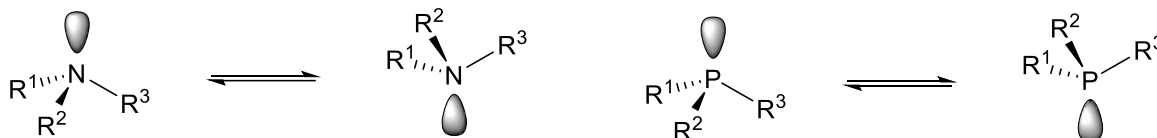
- 1) Organická chemie, John McMurry, 6. edice, český překlad 2007, VUTIUM/VŠCHT Praha, ISBN 978-80-214-3291-8
str. 136-149 (zásady zapisování mechanismů organických reakcí)
str. 225-228 (reakce ozonu a ozonidy)
str. 275-300 (chiralita)
str. 343-361 (nukleofilní substituce)
str. 556-557 (radikálová halogenace)
str. 781-782 (syntéza esterů)
str. 791-793 (hydrolýza esterů)
str. 897-903 (bazicita)
- 2) https://cs.wikipedia.org/wiki/Micunobova_reakce (Micunobova /Mitsunobova reakce)
- 3) https://cs.wikipedia.org/wiki/Appelova_reakce (Appelova reakce)
- 4) https://cs.wikipedia.org/wiki/1,3-dipol%C3%A1rn%C3%AD_cykloadice (1,3-dipolární cykloadice)
- 5) https://cs.wikipedia.org/wiki/Radik%C3%A1lov%C3%A1_halogenace (radikálová halogenace)
- 6) https://cs.wikipedia.org/wiki/Staudingerova_reakce (Staudingerova reakce)
- 7) https://cs.wikipedia.org/wiki/Azido-alkynov%C3%A1_Huisgenova_cykloadice (Huisgenova cykloadice)
- 8) <https://cs.wikipedia.org/wiki/Ozonol%C3%BDza> (ozonolýza)

**Úloha 1 Tanec fosfinů a aminů****1 bod**

- 1) Rozhodněte a slovně okomentujte, zda je molekula následujícího aminu nesoucího tři různé substituenty chirální.



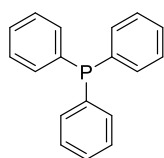
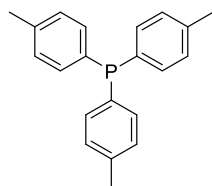
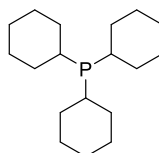
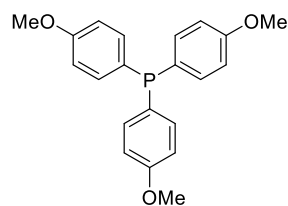
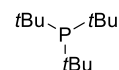
- 2) Dvě rovnovážné reakce uvedené na příkladu terciárního aminu a terciárního fosfinu se nazývají „deštníková inverze“. Ukažte, zda při ní dochází ke změně konfigurace. Jak se rovnovážná reakce vedoucí k takovéto změně nazývá?



- 3) „Deštníková inverze“ má v případě aminů aktivační bariéru $\approx 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a u fosfinů $\approx 150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vypočítejte, kolikrát je tato reakce při 25°C rychlejší pro aminy než pro fosfiny za předpokladu stejného frekvenčního faktoru. Jaké důsledky z tohoto rozdílu mohou plynout pro substituované fosfiny v porovnání s aminy?

**Úloha 2 Bazicita a nukleofilita fosfinů****1,4 bodu**

Fosfiny jsou stejně jako aminy bazické, nicméně vzhledem k většímu s-charakteru volného elektronového páru na atomu fosforu je jejich ochota k protonizaci obecně nižší než u aminů.

1) Pokuste se následující látky seřadit podle stoupající bazicity.**A****B****C****D****E****F****G**

2) Pořadí látek vysvětlíte slovně. S využitím rezonančních struktur (stačí ukázat jednu vhodně vysvětlující rezonanční strukturu, pokud existuje) vysvětlíte, proč je trifenyfosfin méně bazický než tricyklohexylfosfin a proč je trifenyfosfin méně bazický než tris(methoxyfenyl)fosfin.

**Úloha 3 Rozbízíme ozonem****1,4 bodu**

Nyní se podíváme na ozon a jeho reakce. Nejprve ale zkuste zodpovědět následující otázku.

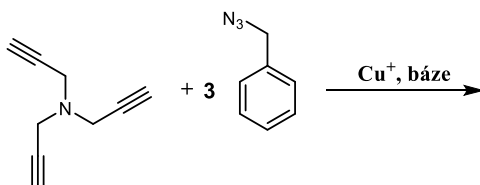
1) Jak vypadá molekula ozonu? Nakreslete její rezonanční struktury (včetně elektronových párů).

Ozon může reagovat s alkeny v 1,3-dipolární cykloadici za vzniku primárního ozonidu (molozonidu), který následně přechází na sekundární ozonid (ozonid). Sekundární ozonid můžeme rozkládat za oxidativních a redukčních podmínek.

