

MATERIJALI ZA SEMINARE I VJEŽBE IZ KEMIJE ZA STOMATOLOGE

Privedile: prof.dr.sc. Blaženka Foretić, prof.dr.sc. Jasna Lovrić i prof.dr.sc. Željka Vukelić

Kemija je temeljna prirodna znanost koja proučava ustroj, osobine, sastav i pretvorbu tvari, a zakonitosti koje izvodi temeljene su na interpretaciji eksperimentom dobivenih rezultata. Drugim riječima rezultati i interpretacija eksperimentom utvrđenih kemijskih promjena osnova su znanstvenih metoda i izvedenih teorijskih kemijskih zakona. Zbog toga je praktičan laboratorijski rad neizostavan dio vašeg obrazovanja u području kemije koji će vam pomoći u razumijevanju temeljnih kemijskih principa i znanja.

Prije svake vježbe studenti će tijekom seminara utvrditi teorijske osnove vježbe i dobiti od nastavnika naputke važne za rad toga radnog dana.

Na seminar i vježbe potrebno je donijeti Materijal za vježbe i kalkulator. Vježbe iz stomatološke kemije smatraju se uredno odrađenima ako student u materijalima za vježbe posjeduje sve vježbe potpisane od nastavnika koji je vodio vježbu.

Da bi vaš rad u laboratoriju bio što uspješniji i svrsishodniji potrebno je pridržavati se sljedećih uputa:

- na vježbe doći pripremljen: dobro proučiti teorijska načela na kojima se temelje praktični zadaci; sve eventualne nejasnoće prodiskutirati s nastavnikom na seminaru (pasivno sudjelovanje na vježbama nema nikakve svrhe i predstavlja gubitak vašeg vremena kao i vremena koje vam posvećuju nastavnici)
- tijekom rada **nužno** je nositi zaštitnu odjeću (kutu) i pridržavati se mjera opreza koje je potrebno poduzeti kako biste izbjegli ugrožavanje vlastite sigurnosti i sigurnosti ostalih studenata u laboratoriju;
- u laboratoriju trebaju vladati red i tišina.

Literatura:

1. N. Burger: Zbirka zadataka iz kemije, Medicinska naklada Zagreb, 2012.
2. V. Hankony, V. Ondrušek: Izabrana poglavlja fizikalne kemije, Medicinski fakultet u Zagrebu, 1990.
3. V. Hankony: Organska kemija, interna skripta
4. J. Lovrić: pH i puferi. Medicinar 2004; 45(2):20-3. <http://medicinar.mef.hr/pdf/puferi.pdf>

Pojedini dijelovi iz *Materijala za seminare i vježbe iz kemije za stomatologe* preuzeti su iz 2. izdanja Priručnika za vježbe iz medicinske kemije i biokemije za studente medicine (grupa autora, urednica izdanja J. Lovrić, Medicinska naklada Zagreb, 2012.)

SADRŽAJ

Seminar 1. Osnove kemijskog računa. Plinski zakoni.....	1-7
Seminar 2. Koligativna svojstva otopina.....	8-10
<i>Vježba 1. Priprava otopina</i>	11-12
Seminar 3. Reakcije neutralizacije	
<i>Vježba 2. Volumetrijska analiza 1. Acidimetrija i alkalimetrija</i>	13-17
Seminar 4. Termodinamičke veličine. Bioenergetika elektrokemijskih reakcija.....	18-20
Seminar 5. Reakcije oksidoredukcije	
<i>Vježba 3. Volumetrijska analiza 2. Reakcije oksidoredukcije</i>	21-23
Seminar 6. pH i puferi	
<i>Vježba 4. Određivanje vrijednosti pH. Priprava pufera i određivanje kapaciteta pufera</i>	24-29
Seminar 7. Elektroliza. Kinetika kemijskih reakcija	
<i>Vježba 5. Priprava reakcijskih smjesa i praćenje brzine kemijske reakcije</i>	30-32
<i>Vježba 6. Fizikalnokemijske metode analize: Optičke metode</i>	33-43
Seminar 8. Koloidno-disperzni sustavi	
<i>Vježba 7. Dijaliza</i>	44-49
<i>Vježba 8. Ugljikohidrati</i>	50-52
<i>Vježba 9. Aminokiseline i proteini. Lipidi</i>	53-54

1. seminar: Osnove kemijskog računa

Za pripremu seminara proučite poglavlja 1. i 3. u Zbirci zadataka iz kemije

Fizičke veličine i jedinice za iskazivanje sastava

	Fizička veličina	Simbol	Definicija	Jedinica
omjeri	Maseni omjer	ζ	$\zeta(A, B) = \frac{m(A)}{m(B)}$	
	Volumni omjer	ψ	$\psi(A, B) = \frac{V(A)}{V(B)}$	
	Množinski (količinski) ili brojevni omjer	r	$r(A, B) = \frac{n(A)}{n(B)} = \frac{N(A)}{N(B)}$	
udjeli	Množinski ili količinski udio	x	$x(A) = \frac{n(A)}{\sum(n_i)}$	%, ‰, ppm, ppb
	Maseni udio	w	$w(A) = \frac{m(A)}{\sum(m_i)} = \frac{m(A)}{m_{smjese}}$	%, ‰, ppm, ppb
	Volumni udio	φ	$\varphi(A) = \frac{V(A)}{\sum(V_i)}$	%, ‰, ppm, ppb
koncentracije	Brojeva koncentracija	C	$C(A) = \frac{N(A)}{V_{(otopine)}}$	L^{-1} , dm^{-3} , mL^{-1}
	Množinska ili količinska koncentracija	c	$c(A) = \frac{n(A)}{V_{(otopine)}}$	mol/L, mol/dm ³ μmol/mL
	Masena koncentracija	γ	$\gamma(A) = \frac{m(A)}{V_{(otopine)}}$	g/L, mg/mL, g/dm ³
	Volumna koncentracija	σ	$\sigma(A) = \frac{V(A)}{V_{(otopine)}}$	%, ‰, ppm, ppb
ostalo	Molalitet	b	$b(A) = \frac{n(A)}{m_{(otapala)}}$	mol/kg
	Gustoća tekućina	ρ	$\rho(A) = \frac{m(A)}{V(A)}$	kg/L, g/mL, g/cm ³

1. Priredite 200 g otopine¹ natrijevog karbonata molalnosti (molalitet) 1,008 mol kg⁻¹.

$$m(\text{otopine Na}_2\text{CO}_3) = 200 \text{ g}$$
$$b(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,008 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = ?$$
$$m(\text{H}_2\text{O}) = ?$$

Iz zadanog $b(\text{Na}_2\text{CO}_3) \Rightarrow n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,008 \text{ mol}$, kad je $m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ g}$

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{H}_2\text{O})} =$$
$$= \frac{1,008 \text{ mol} \cdot 105,99 \text{ g mol}^{-1}}{1106,84 \text{ g}} = 0,0965$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = w(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot m(\text{otopine Na}_2\text{CO}_3) = 0,0965 \cdot 200 \text{ g} = 19,31 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{otopine Na}_2\text{CO}_3) - m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 180,69 \text{ g}$$

U prethodno je istariranu čašu potrebno odvagati 19,31 g natrijevog karbonata, zatim uliti menzurom odmjerenih oko 180 mL vode i kapaljkom nadopuniti vodu do ukupno 180,69 g vode odnosno do ukupno 200 g otopine.

2. Kako biste priredili 100 mL otopine natrijevog klorida koncentracije 0,1 mol/L?

$$c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{otop.}) = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{NaCl}) = ?$$

$$c_A = \frac{n_A}{V_{\text{otopine}}} \Rightarrow n_A = c_A \cdot V_{\text{otopine}} \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = c_A \cdot V_{\text{otopine}}$$
$$n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad m_A = c_A \cdot M_A \cdot V_{\text{otopine}}$$

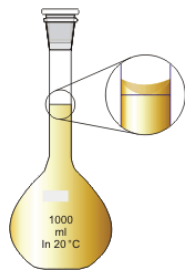
$$m(\text{NaCl}) = c(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot V(\text{otop.})$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} \cdot 58,44 \text{ g/mol}$$

$$\boxed{m(\text{NaCl}) = 0,5844 \text{ g}}$$

¹Kada je sastav otopine zadan veličinom w , x ili b otopina se priređuje vaganjem ukupne mase otopine u laboratorijskoj čaši.

Za priređivanje 100 mL otopine NaCl koncentracije 0,1 mol/L potrebno je na istariranom satnom staklu odvagati 0,58 g NaCl, kvantitativno ga prenijeti u odmjernu tikvicu od 100 mL te je do baždarne oznake nadopuniti destiliranom vodom.



Slika prikazuje odmjernu tikvicu. Na svakoj odmjernoj tikvici je oznaka volumena na vratu koja se u staklo utiskuje fluorovodičnom kiselinom. Također, na odmjernoj tikvici uvijek treba pisati koliki joj je obujam (volumen) i pri kojoj je temperaturi baždarena.

3. Priredite 100 mL otopine² natrijevog sulfata masene koncentracije 170,00 g dm⁻³ koristeći Glauberovu sol (natrijev sulfat dekahidrat, Na₂SO₄ · 10H₂O).

$$V(\text{otopine Na}_2\text{SO}_4) = 100 \text{ mL} = 0,100 \text{ L} = 0,100 \text{ dm}^3$$

$$\gamma(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 170,00 \text{ g dm}^{-3}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = ?$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \gamma(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{otopine Na}_2\text{SO}_4)$$

$$= 170,00 \text{ g dm}^{-3} \cdot 0,100 \text{ dm}^3 = 17,00 \text{ g}$$

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}$$

$$= 17,00 \text{ g} \cdot \frac{322,24 \text{ g mol}^{-1}}{142,04 \text{ g mol}^{-1}} = 38,57 \text{ g}$$

Na istarirano satno staklo potrebno je izvagati 38,57 g Glauberove soli, kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu volumena 100 mL te nadopuniti vodom do baždarne oznake.

1. Izračunajte masenu i množinsku koncentraciju 96 % etanola. Gustoća 96 %-tne etanola pri 25 °C iznosi 0,805 g/mL.

$$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 96\% = 0,96$$

$$\rho(\text{otop.}) = 0,805 \text{ g/mL} = 805 \text{ g/L}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,08 \text{ g/mol}$$

$$\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = ? \quad c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = ?$$

Jednadžbe

$$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{m(\text{otop.})} \quad \text{i} \quad \gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{V(\text{otop.})} \quad \text{izjednačimo po } m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

$$\Downarrow$$

²Kada je sastav otopine zadan veličinom c , γ ili σ , priređuje se otopina određenog **volumena** u odmjernoj tikvici.

$$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot m(\text{otop.}) = \gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot V(\text{otop.})$$

$$\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \frac{m(\text{otop.})}{V(\text{otop.})}$$

$$\Leftarrow \rho = \frac{m}{V}$$

$$\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \rho(\text{otop.})$$

$$\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,96 \cdot 805 \text{ g/L}$$

$$\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 772,8 \text{ g/L}$$

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

$$c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{V(\text{otop.})} = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{V(\text{otop.}) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

$$c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

$$c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{772,8 \text{ g/L}}{46,08 \text{ g/mol}}$$

$$c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 16,77 \text{ mol/L} \approx 16,8 \text{ mol/L}$$

Masena i množinska koncentracija (γ i c) su definirane kao masa, odnosno množina tvari (ovdje etanola) u određenom volumenu otopine. S promjenom temperature se masa, odnosno i množina etanola ne mijenja, ali se mijenja volumen otopine (općenito se tekućine šire s povećanjem temperature). Prema tome, s promjenom temperature mijenjaju se i γ i c .

Plinski zakoni

Zakon	Definicija
<i>Gay-Lussacov zakon stalnih volumnih omjera</i>	<i>plinovi se spajaju u spojeve po stalnim volumnim omjerima</i>
<i>Avogadrov zakon</i>	ako je $p_1 = p_2$, $t_1 = t_2$, i $V_1 = V_2$ onda je $n_1 = n_2$
<i>Zakon izoterme (Boyle-Mariotteov zakon)</i>	$t = \text{konst.}; \quad p_0 \cdot V_0 = p_1 \cdot V_1$
<i>Charles Gay-Lussacovi zakoni:</i> <i>1. zakon izobare</i>	$p = \text{konst.}; \quad V_t = V_o (1 + \alpha \cdot t) = V_o \left(1 + \frac{1}{273} \cdot t\right)$ $\frac{V_0}{T_0} = \frac{V_1}{T_1} = \text{konst.}$
<i>2. zakon izohore</i>	$V = \text{konst.}; \quad p_t = p_o (1 + \alpha \cdot t) = p_o \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$ $\frac{p_0}{T_0} = \frac{p_1}{T_1} = \text{konst.}$
<i>Opća plinska jednadžba</i>	$p V = n R T$ $p V = \frac{m}{M} R T$
<i>Daltonov zakon o parcijalnim tlakovima</i>	$p_u = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^k p_i$ <i>jer je</i> $n_u = n_1 + n_2 + n_3$ $p_u = \frac{R T}{V} \cdot n_u = k \cdot n_u$

$$p(\text{Pa}) \cdot V(\text{m}^3) = n(\text{mol}) \cdot R(\text{J}/(\text{K mol})) \cdot T(\text{K})$$

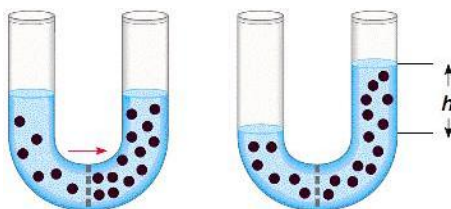
2. seminar: Koligativna svojstva otopina

Za pripremu seminara proučite poglavlje 4. u Zbirci zadataka iz kemije

U koligativna svojstva otopina ubrajamo svojstva razrijeđenih otopina koja ovise o broju otopljenih čestica ali ne i o njihovoj vrsti. To su: *osmotski tlak, povišenje vrelišta i sniženje leđišta otopina.*

Uvijek kada se neka otopina dovede u kontakt s čistim otapalom preko polupropusne membrane, koja propušta samo otapalo, ali ne i otopljenu tvar, dolazi do pojave koju nazivamo *osmoza*. Naziv osmoza potječe od grčke riječi $\sigma\mu\omicron\varsigma$ što znači guram, a odgovorna je za mnoge ravnoteže u biološkim sustavima s različitim sastavima otopina unutar i izvan stanica. Stanična membrana djeluje kao polupropusna membrana. Osmoza je općenito pojava spontanog protoka otapala kroz polupropusnu membranu iz razrijeđenije otopine u koncentriraniju sve dok se ne uspostavi ravnoteža, tj. dok se koncentracije otopljenih tvari s obje strane membrane ne izjednače. Ta je pojava razumljiva sa stanovišta termodinamike jer otapalo, koje ima viši tlak pare, i otopina nastoje izjednačiti svoje tlakove bilo difuzijom bilo osmozom.