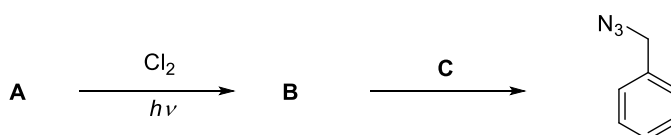
2) Napište detailní mechanismus (s použitím šipek znázorňujících posun elektronů) vzniku primárního a sekundárního ozonidu z 2-methylbut-2-enu. Vyznačte strukturu primárního a sekundárního ozonidu.**3) Jaká činidla se používají při oxidativním a redukčním rozkladu sekundárního ozonidu? Uveďte alespoň po jednom příkladu pro oxidativní i pro redukční podmínky. Napište, jaké produkty vzniknou po oxidativním a redukčním rozkladu sekundárního ozonidu (odvozeného od 2-methylbut-2-enu).**

**Úloha 4 Klik reakce****1,2 bodu**

Alkyny a azidy mohou v reakci nazývané „azidový klik“ poskytovat 1,4-disubstituované tetrazoly. Tato reakce katalyzovaná ionty Cu^+ získala svůj název díky tomu, že probíhá extrémně rychle ($k \approx 10 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) ve vysokých výtěžcích a je selektivní. Název azidový „klik“ tedy odkazuje na přímočaré a jednoduché spojení připravených „kusů stavebnice“ a tato reakce je s oblibou využívána například pro jednoduchou modifikaci proteinů fluorescenčními barvivy za mírných podmínek.



- 1) Jaký bude finální produkt této reakce, který je sám využíván jako ligand Cu^+ iontů pro velmi účinnou katalýzu azidového kliku?
- 2) Jak se obecně nazývají látky vznikající reakcí iontu Cu^+ s terminálními alkyny za účasti báze? Proč se terminální alkyny v tomto případě chovají jiným způsobem než terminální alkeny (detailně vysvětlíte)?
- 3) Navrhněte možné vysvětlení, proč azidový klik katalyzovaný ionty Cu^+ dobře probíhá pouze s terminálními alkyny.
- 4) Doplňte ve schématu přípravy benzylazidu látky A, B a C.



**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****5 BODŮ****Autor**

Ing. Bc. Lukáš Tomaník
Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha
Gymnázium Jana Palacha Praha 1

Odborná recenze

Mgr. Radek Matuška
Střední průmyslová škola chemická Brno, Vranovská, p. o.

Mgr. Erik Kalla
Střední průmyslová škola chemická Brno, Vranovská, p. o.
Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity

Pedagogická recenze

Mgr. Stanislav Luňák
Gymnázium Botičská, Praha

Milí řešitelé,

v letošním ročníku olympiády se ve fyzikálně-chemické sekci zaměříme na elektrochemii a rovnováhy ve vodných roztocích. Budete počítat pH, zkoumat rozličné elektrochemické články a elektrody a seznámíte se s analytickými metodami založenými na průchodu elektrického proudu. Postupem k vyšším kolům se navíc budou jednotlivé oblasti stále více vzájemně prolínat. Dozvíte se, kde všude se můžeme s elektrochemií setkat a k čemu nám může být užitečná.

V rámci přípravy bude výhodné se zaměřit na níže uvedené tematické okruhy, kolem nichž jsou úlohy z převážné části vystavěny. Doporučuji věnovat zvýšenou pozornost vzorečkovníku a ujistit se, že uvedeným vztahům rozumíte a umíte je použít. Vzorečkovník, stejně jako seznam fyzikálních konstant a periodickou tabulku, budete mít k dispozici ve všech kolech a mohou vám posloužit i k nalezení údajů, které v zadání chybí. V uvedených vztazích často figurují aktivity – těch se nemusíte děsit, budeme je jednoduše nahrazovat např. koncentracemi, jak je popsáno na konci „Fyzikálních konstant, převodů jednotek a aktivit“. Jelikož úlohy z fyzikální chemie tradičně zahrnují počítání, níže je uveden i matematický základ, který byste měli pro jejich zdárné vyřešení ovládat. Doporučenou literaturu berte skutečně pouze jako tip na zdroj, ze kterého se o uvedených tématech můžete něco dočíst. Neváhejte ale použít i libovolné jiné zdroje, které jsou vám blízké.

Přeji hodně radosti z poznání.

Lukáš Tomaník

**Tematické okruhy:**

- acidobazické rovnováhy – disociační konstanta kyseliny, iontový součin vody, výpočet pH,
- srážecí rovnováhy – součin rozpustnosti, výpočet rozpustnosti,
- komplexotvorné rovnováhy – konstanta stability komplexu,
- chemická rovnováha – Gibbsova energie, její význam a znaménková konvence,
- chemická rovnováha – rovnovážná konstanta,
- chemická rovnováha – přepočet mezi rovnovážnou konstantou a Gibbsovou energií, závislost Gibbsovy energie na koncentraci reaktantů a produktů,
- elektrochemie – redukční potenciály a standardní redukční potenciály, význam kladného a záporného znaménka, Nernstova rovnice,
- elektrochemie – přepočet mezi redukčním potenciálem a Gibbsovou energií,
- elektrochemie – chemické články, výpočet jejich napětí, schematický zápis článku,
- elektrochemie – koncentrační články, výpočet jejich napětí, membránový potenciál,
- elektrochemie – standardní vodíková elektroda,
- elektrochemie – potenciometrické měření, referenční elektrody, pracovní elektrody,
- elektrochemie – coulometrie a coulometrická titrace,
- elektrochemie – elektrolýza a galvanické pokovování,
- elektrochemie jako zdroj termodynamických dat,
- využití termodynamického cyklu (Hessova zákona) pro počítání s Gibbsovou energií.

Matematický základ:

- řešení kvadratických rovnic,
- počítání s logaritmy.

Doporučená literatura:

Libovolné zdroje obsahující některé z výše uvedených tematických okruhů. Doporučit lze učebnice analytické a fyzikální chemie, např.:

- 1) D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch: Analytická chemie, VŠCHT Praha 2019, kapitoly 9.1, 9.2, 11.1, 17.1, 18.1, 18.2, 18.3, 19.1, 19.3, 21.1, 21.2, 21.3, 21.4, 21.5, 22.4.
- 2) P. Atkins, J. de Paula: Fyzikální chemie, VŠCHT Praha 2013, kapitoly 2.2.1.3, 3.2.1.4, 3.2.1.5, 3.2.2, (5.4 pro zájemce), 6.1, 6.3.

Užitečným pomocníkem může být také internet.



Vzorečkovník

Definice pH

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$$

Disociační konstanta kyseliny pro reakci $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

$$K_a = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})}$$

$$\text{p}K_a = -\log(K_a)$$

Součin rozpustnosti pro reakci $\text{X}_m\text{Y}_n \rightarrow m \text{X}^{n+} + n \text{Y}^{m-}$

$$K_s = a^m(\text{X}^{n+}) \cdot a^n(\text{Y}^{m-})$$

$$\text{p}K_s = -\log(K_s)$$

Konstanta stability komplexu pro reakci $\text{M}^{m+} + n \text{L}^{l-} \rightarrow [\text{ML}_n]^{m-nl}$

$$\beta = \frac{a([\text{ML}_n]^{m-nl})}{a(\text{M}^{m+}) \cdot a^n(\text{L}^{l-})}$$

Stavová rovnice ideálního plynu

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Faradayův zákon elektrolýzy

$$n = \frac{Q}{z \cdot F}$$

Nernstova rovnice pro poloreakci a reakci

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a(\text{RED})}{a(\text{OX})}\right)$$

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a(\text{produkty})}{a(\text{reaktanty})}\right)$$

Napětí koncentračního článku

$$E = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a(c_2)}{a(c_1)}\right)$$

Vztah mezi Gibbsovou energií a redukčním potenciálem

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E$$



Energie spojená s přenosem jednotkového kladného náboje přes potenciálový rozdíl $\Delta\phi$

$$\Delta G = -F \cdot \Delta\phi$$

Rovnovážná konstanta pro reakci $p P + q Q \rightarrow r R + s S$

$$K = \frac{a_{\text{eq}}^r(R) \cdot a_{\text{eq}}^s(S)}{a_{\text{eq}}^p(P) \cdot a_{\text{eq}}^q(Q)}$$

Vztah mezi standardní Gibbsovou energií a rovnovážnou konstantou

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

Závislost Gibbsovy energie na aktivitě reaktantů a produktů pro reakci $p P + q Q \rightarrow r R + s S$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a^r(R) \cdot a^s(S)}{a^p(P) \cdot a^q(Q)}\right)$$

Řešení kvadratické rovnice $ax^2 + bx + c = 0$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Vztahy pro počítání s logaritmy

$$\log_a(b \cdot c) = \log_a(b) + \log_a(c)$$

$$\log_a\left(\frac{b}{c}\right) = \log_a(b) - \log_a(c)$$

$$\log_a(b^c) = c \cdot \log_a(b)$$

$$\log_a(b) = \frac{\log_c(b)}{\log_c(a)}$$

**Fyzikální konstanty, převody jednotek a aktivity****Univerzální plynová konstanta**

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Elementární náboj

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Faradayova konstanta

$$F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Boltzmannova konstanta

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Avogadrova konstanta

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Termodynamická teplota

$$T [\text{K}] = t [^{\circ}\text{C}] + 273,15$$

Definitorní redukční potenciál standardní vodíkové elektrody za libovolné teploty

$$E^{\circ} = 0 \text{ V}$$

Aktivity dosazované ve výpočtech (přibližně) získáme:

- čistá látka i v pevném skupenství: $a_i = 1$
- čistá látka i v kapalném skupenství: $a_i = 1$
- látka i v plynném skupenství: $a_i = \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$, kde $p^{\text{st}} = 1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa}$
- látka i v roztoku: $a_i = \frac{c_i}{c^{\text{st}}}$, kde $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



Úloha 1 Samá voda

2 body

V této úloze se zaměříme na rozličné rovnováhy, v nichž hlavní roli hraje voda. Ta je proslulá svou autoprotolýzou. Iontový součin vody se obvykle popisuje konstantou pK_w , jejíž hodnota je závislá na teplotě. Příklady její hodnoty pro různé teploty společně s hustotou vody jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1: Hodnoty pK_w a hustoty vody za tlaku 1 bar

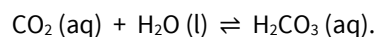
Teplota (°C)	pK_w	ρ (g · cm ⁻³)
0	14,95	0,9999
25	13,99	0,9970
50	13,26	0,9880
75	12,70	0,9748

- 1) Vypočítejte, jaké pH (za tlaku 1 bar) bude mít čistá voda při teplotě 25 °C a jaké při teplotě 75 °C. Předpokládejte jednosložkový systém kapalina–pára, tj. bez atmosféry vzduchu.
- 2) Z nabízených teplot vyberte tu, při které bude voda (za tlaku 1 bar) obsahovat nejvyšší koncentraci iontů OH⁻.
 - a) 0 °C
 - b) 25 °C
 - c) 50 °C
 - d) 75 °C
- 3) Vypočítejte látkovou koncentraci vody v čisté vodě při teplotě 50 °C a tlaku 1 bar v mol · dm⁻³.