Tijekom odvijanja osmoze se, uslijed dotoka otapala, volumen koncentriranije otopine povećava, otopina se razrijeđuje te se razina tekućine na strani polupropusne membrane gdje se nalazi koncentriranija otopina podiže za neki iznos h (vidi sliku).



Hidrostatski tlak stupca tekućine na strani membrane početno nižeg kemijskog potencijala otapala jednak je osmotskom tlaku: $\pi = \rho g h$; gdje je ρ gustoća tekućine, g akceleracija sile teže, a h visina stupca. Otuda proizlazi i jedna od mogućih definicija osmotskog tlaka koja glasi: Osmotski tlak otopine jednak je tlaku kojeg treba izvršiti (primijeniti) nad otopinom da se zaustavi osmoza kada je s druge strane membrane čisto otapalo. Uređaje kojima mjerimo osmotski tlak zovemo osmometrima.

Eksperimentalno je ustanovljeno da se osmotski tlak π razrijeđenih otopina pokorava jednadžbi:

$$\pi V = n R T$$

gdje je n množina otopljene tvari za koju je membrana nepropusna (mol) prisutna u volumenu V (m^3), R je opća plinska konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) a T termodinamička temperatura (K). Osmotski tlak je onda izražen u paskalima ($\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$). Navedena jednadžba, koju je ustanovio J. H. van't Hoff 1887. godine, je upadljivo identična s općom plinskom jednadžbom te upućuje na sličnost otopine i plina. Ona vrijedi samo za razrijeđene otopine, tj. za otopine koncentracije do približno $0,01 \text{ mol/L}$. Pri većim koncentracijama dolazi do odstupanja i jednadžba mora pretrpjeti korekcije.

Osmotski tlak je *koligativno svojstvo*. Za razliku od konstitutivnih svojstava otopina koja ovise i o koncentraciji i o vrsti otopljenih čestica, *koligativna svojstva* su ona koja ne ovise o vrsti otopljene tvari već ovise isključivo o broju otopljenih čestica odnosno o njihovoj koncentraciji:

$$\pi = c R T.$$

Tako će otopine različitih neelektrolita iste množinske koncentracije pokazivati i iste osmotske tlakove jer sadrže i isti broj čestica. Otopine pak elektrolita u pravilu pokazuju veće osmotske tlakove od onih koji bi odgovarali njihovim analitičkim koncentracijama. Kiseline, baze i većina soli naime disociraju na dva ili više iona koji onda čine samostalne, osmotski djelotvorne čestice. Tako je za NaCl, ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), ukupna koncentracija čestica u otopini dvostruko veća od koncentracije samog NaCl pa se osmotski tlak takve otopine udvostručuje. Kod slabih elektrolita treba uzeti u obzir i njihov stupanj disocijacije pa je za otopine elektrolita van't Hoff uvrstio u jednadžbu faktor korekcije i :

$$i = 1 + (\nu - 1) \alpha$$

gdje je ν broj iona na koji određeni elektrolit disocira (u slučaju NaCl je to 2), a α je stupanj disocijacije, dakle omjer broja disociranih molekula ili formulskih jedinki i ukupnog broja molekula ili formulskih jedinki. Stupanj disocijacije izražava jakost elektrolita te po definiciji može poprimiti vrijednosti od 0 do 1.

Faktorom i treba uvijek množiti izraz za osmotski tlak kada se radi s elektrolitima. Dakle:

$$\pi_{\text{elektrolita}} = i c R T$$

U medicini se osmotska aktivnost tvari u otopini izražava **osmolima** (Osm). Jedan Osmol (1000 mOsmola) je ona množina tvari koja sadrži $6,022 \cdot 10^{23}$ osmotski aktivnih čestica (dakle 1 mol). Izraz osmolarnost odnosi se na množinu osmotski aktivnih čestica po volumenu otopine. Tako 1 osmolarna otopina sadrži 1 Osmol u litri otopine. Osmolarnost dakle odgovara koncentraciji otopine neelektrolita odnosno koncentraciji otopine elektrolita pomnoženoj van't Hoffovim faktorom korekcije i izraženoj u mol/L: $\text{osmolarnost}_{\text{neelektrolita}} = c_{\text{neelektrolita}}$ odnosno $\text{osmolarnost}_{\text{elektrolita}} = i c_{\text{elektrolita}}$.

Izraz *osmolalnost* odnosi se na množinu osmotski aktivnih čestica po masi otapala. 1 osmolalna otopina sadrži 1 Osmol čestica/kg otapala. Iz izmjerene osmotskog tlaka pri određenoj temperaturi možemo odrediti koncentraciju odnosno osmolarnost otopine, a za razrijeđene otopine ($b \approx c$; $\rho_{\text{otopine}} \approx 1 \text{ g/mL}$) i osmolalnost.

Kako je vidljivo iz jednadžbe za osmotski tlak, njegovim je mjerenjem moguće odrediti i molarnu masu otopljenog tvari:

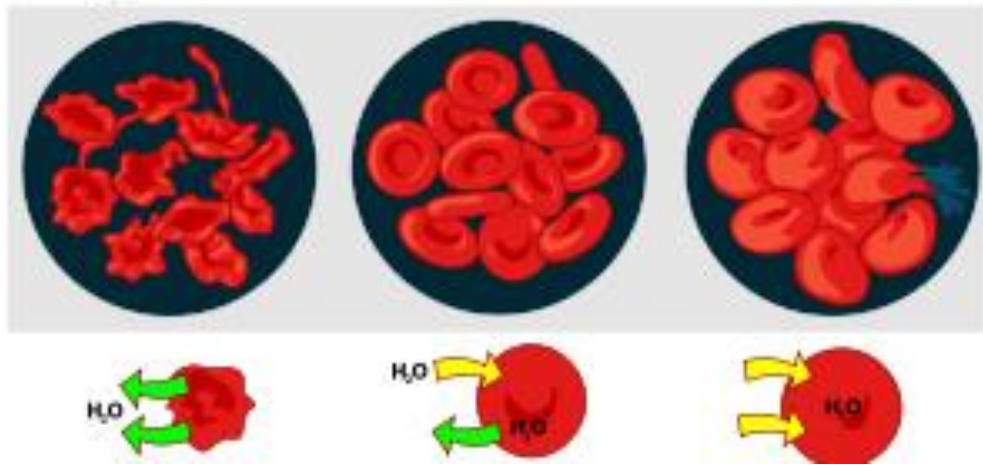
$$M = \frac{mRT}{\pi V}$$

Ta su određivanja pogodna uglavnom za tvari vrlo velike molekulske mase (malih osmotskih tlakova). Mjerenja se mogu izvoditi pri sobnim temperaturama pa se tako mogu ispitivati biološke molekule (npr. proteini) koje su osjetljive na povišenu temperaturu. Tako je molekulska masa hemoglobina prvi put pouzdano utvrđena početkom prošlog stoljeća upravo osmometrijski.

Osmoza je od velikog biološkog značaja. Njome se odvijaju mnogi procesi izmjene tvari kroz stanične membrane i regulira osmolarnost tjelesnih tekućina.

Zbog svojih velikih molekulskih masa, proteini u serumu čine manje od 0,3% ukupne osmolalnosti seruma. Elektroliti čijom disocijacijom nastaju ioni Na^+ , Cl^- i HCO_3^- , prisutni u relativno velikoj koncentraciji, najviše pridonose osmolalnosti seruma, dok je doprinos neelektrolita poput glukoze i uree, normalno prisutnih u malim koncentracijama, manji. U fiziološkim uvjetima prosječna osmolalnost u izvanstaničnoj tekućini iznosi 290 mmol/kg i u ravnoteži je s unutarstaničnom tekućinom. Promjena koncentracije osmotski aktivnih čestica u vodenom odjeljku stvara gradijent osmotskog tlaka i potiče difuziju vode prema odjeljku više osmolalnosti. Relativni volumen izvanstanične i unutarstanične tekućine ovisi o količini osmotski aktivnih čestica; glukoza prisutna u plazmi u koncentraciji 5 mmol/L ne doprinosi mnogo osmolalnosti. Natrijev ion je najvažniji za osmolalnost izvanstanične tekućine, a kalijev za unutarstaničnu osmolalnost. U stanju osmotske ravnoteže kalij–natrijeva pumpa održava konstantni unutarstanični volumen. Pri inhibiciji te pumpe s *ouabainom** raste sadržaj natrijevih iona, a snižava se količina kalijevih iona u stanici posljedica čega je depolarizacija membrane. Da bi se membrana održala neutralnom, u stanicu ulaze kloridni ioni. Volumen unutarstanične tekućine i osmotski tlak u stanici može se održati i kontrolirati također vlastitim staničnim mehanizmom – stvaranjem više osmotski aktivnih čestica. Taj mehanizam koriste stanice mozga koje se adaptiraju na porast ekstracelularne osmolalnosti na način da povećaju unutarstaničnu koncentraciju aminokiselina. Stanice bubrega se štite od hiperosmolalnog okruženja stvaranjem alkohola – sorbitola i koncentriranjem organske kiseline taurina. Nasuprot tome neke stanice, poput eritrocita, nemaju veću sposobnost samozaštite ako se izlože hipo- ili hiperosmolalnim uvjetima. Stoga je održavanje osmolalnosti plazme unutar uskog raspona od 290 do 305 mOsmol/kg vrlo značajno za integritet krvnih stanica u cirkulaciji kao i u transfuziološkim pripravcima krvi. Objasnite u kakvoj se otopini nalaze eritrociti prikazani na slici?

* **ouabain** ($\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$) – glikozid koji u visokim koncentracijama inhibira, a u niskim koncentracijama stimulira Na^+/K^+ -ATP-azu. Nalazi se u zrelih sjemenkama afričkih biljaka *Strophanthus gratus* i *Acokanthera ouabaio*.



Definirajte hipotoničnu, hipertoničnu i izotoničnu otopinu!

U odnosu na ostala koligativna svojstva, osmotski tlak pokazuje daleko najizraženiji efekt. Tako primjerice ako otopimo 5 g šećera u 200 mL vode vrelište vode u takovoj otopini će se povisiti, u odnosu na čistu vodu, za 0,04 °C, ledište će se sniziti za 0,14 °C, a osmotski tlak će biti takav da zadrži stupac vode visok 18 m!

Izračunajte:

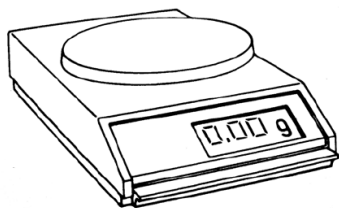
Koliku masu glukoze treba dodati otopini koja u 1 L sadrži 71 mmol Na^+ , 12 mmol K^+ , 1,5 mmol Ca^{2+} , 1,5 mmol Mg^{2+} i 90 mmol Cl^- da bi bila izotonična s krvi? Osmolarnost krvi iznosi 300 mOsmol/L. Koliki osmotski tlak će pri tjelesnoj temperaturi pokazivati dobivena otopina koja je izotonična s krvi?

1. vježba: Priprava otopina

Svrha je vježbe upoznati se s osnovnim laboratorijskim priborom i načinima pripreme otopina te instrumentalnom kvantitativnom analizom.

Na početku rada u kemijskom laboratoriju trebate savladati osnovne načine iskazivanja sastava tvari, a također i osnove kemijskog računanja (stehiometrija). Pri tom ćete rabiti nekoliko veličina kao npr. brojnost (N), množinu (n), masu (m) te izvedene veličine kao koncentraciju (c), maseni udio (w) i druge.

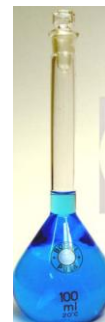
Laboratorijska tehnička vaga



Laboratorijska čaša



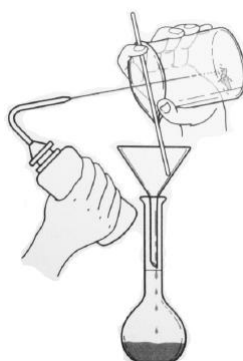
Odmjerna tikvica



pravilno očitavanje volumena



Satno staklo, lijevak,
stakleni štapić i
kapalica



kvantitativno prenošenje krutine u
odmjernu tikvicu



Menzura

Zadatak 1. Priprema otopina CuSO_4 , CoCl_2 i NaCl zadanog sastava

Reagensi i pribor:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(s)$, $\text{NaCl}(s)$ i destilirana voda

Odmjerna tikvica (100 mL), satno staklo, lijevak, pipeta, laboratorijska čaša, laboratorijska vaga, menzura (100 mL) i kapalica.

1.1. Priprema izvornih otopina CuSO_4 ili CoCl_2 određene množinske koncentracije
Prirediti 100 mL otopine _____ množinske koncentracije 0,10 mol/L.

Račun

U tu svrhu treba odvagati _____ g soli _____, prebaciti u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuniti destiliranom vodom do oznake.

1.2. Priprema otopina CuSO_4 ili CoCl_2 određene množinske koncentracije razrjeđivanjem

Korištenjem izvorne otopine _____, priređene u zadatku 1.1., pripremite 100 mL razrijeđene otopine soli množinske koncentracije 0,01 mol/L.

Račun

U tu svrhu treba uzeti _____ mL izvorne otopine _____, prebaciti u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuniti destiliranom vodom do oznake.

1.3. Priprema otopine NaCl određene molalnosti

Prirediti 100 g otopine NaCl molalnosti 0,155 mol/kg.

Račun

U tu svrhu treba u laboratorijskoj čaši izvagati _____ g NaCl, dodati menzuruom 90 mL destilirane vode, a zatim kapalicom dodavati destiliranu vodu do 100 g otopine.