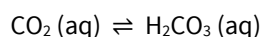
Pokud se voda vyskytuje v atmosféře vzduchu, její pH je ovlivněno rozpouštěním oxidu uhličitého, kterého je ve vzduchu přibližně 0,04 obj. %. Část vzdušného CO₂ se ve vodě rozpustí. Tuto rovnováhu popisuje Henryho zákon

$$c_{\text{CO}_2, \text{aq}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{K_H},$$

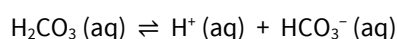
kde $c_{\text{CO}_2, \text{aq}}$ je koncentrace rozpuštěného plynu, p_{CO_2} je parciální tlak plynu a K_H je tzv. Henryho konstanta, která má pro oxid uhličitý hodnotu 29 bar · dm³ · mol⁻¹. Rozpuštěný oxid uhličitý je ve vodě v rovnováze s příslušnou kyselinou podle rovnice



Zahrneme-li vodu do rovnovážné konstanty, pak přeměně



odpovídá $K = 1,70 \cdot 10^{-3}$ (pro 25 °C a 1 bar). Takto vzniklá kyselina uhličitá může ve vodě disociovat podle rovnice



s disociační konstantou $K_a = 2,5 \cdot 10^{-4}$ (pro 25 °C a 1 bar).

- 4) Určete molární zlomek oxidu uhličitého ve vzduchu. Pokládejte vzduch za ideální plyn.
- 5) Vypočítejte látkovou koncentraci rozpuštěného CO₂ při teplotě 25 °C a tlaku vzduchu 1 bar.



6) Vypočítejte pH vody pod atmosférou vzduchu při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar.

Nyní se zaměříme na jednu ve vodě málo rozpustnou látku – síran barnatý. Ten se využívá ve zdravotnictví, kde se vpravuje do těla pacienta. Ačkoliv jsou barnaté kationty pro člověka toxické, BaSO_4 je možné využívat díky jeho nízké rozpustnosti ve vodě ($\text{p}K_s = 9,76$ při 37 °C).

7) K jakému účelu se BaSO_4 ve zdravotnictví využívá?

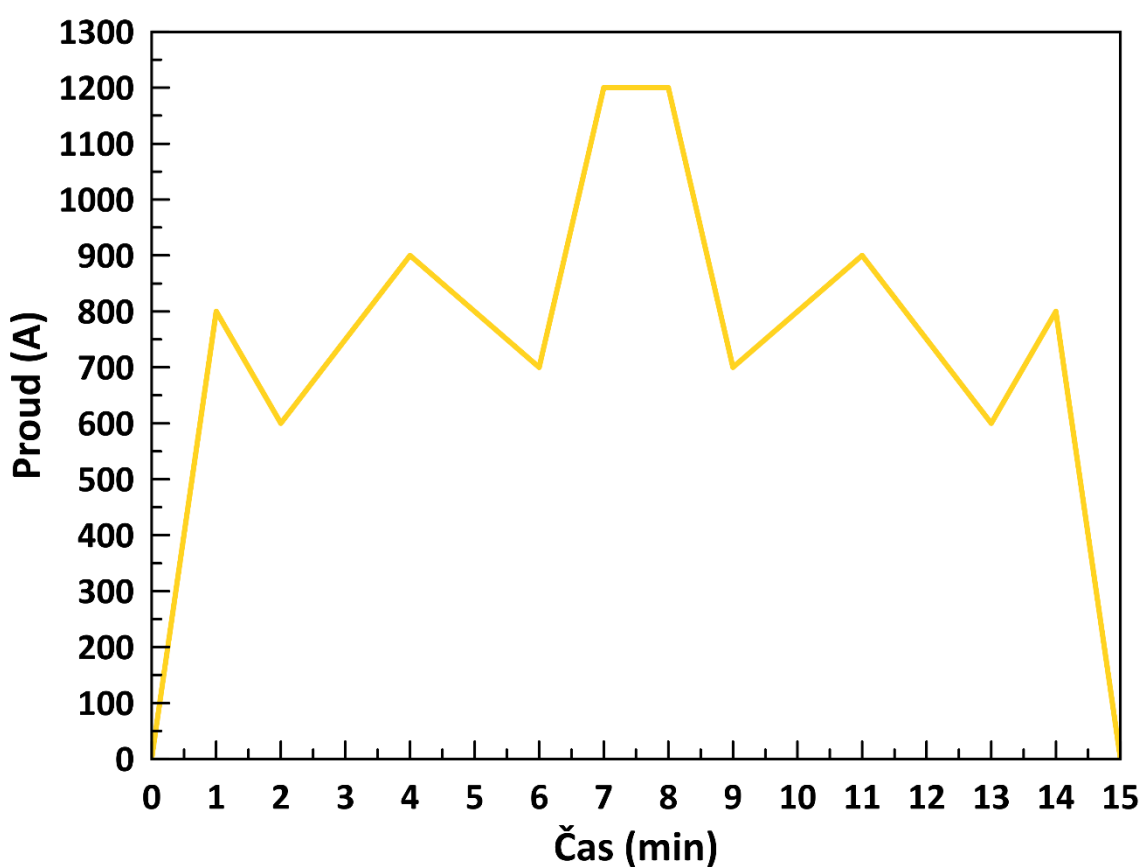
8) Vypočítejte, kolik mg iontů Ba^{2+} se může rozpustit v lidském těle. Pro jednoduchost si prostředí lidského těla, ve kterém se BaSO_4 rozpouští, aproximujeme čtyřmi litry čisté vody.



Úloha 2 Královská koruna

1,5 bodu

Královská koruna byla vyrobena ze slitiny dvou neznámých kovů. Obsahovala 30 hm. % kovu A a 70 hm. % kovu B. Její celkový povrch činil $0,0729 \text{ m}^2$ a objem $0,000345 \text{ m}^3$. Bylo rozhodnuto, že koruna bude pozlacena. Za tímto účelem bylo provedeno galvanické zlacení v roztoku AuCl_3 . Obvodem protékal proud po dobu 15 minut. Závislost velikosti proudu na čase je znázorněna na Obrázku 1. Účinnost elektrolýzy byla 85 %. Po dokončení elektrolýzy byla pozlacená koruna zvážena. Její hmotnost činila 3,286 kg. Hustoty kovů, ze kterých mohla být koruna vyrobena, jsou uvedeny v Tabulce 2.



Obrázek 1: Časový průběh proudu při galvanickém zlacení

Tabulka 2: Hustoty čistých kovů

Kov	$\rho \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$
hliník	2,712
měď	8,940
železo	7,850
hořčík	1,738
cín	7,280
zlato	19,320



- 1) Zapište rovnici poloreakce probíhající při zlcení na katodě.
- 2) Určete celkový užitečný náboj (se zahrnutím účinnosti), který prošel obvodem při galvanickém zlcení.
- 3) Vypočítejte tloušťku zlaté vrstvy (v μm) vyloučené na královské koruně. Předpokládejte, že se velikost povrchu koruny vlivem zlcení nezmění.
- 4) Spočítejte hustotu královské koruny
 - a) před pozlcením.
 - b) po pozlcení.
- 5) Identifikujte kovy A a B. Svou odpověď podpořte výpočtem.

**Úloha 3 Článek pana Daniella****1,5 bodu**

Pan Daniell vynalezl svůj elektrochemický článek před bezmála 200 lety. Jeho základem je zinková elektroda ponořená do roztoku zinečnaté soli a měděná elektroda ponořená do roztoku měďnaté soli.

My se zaměříme na Daniellův článek, ve kterém je koncentrace zinečnatých iontů $c_{\text{Zn}^{2+}} = 1,17 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a koncentrace měďnatých iontů $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Elektrodové prostory jsou vzájemně odděleny solným můstkem. Standardní redukční potenciály příslušných redoxních párů mají následující hodnoty.

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0,762 \text{ V}$$

Veškerá data i úkoly v této úloze se týkají teploty 25 °C.

- 1) Zapište rovnice poloreakcí probíhající na katodě a anodě (označte, která je která).
- 2) Zakreslete schematicky výše popsany článek (na jeden řádek, včetně koncentrací elektrolytů).
- 3) Spočítejte hodnotu standardního napětí Daniellova článku.
- 4) Vypočítejte hodnotu napětí našeho Daniellova článku popsaného v úvodu úlohy.
- 5) Spočítejte, jaká by musela být (za předpokladu platnosti Nernstovy rovnice) hypotetická minimální koncentrace zinečnatých iontů (při zachování $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), aby již uvažovaný redoxní děj v článku neprobíhal samovolně. Můžeme takový článek sestavit? Vysvětlete.
- 6) Určete hodnotu rovnovážné konstanty pro reakci
$$\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}.$$

**BIOCHEMIE****5 BODŮ****Autoři****RNDr. Michal Kolář, Ph.D.***Vysoká škola chemicko-technologická v Praze***RNDr. Tomáš Kubař, Ph.D.***Karlsruher Institut für Technologie***Odborná recenze****Mgr. Martin Hrubý, Ph.D., DSc***Ústav makromolekulární chemie AV ČR***Pedagogická recenze****Mgr. Stanislav Luňák***Gymnázium Botičská, Praha*

Milé soutěžící, milí soutěžící,

proteiny jsou biomolekuly, které se v živých organismech podílí téměř na všech procesech a představují tak jedny nejdůležitějších činitelů života, jak jej známe. Proteiny vznikají jako nevětvěné řetízky, ve kterých se opakuje 21 různých aminokyselin kódovaných pomocí mRNA. Na stavební jednotky proteinů se mohou vázat rozličné chemické skupiny a tím mnohonásobně zvyšovat již tak obří rozmanitost proteinového světa.