Datum:

Vježbu pregledao:

3. seminar: Reakcije neutralizacije

2. vježba: Volumetrijska analiza 1. – Acidimetrija i alkalimetrija

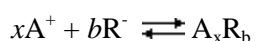
Za pripremu seminara i vježbe proučite poglavlje 2. u Zbirci zadataka iz kemije

Volumetrijska analiza jakih i slabih kiselina

Ukupnu (analitičku) koncentraciju neke kiseline moguće je odrediti postupkom volumetrijske kvantitativne analize, titracijom s lužinom točno poznate koncentracije (standardna otopina). Tako određena koncentracija često se naziva i *ukupna* ili *titracijska kiselost*. Titriramo li određeni volumen dvaju otopina različitih monoprotonskih kiselina jednakih koncentracija u oba ćemo slučaja za neutralizaciju utrošiti isti volumen lužine, iako se stvarna koncentracija vodikovih iona u otopinama kiselina možda jako razlikuje. Uzrok tome jest činjenica da je titracijska kiselost odnosno ukupna koncentracija kiseline neovisna o njenom stupnju disocijacije. *Stvarna* ili *aktualna kiselost* iskazuje se koncentracijom vodikovih iona ili pomoću vrijednosti pH, i ovisna je i o koncentraciji kiseline i o njenom stupnju disocijacije. Otopina u kojoj je koncentracija vodikovih iona veća bit će efikasnija u mnogim reakcijama u kojima sudjeluju vodikovi ioni, bit će po okusu kiselija, pokazivati će veće sniženje leđišta, veći osmotski tlak itd.

Analiitičke metode koje se temelje na mjerenju volumena dodanog reagensa nazivaju se zajedničkim imenom volumetrijske metode analize. Titracija se provodi na način da se iz birete dodaje otopina reagensa otopini ispitivanog uzorka, sve dok njena količina ne bude stehiometrijski ekvivalentna količini uzorka. Da bi neka kemijska reakcija bila primjenjiva za volumetrijsku analizu, mora se odvijati prema točno definiranom stehiometrijskom odnosu reaktanata i produkata, mora biti kvantitativna, vrlo brza, te mora postojati mogućnost određivanja završetka reakcije. Reakcije između kiselina i baza (reakcije neutralizacije) ispunjavaju navedene uvjete, a volumetrijska metoda određivanja neke kiseline titracijom sa standardnom otopinom lužine naziva se **alkalimetrija**. Kada se volumetrijski određuje nepoznata količina baze (i/ili lužine) pri čemu je reagens standardna otopina kiseline, čiji se volumen utrošen u titraciji mjeri, metoda se naziva acidimetrija. Završetak reakcije između ispitivanog uzorka i reagensa (standardne otopine) naziva se **točka ekvivalencije** i u idealnom se slučaju potpuno podudara s završnom točkom titracije u kojoj se uočava neka fizikalna promjena (primjerice promjena boje).

Računanje u volumetriji. Određivanje nepoznate količine tvari (A) u ispitivanoj otopini uzorka titracijom sa standardnom otopinom (reagens R) opisano je općenitom jednadžbom reakcije:

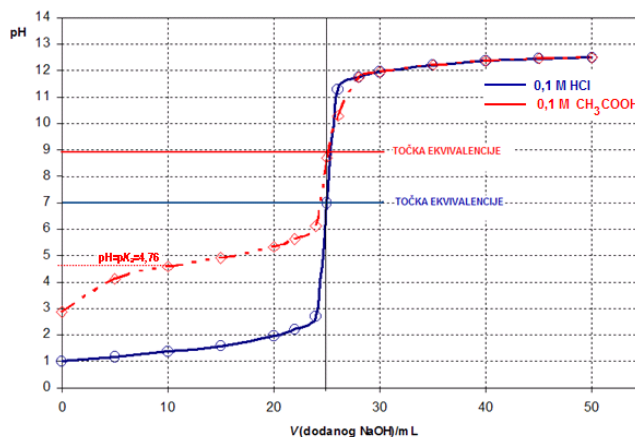


Iz izmjerenog volumena (V_R) i poznate koncentracije (c_R) utrošene standardne otopine, uz poznavanje stehiometrije kemijske reakcije (stehiometrijskih koeficijenata x i b), izračuna se nepoznata količina tvari u uzorku (n_A).

$$n_A = \frac{x}{b} \cdot n_R = \frac{x}{b} \cdot c_R \cdot V_R$$

Nadalje je moguće izračunati masu tvari A u uzorku i/ili kada je poznat volumen otopine uzorka i njezina koncentracija.

Titracijska krivulja. Grafički prikaz ovisnosti količine (ili koncentracije) ispitivanog uzorka o volumenu dodane standardne otopine tijekom postupka titracije naziva se titracijska krivulja. Pri tom, točka infleksije na krivulji označava završetak reakcije (točku ekvivalencije). Tijekom titracije ispitivane

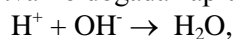


otopine kiseline standardnom otopinom lužine, koncentracija preostale kiseline u uzorku odraz je pH-vrijednosti te otopine. pH-profile titracije jake kiseline (HCl) i slabe kiseline (CH₃COOH) jakom bazom (NaOH) prikazuje slika.

Uočite da je **volumetrija** jedna od metoda kvantitativne kemijske analize. Pročitajte tekst o volumetriji) i pritom usvojite: njen temeljni princip (posebice uvjete koje mora zadovoljiti kemijska reakcija korištena u volumetriji); pojmove standardna otopina, ispitivani uzorak, indikatori, točka ekvivalencije; način rada i računanja u volumetrijskoj analizi. Uočite specifičnost **metoda neutralizacije** (acidimetrija, alkalimetrija) kao grupe metoda volumetrijske analize. Napišite jednadžbu neutralizacije (npr. fosforne kiseline i kalijevog hidroksida). Sjetite se da su omjeri stehiometrijskih koeficijenata jednadžbe ujedno i omjeri broja molekula koje ulaze u reakciju odnosno omjeri broja molova dotičnih tvari, ali ne i omjeri njihovih masa. Dakle, količine reaktanata u reakciji međusobno se odnose kao stehiometrijski koeficijenti u jednadžbi pa se iz utrošenog volumena standardne otopine (otopine poznate koncentracije) može odrediti količina tvari u ispitivanom uzorku.

Iako jednadžbu reakcije neutralizacije obično pišemo koristeći molekulske formule spojeva (npr. NaOH + HCl → H₂O + NaCl) prisjetite se da su jake kiseline, jake baze te soli u otopini disocirane, pa bi jednadžbu neutralizacije bilo točnije pisati naglasivši prisutne ione (npr. Na⁺ + OH⁻ + H⁺ + Cl⁻ → H₂O + Na⁺ + Cl⁻).

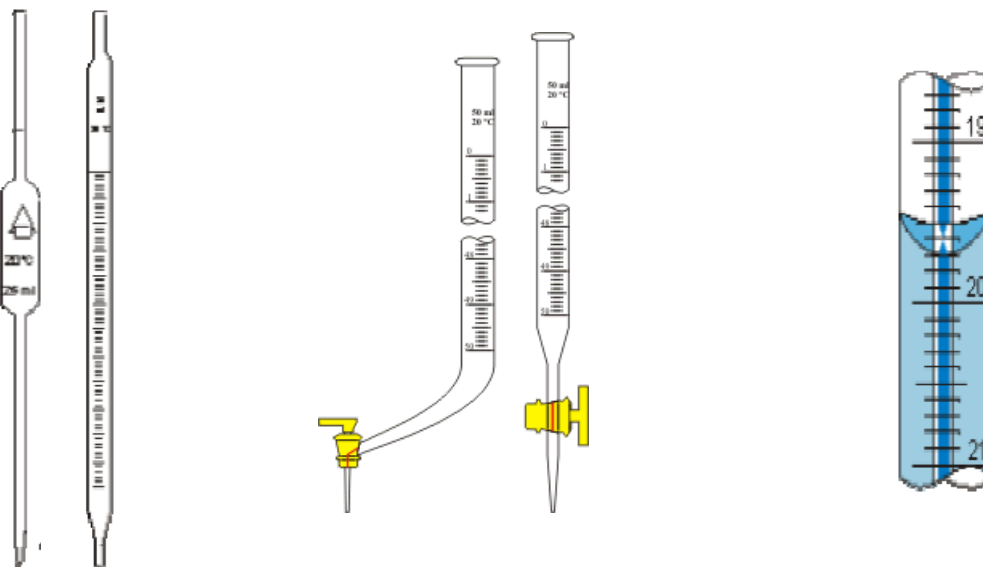
Uočite da je ono što se pri neutralizaciji stvarno događa zapravo:



odnosno točnije



Upoznajte laboratorijsko posuđe, posebice pipete i birete koje ćete rabiti na vježbama.



Odgovorite na pitanja: Što je titracija?

U kojem trenutku titracije i zašto reagira indikator koji promjenom boje pokazuje kraj titracije?

Da li je trenutak završetka titracije ujedno i stehiometrijski završetak reakcije neutralizacije odnosno točka ekvivalencije?

Obratite pozornost na činjenicu da se za titraciju otopina slabe kao i jake monoprotanske kiseline istih koncentracija utroši jednaki volumen standardne otopine lužine određene koncentracije.

Zadaci:

(Prva se dva zadatka odnose na praktični rad, dok su ostali zadaci samo računski!)

UPOZORENJA:

- s lužinama i otopinama kiselina postupajte oprezno!
- ne prenosite boce s reagensijama niti birete s jedne strane laboratorija na drugu;
- standardnu otopinu u bocama ulijevajte u biretu pomoću lijevka i ne zaboravite maknuti lijevak s birete.

1. *Odredite masu natrijevog hidroksida u otopini uzorka razrijeđenog na 100 mL titracijom standardnom otopinom solne (kloridne) kiseline ($c(\text{HCl}) = 0,0948 \text{ mol/L}$) uz indikator metiloranž.*

Reagensi i pribor

Standardna otopina HCl, $c = 0,0948 \text{ mol/L}$;

Uzorak: 100 mL otopine NaOH nepoznate koncentracije; Indikator: metiloranž;

Odmjerna tikvica (100 mL), Erlenmeyerova tikvica, pipeta (10 mL), bireta, čaše.

Postupak

Prijenosnom pipetom odmjerite 10 mL otopine uzorka NaOH i prebacite u Erlenmeyerovu tikvicu, dodajte 2 kapi metiloranža i promiješajte. Titrirajte standardnom otopinom HCl (u bireti) do pojave crvene boje koja se mora zadržati barem oko pola minute. Očitajte i zabilježite volumen standardne otopine utrošen u titraciji. Postupak ponovite još dva puta. Vrijednosti utrošenih volumena standardne otopine međusobno se mogu razlikovati za najviše $\pm 0,05 \text{ mL}$ (jednu kap). Izračunajte srednju vrijednost triju volumena standardne otopine utrošenih u titraciji.

$V(\text{std. otop.})_1 =$ _____

$V(\text{std. otop.})_2 =$ _____

$\overline{V}(\text{std. otop.}) =$ _____

$V(\text{std. otop.})_3 =$ _____

Reakciju prikaži kemijskom jednadžbom i na temelju stehiometrijskog odnosa reaktanata izračunaj masu natrijeva hidroksida u analiziranom uzorku.

2. Odredite masu kloridne (solne) kiseline u otopini uzorka razrijeđenog na 100 mL titracijom standardnom otopinom natrijevog hidroksida ($c(\text{NaOH}) = 0,1046 \text{ mol/L}$) uz indikator fenolftalein.

Reagensi i pribor

Standardna otopina NaOH, $c = 0,1046 \text{ mol/L}$;

Uzorak: 100 mL otopine HCl nepoznate koncentracije;

Indikator: 1 %-tna alkoholna otopina fenolftaleina;

Odmjerna tikvica (100 mL), Erlenmeyerova tikvica, pipeta (10 mL), bireta, čaše.

Postupak

Prijenosnom pipetom odmjerite 10 mL otopine uzorka HCl i prebacite u Erlenmeyerovu tikvicu, dodajte 2 kapi fenolftaleina i promiješajte. Titrirajte standardnom otopinom NaOH (u bireti) do pojave crvenoljubičaste boje koja se mora zadržati barem oko pola minute. Očitajte i zabilježite volumen standardne otopine utrošen u titraciji. Postupak ponovite još dva puta. Vrijednosti utrošenih volumena standardne otopine međusobno se mogu razlikovati za najviše $\pm 0,05 \text{ mL}$ (jednu kap). Izračunajte srednju vrijednost triju volumena standardne otopine utrošenih u titraciji.

$V(\text{std. otop.})_1 = \underline{\hspace{2cm}}$

$V(\text{std. otop.})_2 = \underline{\hspace{2cm}}$

$V(\text{std. otop.})_3 = \underline{\hspace{2cm}}$



$\overline{V(\text{std. otop.})} = \underline{\hspace{2cm}}$

Reakciju prikaži kemijskom jednadžbom i na temelju stehiometrijskog odnosa reaktanata izračunaj masu kloridne kiseline u analiziranom uzorku.

3. Uzorak otopine sumporne (sulfatne) kiseline nepoznate koncentracije volumena 5 mL razrijeđen je destiliranom vodom do 100 mL. Titracijom 10 mL razrijeđenog uzorka utrošen je $V(\text{srednji}) = 9,55 \text{ mL}$ standardne otopine natrijevog hidroksida koncentracije $0,1055 \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunajte koncentraciju kiseline u uzorku.
4. Uzorak natrijeve lužine nepoznate koncentracije volumena 6 mL razrijeđen je destiliranom vodom do 100 mL. Titracijom 10 mL razrijeđenog uzorka utrošen je $V(\text{srednji}) = 10,05 \text{ mL}$ standardne otopine solne kiseline koncentracije $0,0985 \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunajte koncentraciju lužine³.

Datum:

Vježbu pregledao:

³ Vodene otopine topljivih hidroksida IA i II A skupine nazivaju se lužinama.

4. seminar

Termodinamičke veličine. Bioenergetika elektrokemijskih reakcija.