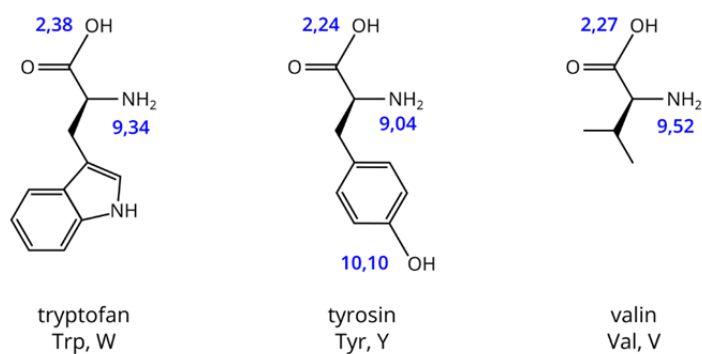
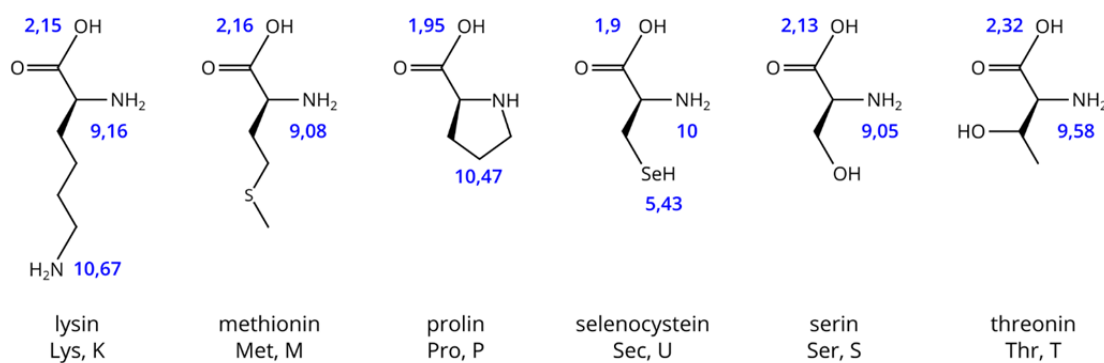
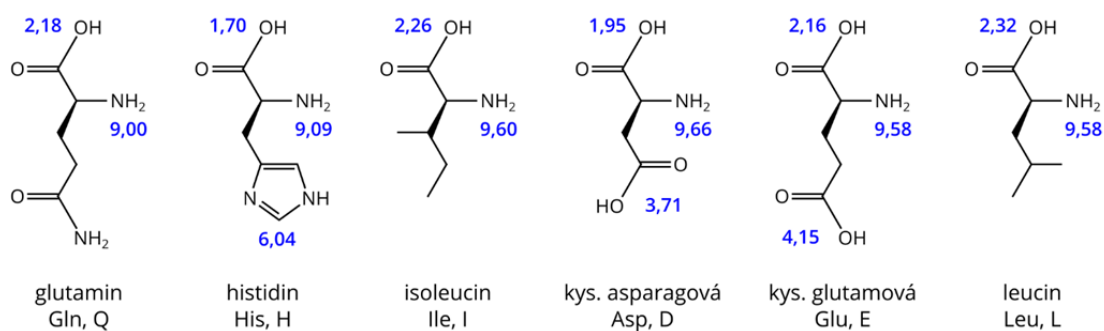
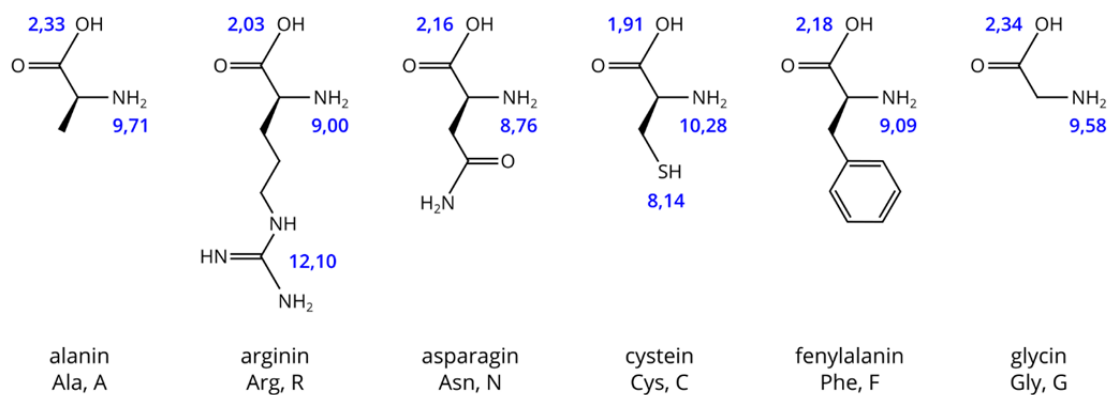
Aminokyselinami, proteiny a jejich chemickými modifikacemi se budeme zabývat i v letošních úlohách. Pro úspěšné řešení úloh se bude potřeba orientovat v pojmech souvisejících se strukturou, vlastnostmi a významem aminokyselin. Bude potřeba mít přehled o struktuře a vlastnostech proteinů, obzvláště vláknitých proteinů (kolagenu a keratinu). Také bude dobré mít představu o procesu, při kterém proteiny vznikají – translaci – a také v chemických reakcích, kterých se následně mohou aminokyseliny účastnit, především fosforylaci a tvorbě disulfidových můstků. Neméně užitečné budou základní znalosti termodynamiky, především reakční energetiky a Gibbsovy energie.