Za pripremu seminara proučite poglavlje 8. u Zbirci zadataka iz kemije, kao i poglavlja Termodinamika i Elektrokemijske reakcije iz Izabраниh poglavlja fizikalne kemije

Koncentracije pojedinih slobodnih iona u biološkim uzorcima (krv, serum, plazma, mokraća, homogenat tkiva), kao dijagnostički parametri, danas se najčešće određuju potenciometrijski. Potenciometrija se zasniva na mjerenju razlike potencijala⁴ između dvije elektrode, odnosno elektromotorne sile⁵ (E_{MS}) koja nastaje elektrokemijskim procesom u galvanskom članku čiju komponentu čini i otopina uzorka. Elektromotorna sila članka je ovisna o aktivitetu odnosno koncentraciji⁶ ispitivanog iona u otopini.

Elektrokemijski sustav načinjen od pločice nekog metala - elektrode, uronjene u otopinu elektrolita koja sadrži ione toga metala je **polučlanak** ili **redoks-sustav**. Redoks-sustav je dakle definiran parom kemijskih jedinki u oksidiranom i reduciranom obliku, i dogovorno se označava kao: oksidirani oblik/reducirani oblik (npr. H^+/H_2 , Ca^{2+}/Ca , Pb^{4+}/Pb^{2+} , Cl_2/Cl^- , CrO_4^{2-}/Cr^{3+}). I za polučlanak se uvriježio naziv elektroda. Dva polučlanka čine **galvanski članak** povežu li se tako da su im elektrode spojene žicom, a otopine elektrolita u kontaktu preko polupropusne membrane ili putem elektrolitskog mosta⁷, kroz koju mogu difundirati odgovarajući ioni iz jedne u drugu otopinu, iako su otopine odijeljene. Takav uređaj prevodi kemijsku energiju u električnu, odnosno proizvodi istosmjernu električnu struju.

Kad se u novonastalom polučlanku, na dodirnoj površini metala i otopine, uspostavi dinamička ravnoteža između atoma metala i njegovih iona, tj. između reduciranog i oksidiranog oblika, metal posjeduje više elektrona negoli otopina. Zato se na metalu stvara negativan naboj, a u otopini pozitivan naboj što rezultira razlikom električnog potencijala koji se naziva potencijalom polučlanka. Apsolutnu vrijednost potencijala polučlanka (tzv. elektrodni potencijal) nije moguće izmjeriti. Moguće je mjeriti samo elektromotornu silu članka koja predstavlja maksimalnu razliku potencijala između dva polučlanka, a mjerenje se vrši galvanometrom ili voltmetrom. Stoga je dogovoreno da se **elektrodni potencijal**, E , pojedine elektrode određuje relativno u odnosu prema potencijalu standardne vodikove elektrode, koji je definiran kao 0,0000 V pri svim temperaturama. U praksi, to je elektromotorna sila članka sastavljenog od dane elektrode i standardne vodikove elektrode. Elektrodni potencijal se naziva i **redukcijskim potencijalom** jer se odnosi na **reakciju redukcije** dane elektrode. Po svojoj vrijednosti, on može biti negativniji ili pozitivniji od potencijala standardne vodikove elektrode.

Standardnu vodikovu elektrodu (S.H.E.) čini pločica platine prevučena spužvastom platinom⁸, uronjena u otopinu kloridne kiseline koncentracije $c(HCl)=1,35$ mol/L definirane temperature, obično 25 °C (298,15 K), u kojoj je aktivitet H^+ -iona jedan, $a(H^+)=1$. Na platinsku pločicu struji plinoviti vodik pod tlakom 101 325 Pa, pa se platinska pločica ponaša kao pločica vodika. S.H.E. predstavlja redoks-sustav H^+/H_2 , definiran reakcijom redukcije $2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$, čiji potencijal, prema dogovoru, iznosi $E^\ominus(H^+/H_2) = 0,0000$ V.

Elektrodni potencijal elektrode (točnije svakog redoks-sustava) u standardnom stanju definiran je kao **standardni elektrodni potencijal** ili **standardni redukcijski potencijal**, E^\ominus , redoks-sustava. Redoks-sustav je u **standardnom stanju** kad su aktiviteti njegovog oksidiranog i reduciranog oblika jednaki jedan, pri tlaku 101325 Pa i danoj temperaturi, obično 25 °C. Elektrodom u standardnom stanju smatra se pločica metala uronjena u otopinu iona toga metala čiji je aktivitet jedan, $a^\ominus = 1$, pri tlaku 101325 Pa i danoj temperaturi. U ovom je slučaju reducirani oblik (metal) u čvrstom stanju, pa je, prema dogovoru, njegov aktivitet jedan. Općenito, u nekoj redoks-reakciji, redoks-sustav

⁴ Razlika potencijala dviju elektroda naziva se i naponom članka.

⁵ Elektromotorna sila članka jednaka je maksimalnoj razlici električnih potencijala dviju elektroda; razlika potencijala je maksimalna kad člankom ne teče struja.

⁶ Aktivitet (a) je stvarna ili efektivna koncentracija soli odnosno iona u otopini i uvodi se stoga što analitičke koncentracije (c) soli u otopini obično nisu i efektivne (djelotvorne) koncentracije, a što je posljedica međuionskih djelovanja. Odnos aktiviteta i koncentracije soli (iona) u otopini dan je izrazom: $a_B = \gamma \cdot c(B)/\text{mol dm}^{-3}$, gdje je γ koeficijent aktiviteta (obično manji od 1). Aktivitet (a) je jednak analitičkoj koncentraciji (c) tek kod beskonačnog razrijeđenja, ali u razrijeđenim otopinama, kad se γ približava 1, vrijedi $a \approx c$.

⁷ Najjednostavniji elektrolitski most čini otopina nekog elektrolita, obično zasićena otopina KCl, smještena u staklenu U-cijev čije krajeve zatvara neka polupropusna membrana.

⁸ Spužvasta ili crna platina može adsorbirati volumen vodika 800 puta veći.

negativnijeg standardnog redukcijskog potencijala otpušta elektrone, dakle njegov se reducirani oblik oksidira, a prima ih redoks-sustav pozitivnijeg standardnog redukcijskog potencijala, dakle njegov se oksidirani oblik reducira. Standardni redukcijski potencijali redoks-sustava svrstani su u niz, redom od negativnijeg prema pozitivnijem. Što je E^\ominus nekog redoks-sustava negativniji, to je reducirani oblik toga redoks-para bolji reducens, odnosno to je veća tendencija polureakcije da se zbiva kao reakcija oksidacije. Obrnuto, što je E^\ominus redoks-sustava pozitivniji, to je oksidirani oblik toga redoks-para bolji oksidans, odnosno to je veća tendencija polureakcije da se zbiva kao reakcija redukcije. Primjerice, litij je najjači reducens, a fluor najjači oksidans.

Potencijal svakog pojedinog redoks-sustava mijenja se s promjenom aktiviteta njegovog oksidiranog ili reduciranog oblika, te s promjenom temperature. Pri uobičajenoj temperaturi, 25 °C, potencijal redoks-sustava ovisi o trenutnim aktivitetima njegovog oksidiranog i reduciranog oblika u otopini (nestandardno stanje). Ovisnost elektrodnog potencijala o spomenutim čimbenicima dana je **Nernstovom jednadžbom**:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{oks}})^{\nu(\text{o})}}{(a_{\text{red}})^{\nu(\text{r})}}$$

gdje je:

- E - opažena vrijednost elektrodnog potencijala;
- E^\ominus - standardni elektrodni potencijal (pri $a_{\text{oks}} = a_{\text{red}} = 1$);
- R - opća plinska konstanta, 8 314 JK⁻¹mol⁻¹;
- T - termodinamička temperatura;
- z - broj elektrona koji se razmjenjuje u jediničnoj redoks-reakciji;
- F - Faradayeva konstanta, 96 485 C mol⁻¹;
- a_{oks} - aktivitet iona u oksidiranom obliku u otopini;
- a_{red} - aktivitet iona u reduciranom obliku u otopini;
- $\nu(\text{o})$ - stehiometrijski koeficijent iona u oksidiranom obliku;
- $\nu(\text{r})$ - stehiometrijski koeficijent iona u reduciranom obliku.

Uvrste li se u jednadžbu vrijednosti konstanti (R , F), temperatura od 298,15 K, prirodni logaritam prevede u dekadski⁹ te ako su stehiometrijski koeficijenti jednaki jedan dobiva se:

$$E = E^\ominus + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{a_{\text{oks}}}{a_{\text{red}}}$$

Prema tome, vrijednost elektrodnog potencijala pojedinog redoks-sustava, pri određenoj temperaturi, ovisi o aktivitetima oksidiranog i reduciranog oblika iona u otopini. Ako se bilo oksidirani, bilo reducirani oblik redoks-sustava nalazi u **čvrstoj fazi**, tada je, prema dogovoru, njegov **aktivitet** uvijek **1**. Tipičan polučlanak, metalna elektroda uronjena u otopinu svojih iona, je redoks-sustav čija je reducirana forma (metal) u čvrstoj fazi, pa će njegov elektrodni potencijal pri 25 °C biti:

$$E = E^\ominus + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log a_{\text{oks}}$$

odnosno ovisit će **samo o aktivitetu iona** metala, tj. oksidiranog oblika, u otopini elektrolita. Iz danog je izraza jasno da je pri određenim uvjetima elektrodni potencijal to pozitivniji što je koncentracija danih iona u otopini veća, i to je osnova potencijometrijskog određivanja koncentracije pojedinih iona u otopini uzorka.

Kada se dvije elektrode različitog potencijala spoje u galvanski članak, struja elektrona poteče žicom s elektrode s negativnijim elektrodnim potencijalom na elektrodu s pozitivnijim elektrodnim potencijalom. Na negativnijoj elektrodi, koja otpušta elektrone, događa se proces oksidacije reduciranog oblika (npr. atoma metala, $M_{\text{neg}} - x e^- \rightarrow M_{\text{neg}}^{x+}$) toga redoks-sustava. Obrnuto, na pozitivnijoj elektrodi, koja prima elektrone, događa se proces redukcije oksidiranog oblika (npr. metalnih iona iz otopine, $M_{\text{poz}}^{y+} + y e^- \rightarrow M_{\text{poz}}$) toga redoks-sustava. Katoda je ona elektroda na kojoj se odvija proces redukcije, a anoda, elektroda na kojoj se odvija proces oksidacije. Dakle, u galvanskom članku, pozitivnija je elektroda ((+)-pol) **katoda**, a negativnija elektroda ((-)-pol) **anoda**.

Razlika potencijala dviju elektroda galvanskog članka jednaka je elektromotornoj sili toga članka (E_{MS}) prema izrazu:

$$E_{\text{MS}} = E_{\text{pozitivnije elektrode}} - E_{\text{negativnije elektrode}}$$

⁹ Za preračunavanje vrijedi: $\ln x \approx 2.303 \log x$.

Za E_{MS} uvriježio se naziv **potencijal članka** ili **potencijal redoks-reakcije** ($E_{r.r.}$). Sa $E_{r.r.}$ obično se označava potencijal onih redoks-reakcija koje se ne zbivaju u klasičnom članku, već mogu teći u otopini, kao što su, primjerice, redoks-reakcije u biološkim sustavima.

Standardni elektrodni (redukcijski) potencijali (E^\ominus) nekih redoks-sustava pri 25 °C

Reakcija na elektrodi	E^\ominus/V
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,045
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,924
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,866
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,714
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,363
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,663
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0,830
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,763
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,440
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,250
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,136
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,126
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,037
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,153
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,337
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,520
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0,536
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,771
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,799
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0,854
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Hg}^+(\text{aq})$	+0,920
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1,087
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,230
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,230
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,330
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,360
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,510
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,770
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2,870

5. seminar: Reakcije oksidoredukcije

3. vježba: Volumetrijska analiza 2. - Reakcije oksidoredukcije

Za pripremu seminara proučite poglavlje 2. u Zbirci zadataka iz kemije

Od volumetrijskih metoda kvantitativne kemijske analize koje se temelje na provođenju redoks-reakcija (tzv. metode oksidoredukcije) pobliže ćete naučiti manganometriju, jodimetriju i jodometriju. Ukoliko vam nedostaje predznanje, ponovite srednjoškolsko gradivo o redoks-reakcijama.

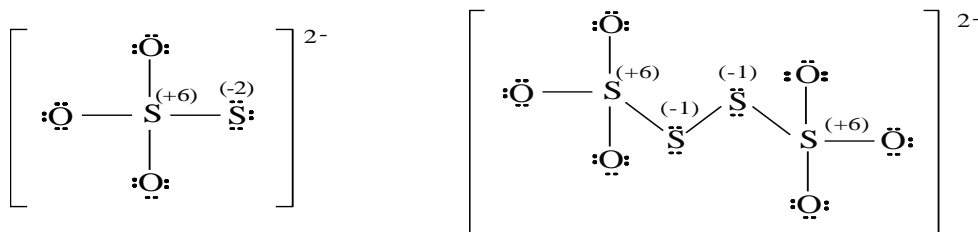
Oksidacija je svako spajanje tvari s kisikom, svaki gubitak atoma vodika (dehidrogenacija) ili svaki gubitak elektrona koji vodi do povećanja pozitivnog ili smanjenja negativnog naboja atoma, atomske skupine ili iona. *Redukcija* je svaki primitak atoma vodika (hidrogenacija) ili svaki primitak elektrona koji vodi do smanjenja pozitivnog ili povećanja negativnog naboja atoma, atomske skupine ili iona. Svaka tvar koja *prima elektrone* zove se oksidacijsko sredstvo ili *oksidans*, a svaka tvar koja *gubi elektrone* je redukcijsko sredstvo ili *reducens*.

Oksidansi i reducensi nisu jednako efikasni u oksidoredukcijskim procesima. Neki su jači, drugi slabiji ovisno o njihovom afinitetu prema elektronima. Jaki oksidansi posjeduju izrazito veliki afinitet prema elektronima. Afinitet neke tvari prema elektronima izražava se redukcijskim potencijalom, a što je on viši (pozitivniji) to je tvar jače oksidacijsko sredstvo (KMnO_4 , O_2).

Upozoravamo da je kod računanja u jodometriji pri pisanju stehiometrijskih odnosa joda i permanganata odnosno joda i tiosulfata kemijski smislenije u omjer uvrstiti količinu elementarnog joda koji je u reakciji uistinu u stehiometrijskom odnosu spram permanganata odnosno tiosulfata. Tako će, prema redoks jednadžbama navedeni odnosi biti:

$$\frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{5}{2}; \quad \frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = \frac{1}{2};$$

Iz dolje prikazanih strukturnih formula *iona tiosulfata* i *tetrionata* uočite one atome sumpora koji sudjeluju u redoks-procesu.



Princip rada (titriranje otopine reducensa standardnom otopinom oksidansa i obrnuto) i **računanja** u ovoj vježbi analogan je onom iz prethodne.

POSTUPAK MANGANOMETRIJSKE ANALIZE

- uzorak otopine reducensa (FeSO_4) u odmjernoj tikvici od 100 cm^3 nadopuni destiliranom vodom do baždarne oznake i dobro promućkaj;
- 10 cm^3 razrijeđenog uzorka otpipetiraj prijenosnom pipetom u Erlenmeyerovu tikvicu;
- dodaj oko 10 cm^3 otopine sumporne kiseline ($w = 20\%$);
- titriraj standardnom otopinom kalijevog permanganata u bireti;
- očitaj i zabilježi volumen standardne otopine utrošen u titraciji.

Postupak ponovi još najmanje dva puta. Vrijednosti utrošenih volumena standardne otopine međusobno se mogu razlikovati za najviše $\pm 0,05 \text{ cm}^3$ (jedna kap).

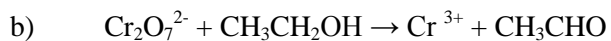
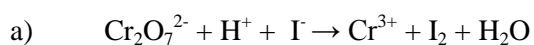
Izračunaj srednju vrijednost triju volumena standardne otopine utrošenih u titraciji.

Reakciju prikaži djelomičnim jednadžbama oksidacije i redukcije i na temelju stehiometrijskog odnosa reaktanata izračunaj masu reducensa u analiziranom uzorku.

3. Uzorak otopine oksalne kiseline ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) nepoznate koncentracije volumena 20 mL razrijeđen je vodom do 100 mL. Titracijom 10 mL razrijeđenog uzorka u sulfatno kiselom mediju utrošen je $V(\text{srednji})=9,55$ mL standardne otopine kalijeveg permanganata (KMnO_4) koncentracije 0,0210 mol/L. Izračunajte koncentraciju kiseline u uzorku.

4. Izračunajte masu kalijeveg permanganata u otopini uzorka, zakiseljenog sumpornom kiselinom uz suvišak kalijeveg jodida, ako je titracijom standardnom otopinom natrijevog tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) koncentracije 0,0985 mol/L utrošen volumen od 9,15 mL.

6. Pomoću parcijalnih ionskih jednadžbi uravnotežite reakcije:



Datum:

Vježbu pregledao:

6 . seminar: pH i puferi

4. vježba: Određivanje vrijednosti pH. Priprava pufera i određivanje kapaciteta pufera.

Za pripremu seminara proučite poglavlje 7. u Zbirci zadataka iz kemije i poglavlje Otopine elektrolita iz Izabranih poglavlja fizikalne kemije, te nastavni tekst pH i puferi iz Medicinara

A. Kolorimetrijsko određivanje vrijednosti pH

Metoda se osniva na upotrebi indikatora. To su često slabe organske kiseline kojima je protonirani i neprotonirani oblik različite građe, pa mogu imati različitu boju u kiselom, neutralnom ili bazičnom mediju. Svaki indikator mijenja boju u određenom rasponu pH (tablica 1). Indikatori mogu biti otopine ili otopine nanosene na trake filtrirnog papira, tzv. indikatorski papir. Da bi se područje upotrebe indikatora povećalo, često se priređuju smjese indikatora, tzv. univerzalni indikatori, koji mogu pokrivati područje pH od 0 do 14. Boja koju daje indikator s ispitivanom otopinom uspoređuje se s bojom referentnih otopina poznatog pH ili s odgovarajućom skalom boja priloženom uz upotrijebljeni indikatorski papir. Korištenjem indikatorskih papirića može se pH odrediti samo približno. Određivanje indikatorskim papirićima nije prikladno za obojene otopine, viskozne tekućine, bezvodne sustave, u prisutnosti jakih oksidansa ili reducensa.

Tablica 1. Česti kiselo-bazni indikatori

Indikator	Boja	pH u području prijelaza boje		
metiloranž	crvena – žuta	3,1 – 4,4		
lakmus	crvena – plava	4,5 – 8,3		
bromtimolno modriilo	žuta – zelena - modra	5,5 – 9,0		
fenolftalein	bezbojna – crvenoljubičasta	8,2 – 10,0		
	kiselo (protonirani oblik)	neutralno	bazično (neprotonirani oblik)	
lakmus	crvena	ljubičasta	plava	
metiloranž	crvena	narančasta	žuta	
fenolftalein	bezbojna	bezbojna	ljubičasta	

Tablica 2. pH-vrijednosti nekih vodenih otopina

	pH		pH
čisti želučani sok (želučana kiselina)	1,0 – 3,0	destilirana voda izložena zraku	5,5
urin	4,8 – 7,5	vodovodna voda (Zagreb)	7,2
slina	6,4 – 6,9	morska voda	7,0 – 8,3
krvni serum	7,4		
likvor	7,4	sok naranče	2,5 – 4,4
suze	7,4	ocat	2,4 – 3,4
pankreasni sok	7,5 – 8,0	mlijeko	6,6 – 6,9
žuč	8,0	sredstva za depilaciju	12

B. Elektrokemijsko mjerenje pH

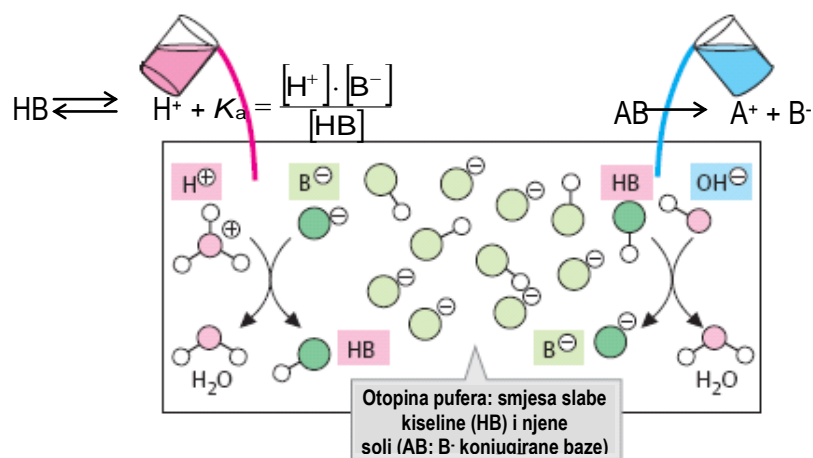
Mjerenje pH elektrokemijski osniva se na mjerenju razlike potencijala članka koji je sastavljen od jedne mjerene elektrode, kojoj se potencijal mijenja s promjenom koncentracije vodikovih iona i jedne referentne elektrode čiji je potencijal neovisan o pH. Potencijal svake elektrode ovisi o vrsti

tvari od kojih je elektroda izgrađena i o koncentraciji elektrolita u koji je elektroda uronjena. Danas je uvriježena uporaba tzv. kombinirane elektrode. Mjerni uređaj za elektrokemijsko (potenciometrijsko) određivanje pH-vrijednosti naziva se pH-metar.

PUFERI

Koncentracija vodikovih iona odnosno pH utječe na tijek mnogih kemijskih a naročito biokemijskih reakcija. Općenito su biološki procesi izuzetno osjetljivi na koncentraciju vodikovih iona i na njenu promjenu. Ti procesi teku povoljno kod određenog i nepromjenjivog pH. Konstantnost pH postiže se u laboratoriju dodatkom *pufera*. U biološkim procesima puferi su bitni sastojci reakcijskih sustava a nastaju i održavaju se u povoljnoj koncentraciji prikladnim mehanizmima. Puferi su smjese slabih kiselina i njihovih soli odnosno slabih baza i njihovih soli. U smislu Brönstedove teorije puferi predstavljaju smjesu slabe kiseline i njezine konjugirane baze, odnosno smjesu slabe baze i njezine konjugirane kiseline. Razrjeđujemo li puferske otopine vodom, pH se gotovo i ne mijenja. Dodaje li se puferskoj otopini jaka kiselina ili jaka baza pufer se opire promjeni, te se pH samo neznatno mijenja.

Što se zbiva kad se pomiješaju otopine slabe kiseline i njene soli (konjugirane baze)?



Ako je kiselina HB slaba, tada je u ravnotežnom stanju u otopini i količina aniona B⁻ nastalih njenom disocijacijom mala. Sol AB je kao jaki elektrolit u otopini praktički potpuno disocirana te je stoga količina soli AB ekvivalentna količini aniona B⁻. Pomiješamo li otopine slabe kiseline i njene soli, u nastalom se sustavu nalazi daleko više aniona B⁻ nastalih disocijacijom soli. Zbog povećane koncentracije zajedničkog aniona B⁻ u takvom će sustavu doći do reakcije tih iona s vodikovim ionima, te će se koncentracija vodikovih iona smanjiti. Ravnoteža procesa disocijacije slabe kiseline HB pomaknut će se ulijevo, tj. njena će disocijacija biti još slabija. Ova se pojava naziva *efekt zajedničkog iona*. Općenito se može reći da će se dodatkom iona koji je zajednički slabom i jakom elektrolitu smanjiti disocijacija slabog elektrolita. Sustav se ponaša u skladu s Le Châtelierovim načelom popustljivosti. Novo-uspostavljen ravnotežni odnos koncentracija slabe kiseline, soli i vodikovih iona u takvom sustavu (puferska smjesa) definiran je izrazom za konstantu ravnoteže koja opisuje disocijaciju slabe kiseline:

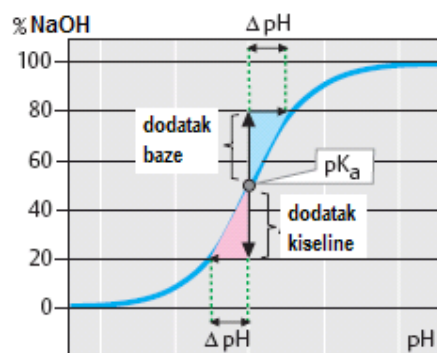
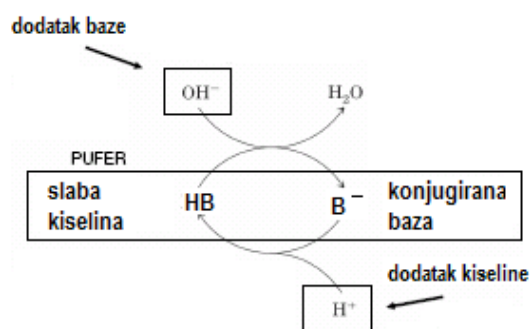
$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [B^-]}{[HB]} = \frac{[H^+][sol]}{[kiselina]} = \frac{[H^+][konjug. baza]}{[kiselina]}$$

Logaritmiranjem i izražavanjem pH dobiva se tzv. Henderson – Hasselbalchova jednačba koja glasi:

$$pH = pK_a + \log \frac{[sol]}{[kiselina]}$$

Kapacitet pufera

Pufer se opire promjeni vrijednosti pH uzrokovanoj dodatkom strane kiseline ili baze. Jednaku zaštitnu moć



(efikasnost) prema dodatku i kiseline i baze imat će puferska smjesa slabe kiseline i njene soli samo kada su njihove količine jednake tj. kada je $\text{pH} = \text{p}K_a$ (uočite iz prikazane titracijske krivulje da je promjena pH u tom području najmanja). Stoga se pufer smatra efikasnim kada vrijedi:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \text{ odnosno } \text{pOH} = \text{p}K_b \pm 1$$

Zaštitna moć pufera međutim ovisi osim o sastavu pufera, i o količini komponenata pufera u određenom volumenu puferske smjese te o količini dodane kiseline i/ili baze. Stoga, mjera zaštitne moći pufera je *kapacitet pufera*. Kapacitet pufera bit će to veći što je moguće dodati više kiseline ili baze uz manju promjenu pH:

$$C_{\text{pufer}} = \frac{\Delta n(\text{baza})}{V(\text{pufer}) \cdot \Delta \text{pH}} = - \frac{\Delta n(\text{kiseline})}{V(\text{pufer}) \cdot \Delta \text{pH}}$$

PRIPREMA FOSFATNOG PUFERA

Fosfatni pufer je smjesa dihidrogenfosfata, H_2PO_4^- i hidrogenfosfata, HPO_4^{2-} . Djelovanje fosfatnog pufera značajno je za regulaciju pH u stanici gdje je koncentracija fosfata nekoliko puta veća nego u izvanstaničnom prostoru. Fosfatni pufer se priređuje iz izvornih otopina natrijeva hidrogenfosfata i kalijeva dihidrogenfosfata jednakih koncentracija prema priloženoj tablici.

Sastav puferskih smjesa fosfatnog pufera (2-12) i njihov pH (po Sörensenu)

epruveta br.	$V(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ mL	$V(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ mL	pH
1	10,00	0,00	9,18
2	9,50	0,50	8,04
3	9,00	1,00	7,73
4	8,00	2,00	7,38
5	7,00	3,00	7,17
6	6,00	4,00	6,98
7	5,00	5,00	6,81
8	4,00	6,00	6,64
9	3,00	7,00	6,47
10	2,00	8,00	6,24
11	1,00	9,00	5,91
12	0,50	9,50	5,59
13	0,00	10,00	4,49

Zadaci: Prva 4 zadatka se odnose na praktični rad, dok su preostali zadaci računski.

Zadatak 1. Priprema fosfatnog pufera i određivanje njegovog kapaciteta

Postupak

Koristeći se podacima iz tablice, u Erlenmeyerovoj tikvici priredite 10 mL fosfatnog pufera zadane vrijednosti pH. Dodajte 2 kapi bromtimolnog modrila, promiješajte, otopinu prebacite u epruvetu i boju usporedite sa skalom boja koje sadrže sve puferske smjese navedene u Sørensenovoj tablici te tako provjerite zadanu pH-vrijednost.

Otopinu prebacite u Erlenmeyerovu tikvicu i dodajte zadani volumen ____ (mL) 0,01 M otopine NaOH ili HCl. Dodajte još ____ kapi indikatora, promiješajte, te vratite dio otopine u epruvetu i ponovno usporedite boju sa skalom puferskih otopina. Očitajte vrijednost pH!