V každém kole soutěže budou součástí zadání strukturní vzorce proteinogenních aminokyselin. Ty ostatně najdete v domácím kole hned na následující straně. Chtěli bychom, abyste si toho museli pamatovat co možná nejméně a své úsilí věnovali chápání souvislostí. Úlohy prověří nejen selský rozum, ale i syntézu vašich dovedností z oblastí fyzikální a organické chemie.

Doporučená literatura:

- 1) Z. Vodrážka: Biochemie, Academia 1992, sekce 2.1–2.6, 3.1–3.3, 4.6.
- 2) D. Voet, J. G. Voetová: Biochemie, Victoria Publishing 1995, sekce 2.2 kyseliny, 4.1 aminokyseliny, 7.2 vláknité proteiny, 7.4+9.1 disulfidové můstky, 15.2 organ. reakce v metabolismu, 15.4 fosfor+ATP, 15.6 termodynamika.
- 3) M. Kodíček, V. Karpenko: Biofyzikální chemie, Academia 2013, kapitoly 2 a 6.
- 4) P. Atkins, J. de Paula: Fyzikální chemie, VŠCHT Praha 2013, kapitoly 2 a 3.
- 5) M. H. Kolář: Jak se rodí proteiny, Vesmír 2018/5, 304. dostupné online <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2018/cislo-5/jak-se-rodí-proteiny.html>.
- 6) M. H. Kolář: Kotranslační děje aneb první okamžiky života proteinu, Chemické listy 2021/10, 539. dostupné online <http://chemicke-listy.cz/Bulletin/bulletin524/bulletin524.pdf#page=12>.
- 7) en.wikipedia.org, např. Post-translational modification, Protein phosphorylation, ATP hydrolysis, Disulfide.

Strukturní vzorce 21 kódovaných aminokyselin s jejich triviálními názvy, trojpísmennými a jednopísmennými zkratkami. Modře jsou uvedeny hodnoty pK_a vybraných chemických skupin.



**Úloha 1 Stavební jednotky proteinů přehledně****2 body**

Proteiny se skládají z monomerních jednotek odvozených od aminokyselin. Aby bylo jasno, aminokyselinou nazýváme molekulu, která obsahuje aminoskupinu a karboxylovou skupinu, tedy před tím, než se molekula připojí do proteinu. Potom už je to přísně vzato aminokyselinový zbytek. Většina proteinogenních aminokyselin má primární aminoskupinu. Jedna kódovaná aminokyselina však do proteinů připojuje přes sekundární aminoskupinu.

1) Uved'te název kódované proteinogenní aminokyseliny se sekundární aminoskupinou.

Jak už jejich název napovídá, aminokyseliny se účastní acidobazických rovnováh. Jejich postranní řetězce mohou být v proteinech nenabitě nebo nést kladný nebo záporný náboj podle toho, zda přijmou nebo odevzdají proton.

2) Vypište proteinogenní aminokyseliny, jejichž postranní řetězce mají v proteinech při fyziologickém pH 7,4 nenulový elektrický náboj. Ke každé připište, zda je kladně nebo záporně nabitá.

Nabitě aminokyselinové zbytky se obvykle nacházejí na povrchu proteinů.

3) Vypište aminokyseliny, jejichž zbytky obvykle tvoří tzv. hydrofobní jádro proteinů.

Mezi běžné chemické modifikace kódovaných proteinogenních aminokyselin patří tvorba disulfidových můstků.

4) Vypište proteinogenní aminokyseliny, které obsahují atom síry.**5) Vypište proteinogenní aminokyseliny, které mohou tvořit disulfidové můstky.****6) Tvorba disulfidového můstku je příkladem redoxní reakce. Uved'te oxidační číslo atomu síry na postranním řetězci aminokyseliny v oxidované a redukované formě.**

Další zajímavou posttranslační modifikací je hydroxylace.

7) Zapište proteinogenní aminokyselinu, která se běžně vyskytuje v hydroxylované formě.

Aminokyseliny se v buňkách spojují tzv. peptidovou vazbou. Její tvorbu katalyzuje biomolekulární komplex složený z několika vláken RNA a asi 50 proteinů, tzv. ribozom.

8) Nakreslete strukturní vzorec tripeptidu se sekvencí IPA. Vyznačte N-konec, C-konec, a peptidové vazby. R/S izomerii určovat nemusíte, ale všechna chirální centra vyznačte.

**Úloha 2 Fosforylace****3 body**

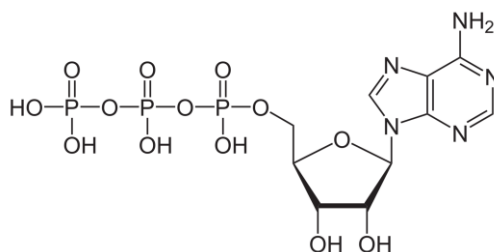
Významnou posttranslační modifikací aminokyslin je fosforylace, při níž obvykle vzniká esterová vazba mezi deprotonovaným zbytkem kyseliny fosforečné a postranním řetězcem např. serinu.