Za svako određivanje kapaciteta pufera potrebno je prirediti novih 10 mL pufera.

Izračunajte ΔpH i kapacitet pufera prema dodatku kiseline/baze!

Zadatak 2. Suzbijanje disocijacije octene kiseline dodatkom zajedničkog iona

Reagensi i pribor: Otopine CH_3COOH i CH_3COONa ($c = 0,1 \text{ mol/L}$); 0,05 %-tna otopina metiloranža; Epruvete, kapalice.

Postupak

U dvije epruvete ulijte po 3 mL otopine octene kiseline, u svaku dodajte 1 kap indikatora, promiješajte, te uočite boju. U jednu epruvetu zatim dodajte 3 mL otopine natrijevog acetata (epruveta 1), a u drugu 3 mL destilirane vode (epruveta 2), i u svaku još po 1 kap indikatora. Promiješajte, te ustanovite promjenu boje.

1. Postupak prikažite kemijskim jednadžbama i objasnite u kojem se slučaju mijenja vrijednost pH i zašto!

Zadatak 3. Odredite pH sljedećih otopina: natrijeva acetata, magnezijeva klorida, amonijeva klorida te destilirane vode.

Postupak

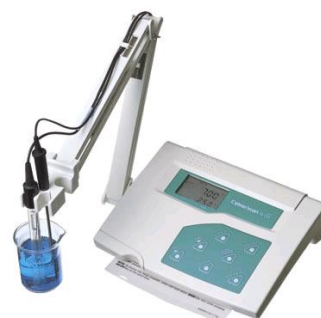
Pomoću kapalice nanosite par kapi svake pojedine otopine na indikatorski papir i usporedite boju sa skalom boja koja je priložena uz indikatorski papir.

1. Predvidite teoretske vrijednosti pH ispitivanih otopina te ih usporedite s eksperimentalno dobivenim. Objasnite!

2. Koristeći ionski produkt vode objasnite eksperimentalno dobivenu vrijednost pH destilirane vode.

Zadatak 4. Pomoću pH-metra izmjerite pH vrijednost otopina kloridne i octene kiseline čije su koncentracije jednake i iznose 0,01 mol/L.

Postupak: Kalibrirajte pH-metar standardnom otopinom pufera pH=2,00. Izmjerite vrijednosti pH zadanih otopina kiselina. Izračunajte teoretske vrijednosti pH otopina kloridne kiseline i octene kiseline ako njezin stupanj disocijacije iznosi 1,34%. Izračunate vrijednosti usporedite s eksperimentalno dobivenim rezultatima i komentirajte.



Zadatak 5. Izračunajte pH, pOH i koncentraciju hidroksidnih iona u otopini u kojoj je koncentracija vodikovih iona $5,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

Zadatak 6. Koliki je pH amonijakalnog pufera koji sadrži 1 mol amonijevog hidroksida i 0,5 mol amonijevog klorida? $pK_b(\text{NH}_4\text{OH})=4,75$

Zadatak 7. Koliki je pH pufera dobivenog miješanjem 8 mL otopine natrijevog acetata i 13 mL otopine octene kiseline istih koncentracija? $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4,74$

Zadatak 8. Izračunajte omjer koncentracija komponenata fosfatnog pufera u krvi ako pH krvi iznosi 7,4. $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)=6,8$

Zadatak 9. Kolika je konstanta ionizacije mravlje kiseline pri 25 °C ako u otopini koncentracije 0,01 mol dm⁻³ stupanj disocijacije kiseline iznosi 0,133?

Datum:

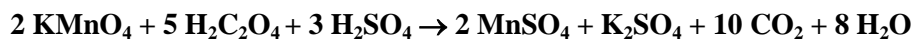
Vježbu pregledao:

7. seminar: Elektroliza. Kinetika kemijskih reakcija

5. Vježba: Priprava reakcijskih smjesa i praćenje brzine kemijske reakcije

Za pripremu seminara proučite poglavlja 5. i 8. u Zbirci zadataka iz kemije i poglavlja Kemijska kinetika i elektrokemijske reakcije iz Izabраниh poglavlja fizikalne kemije

Utjecaj pH, temperature i katalizatora na brzinu reakcije



Utjecaj pH pri sobnoj temperaturi

	V/mL 0,1 M otopine $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	V/mL 20 %-tne otopine H_2SO_4	V/mL H_2O	V/mL 0,02 M otopine KMnO_4	Vrijeme reakcije t/s
1.	8,00	4,00	8,00	3,00	
2.	8,00	6,00	6,00	3,00	
3.	8,00	8,00	4,00	3,00	

Zaključak:

Utjecaj temperature

	V/mL 0,1 M otopine $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	V/mL 20 %-tne otopine H_2SO_4	V/mL 0,02 M otopine KMnO_4	Temperatura	Vrijeme reakcije t/s
1.	8,00	8,00	3,00	sobna	
2.	8,00	8,00	3,00	40 °C	
3.	8,00	8,00	3,00	60 °C	

Zaključak:

Utjecaj katalizatora pri sobnoj temperaturi

	V/mL 0,3 M otopine $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	V/mL 20 %-tne otopine H_2SO_4	V/mL H_2O	V/mL otopine MnSO_4	V/mL 0,02 M otopine KMnO_4	Vrijeme reakcije t/s
1.	8,00	8,00	-	1 kap	3,00	
2.	8,00	8,00	1 kap	-	3,00	

Zaključak:

Utjecaj koncentracije reaktanta, pH i temperature na brzinu reakcije



Utjecaj koncentracije natrijevog tiosulfata pri sobnoj temperaturi

	V/mL 0,1 M otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	V/mL H_2O	V/mL 20 %-tne otopine H_2SO_4	V/mL H_2O	Vrijeme reakcije t/s
1.	2,00	8,00	2,00	8,00	
2.	4,00	6,00	2,00	8,00	
3.	6,00	4,00	2,00	8,00	
4.	8,00	2,00	2,00	8,00	

Zaključak:

Utjecaj pH pri sobnoj temperaturi

	V/mL 20 %-tne otopine H_2SO_4	V/mL H_2O	V/mL 0,1 M otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	V/mL H_2O	Vrijeme reakcije t/s
1.	1,00	9,00	2,00	8,00	
2.	5,00	5,00	2,00	8,00	
3.	9,00	1,00	2,00	8,00	

Zaključak:

Utjecaj temperature

	V/mL 20 %-tne otopine H_2SO_4	V/mL H_2O	V/mL 0,1 M otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	V/mL H_2O	Temperatura	Vrijeme reakcije t/s
1.	6,00	4,00	6,00	4,00	sobna	
2.	6,00	4,00	6,00	4,00	40 °C	

Zaključak:

1. Reakcija hidrolize saharoze je reakcija pseudo prvog reda. Izračunajte koliko je vremena potrebno da u reakcijskoj smjesi preostane 59,1 % početne koncentracije saharoze. Konstanta brzine reakcije iznosi $k = 6,135 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

2. Izračunajte konstantu raspada $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ako se u 30 minuta njegova koncentracija smanji na 1/10 početne vrijednosti. Reakcija je 1. reda.

3. Izračunajte konstantu brzine reakcije katalitičkog raspada H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$) ako je početna koncentracija reaktanta iznosila 20,9 M, a nakon 12 min reakcije preostalo ga je 9,45 M.

4. Konstanta brzine raspada dušikovog(V) oksida ($\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$) pri 45 °C iznosi $5,34 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Izračunajte koliki će biti parcijalni tlak N_2O_5 nakon 2400 s ako je parcijalni tlak $p(\text{N}_2\text{O}_5)$ na početku reakcije iznosio 464,4 kPa.

Datum:

Vježbu pregledao:

6. Vježba: Fizikalnokemijske metode analize – Optičke metode

Za pripremu vježbe proučite poglavlje 6. u Zbirci zadataka iz kemije

1. OPTIČKA SVOJSTVA OTOPINA

Svjetlost je skup transverzalnih elektromagnetskih valova, koji se međusobno razlikuju po frekvenciji i valnoj duljini. Uz valna svojstva, elektromagnetsko zračenje se manifestira kao tok malih paketa energije, odnosno čestica koje se nazivaju **fotonima**.

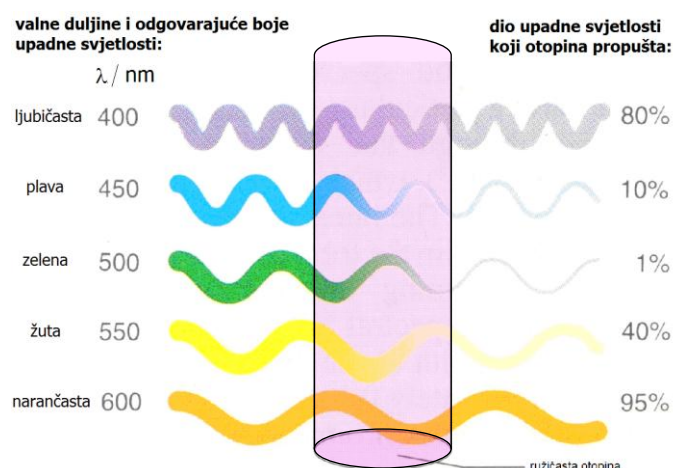
Prolaskom svjetlosti kroz otopinu dolazi do međudjelovanja molekula u otopini i zračenja. Pri tom može doći do apsorpcije i/ili emisije zračenja, loma svjetlosti, polarizacije svjetlosti itd. Navedeni procesi ovise o kemijskoj prirodi molekula i stoga čine temelj **kvalitativne i kvantitativne** kemijske analize i **određivanja strukture** nekog spoja.

Metode analize koje se temelje na međudjelovanju elektromagnetskog zračenja i ispitivane tvari pripadaju u skupinu instrumentalnih metoda koje se zajedničkim imenom nazivaju **optičkim metodama**.

1.1. APSORPCIJA SVJETLOSTI U OTOPINI

Vidljiva svjetlost obuhvaća valne duljine od približno 380 do 750 nm a UV-svjetlost obuhvaća valne duljine od približno 200 do 380 nm. Kada polikromatska, tzv. bijela svjetlost, koja sadrži svjetlost svih valnih duljina vidljivog spektra, prolazi kroz proziran predmet, predmet će apsorbirati određene valne duljine, a ostale će propustiti. Propuštene valne duljine svjetlosti ljudsko oko registrira kao svjetlost odgovarajuće boje. Boja propuštene svjetlosti komplementarna je boji apsorbirane svjetlosti. Slično, neprozirni predmeti apsorbiraju svjetlost određenih valnih duljina, a ostale, koje vidimo, reflektiraju.

Kada je otopina obojena, njezina boja odgovara valnim duljinama propuštene svjetlosti, a molekule u otopini maksimalno apsorbiraju valne duljine svjetlosti komplementarne boje (slika 1.1). Tako otopina crvene boje maksimalno apsorbira svjetlost valnih duljina od oko 500 nm (zelena), otopina plave boje valne duljine iznad 600 nm (crvenonarančasta), a otopina žute boje oko 450 nm (plava).

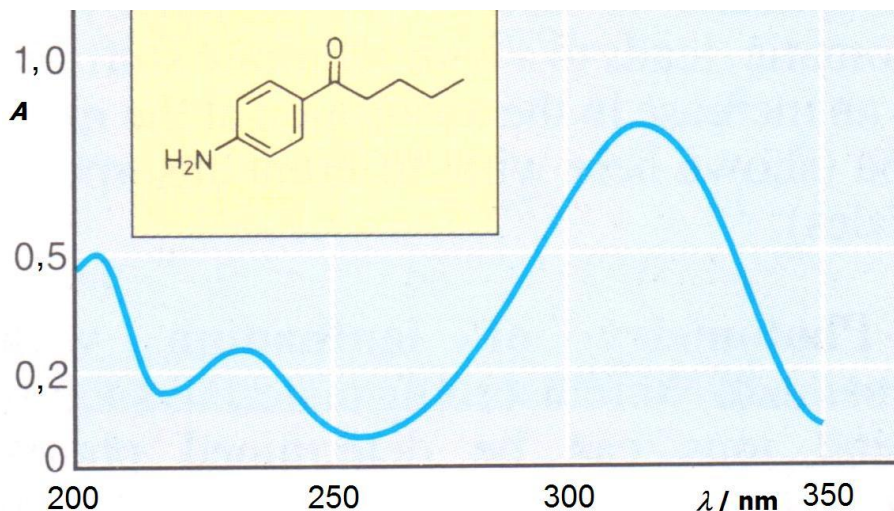


Slika 1.1. Apsorpcija vidljivog zračenja u otopini ružičaste boje

Prolaskom svjetlosti kroz otopinu, molekule u otopini apsorbirat će samo one valne duljine zračenja (fotone svjetlosti) čija je energija dovoljna da poveća karakterističnu unutarnju energiju molekule. Energija molekule je **kvantizirana**, tj. definirana točno određenim energijskim stanjima koja se opisuju energijskim nivoima. Za prijelaz u stanje s većom energijom (prijelaz u viši energijski nivo), potrebno je da molekula apsorbira točno definiranu količinu energije, tzv. kvant energije, u ovom slučaju kvant svjetlosti, odnosno foton. Tako na primjer, kada organska molekula apsorbira foton UV ili vidljive svjetlosti, energija molekule se povećava zbog povećanja energije elektrona u

molekuli (tzv. ekscitacija elektrona). Fotoni UV i vidljive svjetlosti imaju energiju dovoljnu za ekscitaciju “vanjskih” elektrona u molekuli tj. π -elektrona (elektroni koji čine dvostruke i trostruke veze) i/ili n-elektrona (nevezni odnosno slobodni elektronski parovi na atomima poput kisika, sumpora i dušika), dok njihova energija nije dovoljna za ekscitaciju “unutarnjih” σ -elektrona (elektroni jednostruke veze) koji tvore “kostur” molekule.

Kada se dio intenziteta propuštene upadne svjetlosti prikaže kao funkcija valne duljine upadne svjetlosti, dobije se **apsorpcijski spektar**. Kako je apsorpcijski spektar određene molekule rezultat promjena njezinih kvantiziranih energijskih stanja, spektar je ujedno i odraz njezine kemijske građe. Molekulski apsorpcijski spektri uglavnom se sastoje od jedne ili više tzv. vrpci – krivulja s izraženim maksimumom (slika 1.2).

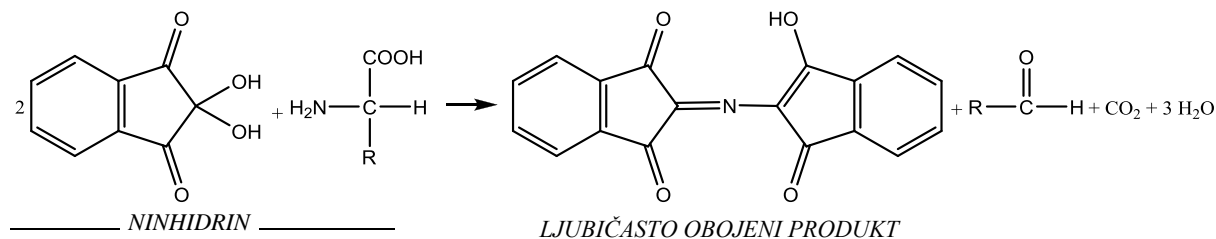


Slika 1.2. UV-apsorpcijski spektar disupstituiranog derivata benzena

Molekule koje apsorbiraju UV i vidljivo zračenje u svojoj strukturi sadrže tzv. apsorbirajuće skupine - *kromofore**. Tipični kromofori su skupine koje sadrže atome povezane dvostrukom ili trostrukom kovalentnom vezom (tzv. π -vezom) kao što su etilenska skupina $>C=C<$, karbonilna skupina $>C=O$, azo-skupina $-N=N-$, nitrozo-skupina $-N=O$, nitrilna skupina $-C\equiv N$, acetilenska skupina $-C\equiv C-$ itd.

U kromofore u širem smislu riječi pripadaju i zasićene skupine koje sadrže atome sa slobodnim (neveznim) elektronskim parovima kao što su hidroksilna skupina $-OH$, amino skupina $-NH_2$, tiolna skupina $-SH$, te $-Cl$, $-Br$, $-I$, a nazivaju se *auksokromi*. Auksokromna skupina u molekuli koja sadrži tipične kromoforne skupine uzrokuje povećanje valnih duljina maksimalno apsorbirane svjetlosti kao i povećanje intenziteta apsorbirane svjetlosti. Tako npr. benzenski prsten, kao tipičan kromofor, maksimalno apsorpira UV svjetlost pri valnoj duljini od 255 nm, dok je maksimalna apsorpcija fenola (hidroksibenzena), koji sadrži auksokromnu hidroksilnu skupinu, pri 270 nm. Jasno je, dakle, da je položaj apsorpcijskog maksimuma odnosno apsorpcijski spektar molekula neke tvari u određenom otapalu usko povezan s raspodjelom elektrona u molekuli tj. s njezinom kemijskom strukturom.

Ako molekule nekog organskog ili anorganskog spoja slabo ili uopće ne apsorbiraju UV ili vidljivo zračenje, moguće je pripraviti derivat tog spoja koji će apsorbirati. Na primjer, dodatkom jako razrijeđene otopine bakrova(II) sulfata (biuret-reagens) koloidnoj otopini proteina, proteini će s Cu^{2+} -ionima tvoriti ljubičasto obojeni kompleksni spoj. Na jednaki način, dodatkom otopine ninhidrina otopini aminokiselina nastaje intenzivno obojeni ljubičasti produkt prema jednadžbi:

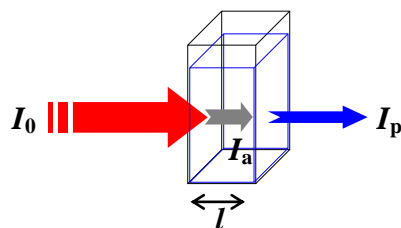


* grč. *χρῶμα* (*khrōma*): boja, kromo- kao prvi dio riječi znači boju i odnos prema boji

Ioni metala, također će s brojnim organskim reagensima tvoriti intenzivno obojene kompleksne spojeve.

1.2. LAMBERT-BEEROV ZAKON

Osnovni zakon, koji opisuje apsorpciju svjetlosti u otopini, izvest ćemo razmatranjem prolaska monokromatske svjetlosti kroz otopinu u neapsorbirajućoj posudi s ravnim stijenkama, tzv. **kiveti**. Kiveta može biti izrađena od optički čistog stakla ili plastike, koji ne apsorbiraju vidljivo zračenje, ili od kvarcnog stakla koje ne apsorbira ni vidljivo ni UV-zračenje. Kada monokromatsko svjetlo intenziteta I_0 prolazi kroz otopinu koncentracije c u kiveti duljine unutarnjeg brida l (slika 1.3) njegov intenzitet će se smanjiti većinom zbog apsorpcije u otopini (I_a), a minimalno i zbog refleksije na stijenkama kivete, tako da iz kivete izlazi smanjeni intenzitet propuštene svjetlosti (I_p).



Slika 1.3. Prolaz monokromatskog svjetla koje okomito upada na kivetu s otopinom

Zanemarimo li intenzitet reflektirane svjetlosti, odnos upadne, apsorbirane i propuštene svjetlosti povezan je izrazom:

$$I_0 \cong I_a + I_p \quad (1)$$

Dio intenziteta upadne svjetlosti koji je otopina propustila opisan je veličinom koja se naziva **transmitancija** (propustljivost) i obično se izražava u postocima:

$$T = \frac{I_p}{I_0}; \quad T(\%) = \frac{I_p}{I_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Apsorpcija svjetlosti u otopini kvantitativno se opisuje Lambert-Beerovim zakonom koji ujedinjuje ovisnosti intenziteta apsorbirane svjetlosti i o koncentraciji i o debljini sloja otopine:

$$T = \frac{I_p}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c} \quad (3)$$

gdje je ε molarni koeficijent apsorpcije, l duljina optičkog puta (debljina sloja otopine, odnosno duljina unutarnjeg brida kivete) i c koncentracija otopine. Veličina molarnog koeficijenta apsorpcije (ε) je konstantna za molekule određene otopljene tvari u određenom otapalu pri određenoj valnoj duljini upadne svjetlosti. Iz jednadžbe (3) proizlazi da će pri određenom intenzitetu upadne svjetlosti, intenzitet propuštene svjetlosti biti to veći što je manja koncentracija otopine i duljina optičkog puta, te što je manji molarni koeficijent apsorpcije. Logaritmiranjem jednadžbe dobivamo novu veličinu koja, pri konstantnoj debljini sloja, **linearno ovisi o koncentraciji** otopine i naziva se **apsorbancija**:

$$\log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I_p} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (4)$$

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I_p} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Dakle, linearni oblik Lambert-Beerovog zakona izražava se pomoću apsorbcije (A) koja je bezdimenzijska veličina, jednaka umnošku koncentracije otopine (c) izražene jedinicom mol/L, debljine sloja otopine (l) izražene centimetrima i molarnog (linearnog) koeficijenta apsorpcije (ε) čija je jedinica tada $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (5)$$

Iz jednadžbe (5) proizlazi da je molarni koeficijent apsorpcije (ϵ) numerički jednak apsorbanciji koju pokazuje otopina ispitivane tvari koncentracije 1 mol/L u kiveti duljine 1 cm. Molarni koeficijent apsorpcije (ϵ) nekog spoja određuje se eksperimentalno mjerenjem apsorbancije otopine tog spoja poznate koncentracije, pri valnoj duljini apsorpcijskog maksimuma, u kiveti poznate duljine.*

Linearna ovisnost apsorbancije o koncentraciji obično vrijedi samo za određeno koncentracijsko područje i to za jako razrijeđene otopine. Jedan od razloga je taj što promjene u koncentraciji mogu izazvati promjene molekulskog stanja otopljene tvari tj. može doći do polimerizacije, hidratacije, stvaranja kompleksnih spojeva, kao i do disocijacije ili asocijacije, što naravno uzrokuje promjene molarnog koeficijenta apsorpcije.

1.3. OPTIČKE ANALITIČKE METODE

1.3.1. Spektrofotometrija

Optička metoda kemijske analize koja se temelji na apsorpciji UV i vidljivog zračenja naziva se spektrofotometrija. Budući da se apsorpcijom fotona UV ili vidljivog zračenja povećava energija elektrona u molekuli, metoda se često naziva i elektronska spektrometrija, a UV-vidljivi apsorpcijski spektar naziva se i elektronski spektar. Dva su osnovna tipa instrumenata koji se koriste u UV-vidljivoj spektrofotometriji: *fotometri (fotokolorimetri)* i *spektrofotometri*. Princip mjerenja osniva se na usporedbi intenziteta upadne svjetlosti (I_0) i intenziteta propuštene svjetlosti (I_p). Efekti, kao što su refleksija ili raspršenje svjetlosti na površini kivete te smanjenje intenziteta upadnog zračenja zbog djelomične apsorpcije otapala i sl., poništavaju se tako da se intenzitet upadnog zračenja mjeri i definira prema tzv. *referentnoj kiveti* koja sadrži samo otapalo, tzv. *sljepu probu*. Skala instrumenta baždari se tako da intenzitet upadnog zračenja (I_0) odgovara vrijednosti $T = 100\%$, odnosno $A = 0$. Stoga je intenzitet propuštenog zračenja (I_p) moguće direktno očitavati kao odgovarajuću apsorbanciju i/ili postotak transmitancije.

Spektrofotometrijskim mjerenjem najčešće se određuje masa odnosno količina (množina) ili koncentracija određenog spoja koji se nalazi u ispitivanom uzorku (kvantitativna analiza). Moguće je također na osnovi karakterističnog apsorpcijskog spektra i identificirati nepoznati spoj prisutan u uzorku (kvalitativna analiza).

U **kvantitativnoj analizi** za mjerenje se odabire valna duljina upadnog zračenja koja odgovara apsorpcijskom maksimumu ispitivanog uzorka. Naime, tada su promjene apsorbancije s promjenama koncentracije najveće. Osim toga, tada je i utjecaj drugih spojeva ili nečistoća u uzorku minimalan. Koncentracija nekog spoja u otopini uzorka može se izračunati na temelju Lambert-Beerovog zakona (jednadžba 5) iz izmjerene apsorbancije otopine u kiveti poznate duljine i poznatog molarnog koeficijenta apsorpcije. Budući da vrijednosti apsorbancije ovise i o karakteristikama instrumenta, vrijednost molarnog koeficijenta apsorpcije nije uvijek dovoljno pouzdana. Pouzdanije je zato koncentraciju nekog spoja odrediti iz izmjerene apsorbancije, samo onda kada nam je dostupan takav čisti spoj za usporedbu. Tada se snimanjem spektra otopine čistog spoja poznate koncentracije (**standardna otopina**) dobije vrijednost apsorbancije za upotrijebljenu duljinu kivete i izračuna se molarni apsorpcijski koeficijent (jednadžba 5). Zatim se snimi uzorak nepoznate koncentracije, koja se onda može izračunati pomoću poznatog ϵ . Na opisani se način nepoznata koncentracija može i direktno izračunati uzimajući u obzir da je molarni apsorpcijski koeficijent konstanta:

$$\epsilon = \frac{A_s}{l c_s} = \frac{A_x}{l c_x} \quad (6)$$

$$\frac{A_x}{A_s} = \frac{c_x}{c_s} \Rightarrow c_x = c_s \cdot \frac{A_x}{A_s}$$

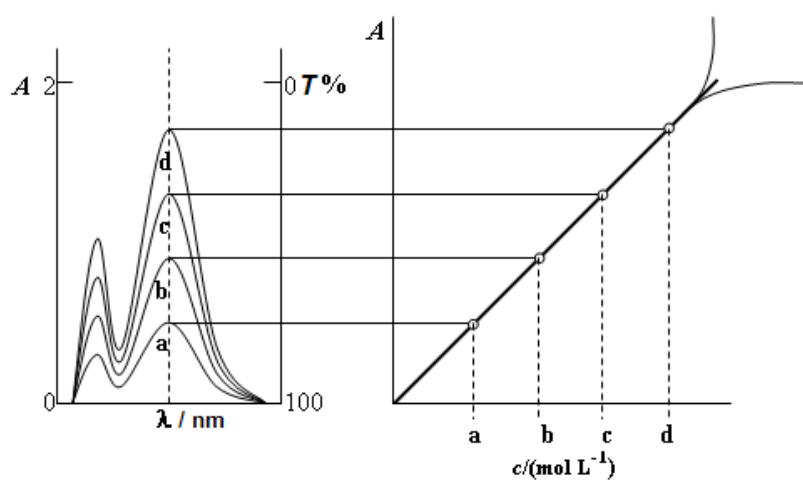
(indeks s označava vrijednosti vezane za standardnu otopinu, a indeks x za otopinu uzorka nepoznate koncentracije).

Koncentracija nekog spoja u otopini najpouzdanije se može odrediti mjerenjem apsorbancija niza **standardnih otopina** tog spoja različitih koncentracija. Iz poznatih koncentracija i izmjerenih apsorbancija standardnih otopina načini se tzv. **baždarni pravac**, a nakon toga se na temelju izmjerene apsorbancije uzorka iz baždarnog pravca odredi koncentracija spoja u uzorku direktnim očitavanjem

* Eksperimentalno određene vrijednosti molarnog apsorpcijskog koeficijenta (ϵ) za velik broj spojeva navedene su u literaturi.

na apscisi, kako je to prikazano na slici 1.4. Pravac se dobije nanošenjem vrijednosti A u ovisnosti o poznatim koncentracijama standardnih otopina a , b , c , i d . Ako su upotrebljene kivete duljine brida 1 cm tada nagib pravca odgovara vrijednosti molarnog koeficijenta apsorpcije (ε). Grafičkim prikazom ovisnosti transmitancije ($\%T$) o koncentraciji (jednadžba 3) također se dobiva **baždarna krivulja** koja se u praksi ne koristi upravo zbog nelinearnog odnosa transmitancije i koncentracije.