- 1) Vypište aminokyseliny, které mohou s fosfátem tvořit esterovou vazbu, a podléhají tedy fosforylaci nejčastěji. Serin uvádět nemusíte, už to o něm bylo stejně prozrazeno.**

Standardní reakční Gibbsova energie fosforylace postranního řetězce serinu anorganickým fosfátem HPO_4^{2-} (označovaným někdy také P_i) je $\Delta G^\circ = +10,0 \text{ kJ/mol}$. Uvažujte koncentraci fosfátu v reakční směsi 10 mmol/l , což je realistický odhad vnitrobuněčné koncentrace.

- 2) Určete poměr koncentrací fosforylované a nefosforylované formy serinu v rovnováze za teploty 25°C .**

V buňce se energie potřebná k vytvoření fosfoesterové vazby získá spřažením fosforylace s hydrolyzou adenosintrifosfátu, ATP (viz obrázek). ATP i ADP mají mnoho kyselých vodíkových atomů, přičemž nejvyšší hodnota pK_a je u obou látek 6 (za přítomnosti fyziologické koncentraci soli).



Obrázek: Strukturní vzorec plně protonovaného adenosintrifosfátu.

- 3) Jaký elektrický náboj nesou ATP a ADP při pH 7?**

Ve vodném prostředí je ATP vysoce termodynamicky nestabilní. Jeho hydrolyza, probíhající při pH 7 podle rovnice



je spojena s uvolněním velkého množství energie. Standardní Gibbsova energie hydrolyzy ATP je $\Delta G^\circ = +9,4 \text{ kJ/mol}$.

- 4) Co vypovídá kladné znaménko ΔG° o průběhu hydrolyzy ve vnitrobuněčném prostředí?**

Hodnota ΔG° se vztahuje ke standardní koncentraci 1 mol/l pro všechny reaktanty i produkty, včetně protonu. Koncentrace protonů je u reakcí probíhajících za fyziologických podmínek konstantní, a má větší smysl uvažovat pH 7. Pro takovýto standardní stav se pak standardní Gibbsova energie označuje $\Delta G''$ a zahrnuje příspěvek obsahující koncentraci (aktivitu) protonu.

- 5) Vypočítejte $\Delta G''$ hydrolyzy ATP při pH 7.**

V buňce nepanuje rovnováha vzhledem k hydrolyze ATP. Ba naopak, probíhající metabolismus udržuje stálý nadbytek ATP oproti ADP; uvažujme koncentrace $[\text{ATP}] = 5 \text{ mmol/l}$, $[\text{ADP}] = 10 \text{ } \mu\text{mol/l}$, $[\text{P}_i] = 10 \text{ mmol/l}$.

- 6) Vypočítejte Gibbsovu energii ΔG hydrolyzy ATP za těchto koncentrací a pH 7.**

Výsledná záporná ΔG naznačuje, že reakce bude probíhat samovolně. Ve skutečnosti ATP hydrolyzuje sice samovolně, ale velmi pomalu.



7) Vysvětlete důvody pomalé hydrolýzy ATP.

Nakonec se podívejme na fosforylaci serinu probíhající spřaženě s hydrolýzou ATP. Využijeme vlastnosti Gibbsovy energie jako stavové veličiny.

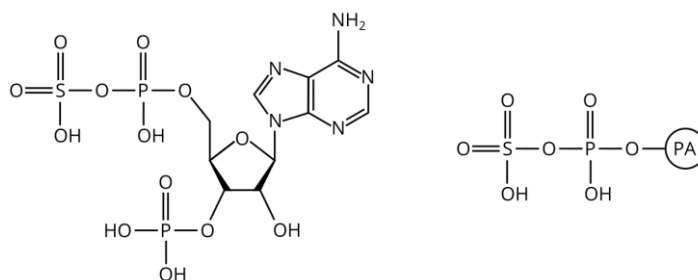
8) Jaká je hodnota ΔG° fosforylace serinu spřažené s hydrolýzou ATP při teplotě 25 °C a pH 7?

9) Jaký bude za těchto podmínek poměr koncentrací fosforylované a nefosforylované formy serinu v rovnováze? Uvažujte koncentraci ATP a ADP z otázky 6.

Sulfatace je modifikace podobná fosforylaci, a v biochemii nejběžnější je sulfatace sacharidů. Méně častá je posttranslační modifikace proteinů spočívající v sulfataci postranního řetězce tyrosinu, při níž vzniká ester kyseliny sírové. Sulfatace tyrosinu má značný vliv na interakce mezi proteiny, což se využívá v různých biologických procesech.

10) Nakreslete strukturní vzorec sulfatovaného tyrosinu (sTyr). Dbejte na správný protonační stav postranního řetězce při pH 7; pK_a zbytku kyseliny sírové má hodnotu -2,1.

Přenašečem sulfátu je 3'-fosfoadenosin-5'-fosfosulfát (PAPS), derivát adenosinmonofosfátu, který je smíšeným anhydridem kyseliny fosforečné a kyseliny sírové (viz obrázek).



Obrázek: Strukturní vzorec plně protonované formy PAPS a stručnější verze téhož.

Mechanismus sulfatace zatím nebyl zcela objasněn. Jedním z návrhů je přímý nukleofilní atak hydroxyskupiny postranního řetězce tyrosinu (aktivované přítomností vhodné báze) na atom síry v molekule PAPS.

11) Napište rovnici sulfatace probíhající přímým mechanismem; “vhodnou bázi” pište jako $R-COO^-$.