Kako je već naglašeno, s povećanjem koncentracije otopine može doći do odstupanja od linearnog odnosa apsorpcije i koncentracije tj. Lambert-Beerovog zakona (slika 1.4). Mogućnost dokazivanja kromofornih skupina jedna je od najvažnijih primjena spektrofotometrije u identifikaciji nepoznatog spoja, kao i u strukturnoj analizi. Kako su u literaturi navedene vrijednosti molarnih koeficijenata apsorpcije (ε) za brojne spojeve, često je na temelju UV-vidljivog spektra i odgovarajućih vrijednosti ε moguće identificirati ispitivani spoj (kvalitativna analiza).



Slika 1.4. Apsorpcijski spektri standardnih otopina različitih koncentracija; baždarni pravac i odstupanja od baždarnog pravca.

1.3.2. Turbidimetrija i nefelometrija

Turbidimetrija i nefelometrija su optičke metode koje se zasnivaju na fenomenu elastičnog raspršenja fotona UV-vidljivog zračenja koji se zbiva prolaskom svjetlosne zrake kroz koloidno-disperzni sustav. Takav sustav jest mikro-heterogena smjesa u kojoj su jedna ili više tvari dispergirane u otapalu (disperznom sredstvu) u obliku sitnih čestica čije su dimenzije znatno veće od dimenzija atoma, iona i molekula, a čija trodimenzionalna struktura ima barem jednu od dimenzija jednaku ili manju od valne duljine upadnog zračenja, dakle između 100 i 1000 nm (tipične koloidne dimenzije). To su primjerice makromolekule proteina ili polisaharida dispergirane u vodenom ili drugom mediju, zatim asocijati izgrađeni od mnogo manjih molekula ili atoma poput koloidnog srebra i slično. Fenomen raspršenja svjetlosti na koloidnim česticama poznat je i pod nazivom Tyndallov efekt. Prolaskom monokromatske svjetlosti I_0 kroz opisanu suspenziju intenzitet propuštenog toka svjetlosti I_p uvijek je, zbog raspršenja svjetlosti, manji u odnosu na intenzitet upadne svjetlosti i razmjeran je koncentraciji suspendiranih (koloidnih) čestica, odnosno mutnoći sustava. Prema analogiji s Lambert-Beerovim zakonom, izraz koji kvantitativno povezuje koncentraciju, transmitanciju i debljinu sloja koloidnog sustava je:

$$S = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I_p} = k \cdot b \cdot c \quad (7)$$

gdje je S zamućenje, k je konstanta proporcionalnosti (tzv. koeficijent zamućenja), b je duljina optičkog puta a c je koncentracija. Turbidimetrijska mjerenja uključuju valne duljine upadnog zračenja od 320 do 1000 nm, a turbidimetri su modificirani spektrofotometri. Turbidimetrija se primjenjuje u kvantitativnoj instrumentalnoj analizi, primjerice za određivanje koncentracije specifičnih proteina (antigena), uzročnika bolesti, i njihovih odgovarajućih protutijela (imunoturbidimetrija). Područje mjerenja u kojem vrijedi linearan odnos zamućenja i koncentracije ispitivanog sustava (Lambert-

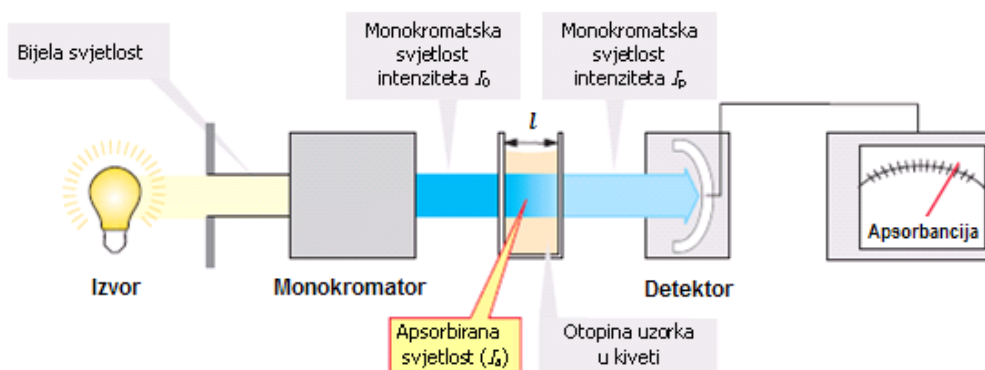
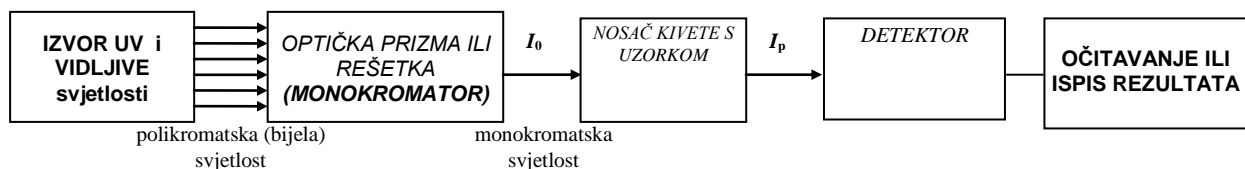
Beerov zakon: jednačba 7) često je manje negoli kod spektrofotometrijske analize. Za razliku od intenziteta toka propuštene svjetlosti u **nefelometriji** se mjeri intenzitet elastično raspršenog zračenja na koloidnim česticama koji se detektira pod kutem od 90° u odnosu na smjer upadnog zračenja, a koji je također razmjern koncentraciji koloidnog sustava. U skladu s time se i instrumenti za nefelometrijska mjerenja razlikuju od turbidimetra i spektrofotometra najčešće po karakteristikama i stabilnosti izvora zračenja, izvedbi kiveta te tipu detektora.

Prilog: Spektrofotometar i kivete



Princip rada spektrofotometra

Osnovne komponente spektrofotometra s jednom zrakom (engl. single beam spectrophotometer) prikazane su sljedećom shemom:

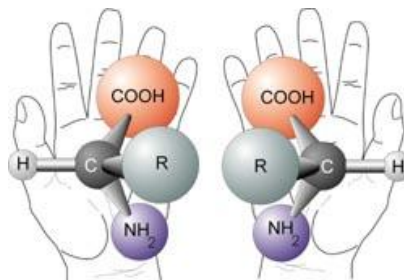


Svjetlost iz izvora pada na optičku prizmu ili rešetku, koje disperzijom odnosno difrakcijom omogućavaju izdvajanje monokromatskog snopa zračenja za svaku pojedinu valnu duljinu UV ili vidljivog zračenja. Kao izvor ultraljubičastog zračenja koristi se vodikova ili deuterijeva lampa, dok je izvor vidljivog zračenja volframova lampa. Monokromatski snop intenziteta I_0 prolazi kroz referentnu kivetu s otapalom, detektira se i instrument se podešava na $A=0$ odnosno $T=100\%$. Zatim se u prostor za uzorak stavlja kiveta s otopinom uzorka, detektira se intenzitet propuštenog zračenja I_p te očitava vrijednost A ili $\%T$ pri određenoj valnoj duljini. Kontinuiranim mijenjanjem valne duljine zračenja i istovremenim detektiranjem intenziteta izlazne zrake dobiva se spektar - grafički prikaz u kojem su valne duljine nanese na apscisu, a vrijednosti apsorbancije (ili rjeđe postotak transmitancije) na ordinatu.

Fotometar je jednostavniji i manje precizan instrument ograničen na vidljivu svjetlost. Umjesto monokromatora sadrži optičke filtre pomoću kojih razdvaja polikromatsku svjetlost na uska područja valnih duljina (od po $\sim 30-50$ nm) i nema mogućnost snimanja apsorpcijskog spektra.

1.4. POLARIMETRIJA

Svojstvo nekih plinovitih, tekućih i čvrstih tvari da zakreću ravninu polarizirane svjetlosti naziva se **optička aktivnost**. Pojava je posljedica nesimetrične građe organskih molekula, odnosno niskog stupnja simetrije pojedinih anorganskih kristala. Optičku aktivnost pokazuju otopine mnogih prirodnih organskih spojeva. Naime, kada su na ugljikov atom vezane četiri različita atoma ili atomske skupine tada njihov prostorni raspored oko središnjeg ugljikovog atoma može biti dvojak (slika 1.5.). Takova je molekula kiralna* i može postojati u dva stereoisomerna oblika koji se međusobno odnose kao lijeva i desna ruka, odnosno struktura jednog izomera zrcalna je slika drugog (tzv. optički izomeri koji se nazivaju enantiomeri*).



Slika 1.5. Enantiomeri aminokiselina

Sva živa bića građena su od kiralnih molekula a dominacija jednog od više mogućih stereoisomera odlika je života. Gotovo svi ugljikohidrati, aminokiseline (osim glicina), lijekovi, vitamini (C-vitamin tj. L-askorbinska kiselina) i otrovi optički su aktivne molekule, i samo je jedan od optičkih izomera biološki značajan. Živi organizmi razlikuju optičke izomere pomoću selektivnih i specifičnih proteina, enzima, koji kataliziraju kemijske reakcije u stanicama prepoznajući pritom reaktante i produkte isključivo jedne prostorne konfiguracije (primjerice D-šećere ili L-aminokiseline).

Svjetlost je transversalni elektromagnetski val čije je električno i magnetsko polje okomito na smjer širenja vala. Međusobno okomiti vektori električnog i magnetskog polja titraju u svim smjerovima u ravninama okomitim na smjer gibanja zrake svjetlosti. Kada se na putu zrake svjetlosti nađe specifično obrađen kristal kalcita (CaCO_3 , islandski dvolomac) tzv. Nicolova prizma tada uslijed loma i refleksije kroz prizmu prolaze titranja električnog vektora u jednoj ravnini i to u ravnini koja je paralelna ravnini prizme, dok sva titranja u ravninama koje nisu paralelne s ravninom prizme kroz prizmu ne prolaze. Na takav se način dobiva **polarizirana svjetlost** čije je titranje električnog polja usmjereno u jednoj ravnini, okomitoj na smjer širenja vala. Takva se svjetlost često naziva i **linearno polarizirana svjetlost**, a upotrebljena se Nicolova prizma stoga naziva **polarizator**. Optički aktivne tvari zakreću ravninu linearno polarizirane svjetlosti. Optički izomeri koji zakreću ravninu polarizirane svjetlosti u smjeru kretanja kazaljke na satu, nazivaju se desnoskretnim i označavaju se oznakom + ili *d*, dok su oni koji zakreću u smjeru obrnutom od smjera kretanja kazaljke na satu lijevoskretni, označeni oznakom – ili *l*.* Svjetlost sunca ili „obična“ bijela svjetlost iz različitih izvora u žaruljama djelomično je polarizirana ili potpuno nepolarizirana. Budući da ljudsko oko ne razlikuje polariziranu i nepolariziranu svjetlost zakretanje ravnine titranja polarizirane svjetlosti može se vidjeti upotrebom dodatnog polarizatora - Nicolove prizme nazvane **analizator**. Kada se ravnina polarizacije analizatora nalazi u istoj ravnini kao i ravnina polarizacije polarizatora onda kroz takav sustav Nicolovih prizmi prolazi svjetlost koju vidimo. Ako je analizator zakrenut tako da su ravnine polarizacije analizatora i polarizatora međusobno okomite (pod kutem 90°), kroz sustav ukrštenih Nicolovih prizmi svjetlost ne prolazi i „vidimo tamu“.

Polarimetar je instrument kojim se mjeri kut zakretanja linearno polarizirane svjetlosti otopina optički aktivnih tvari (slika 1.6.), i koji uz izvor nepolarizirane monokromatske svjetlosti sadrži sustav dviju Nicolovih prizmi (polarizatora P) i (analizatora A) između kojih se nalazi polarimetrijska kiveta s otopinom optički aktivnog uzorka. Zakretanje analizatora i postavljanje u

*grč. *χειρ* (*kheir*): ruka

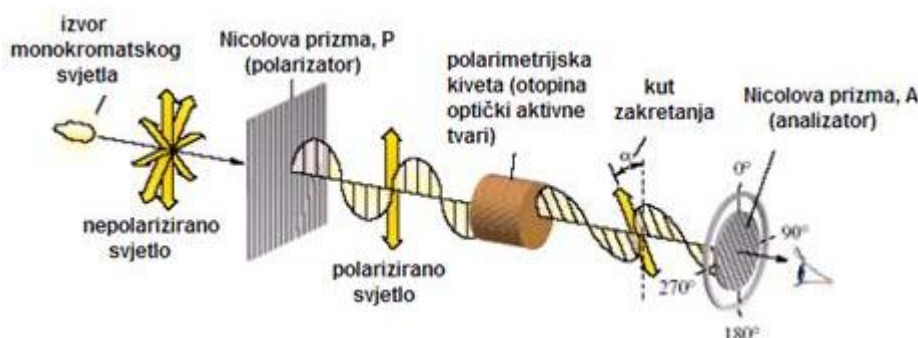
*grč. *ἐνάντιος* (*enantios*): suprotan

* oznake + ili *d* odnosno – ili *l* odnose se isključivo na smjer zakretanja ravnine linearno polarizirane svjetlosti pojedinog optičkog izomera, dok oznake D i L opisuju njihovu relativnu konfiguraciju i često nisu u skladu s smjerom zakretanja polarizirane svjetlosti (definiciju, te pojam apsolutne i relativne konfiguracije optičkih izomera potrebno je detaljno proučiti u udžbeniku organske kemije)

položaj u kojem je vidno polje potpuno osvijetljeno omogućuje eksperimentalno mjerenje kuta zakretanja otopine optički aktivne tvari. Veličina kuta optičkog zakretanja, α , ovisi o prirodi i količini optički aktivnog organskog spoja (ili kristalnoj strukturi anorganskog spoja), kemijskoj prirodi otapala, valnoj duljini svjetla, temperaturi otopine, duljini polarimetrijske kivete (tj. debljini sloja otopine). Kut zakretanja otopine određene optički aktivne tvari pri konstantnoj temperaturi i određenoj valnoj duljini upotrebljenog svjetla definiran je izrazom:

$$\alpha = \alpha_m \gamma l \quad (8)$$

gdje je α_m (ili $[\alpha]_D^T$) specifična moć optičkog zakretanja, γ masena koncentracija otopine optički aktivnog spoja (izražena jedinicom g/cm^3) i l duljina polarimetrijske kivete (izražena u decimetrima). Specifična moć optičkog zakretanja (specifično zakretanje), α_m , karakteristična je vrijednost odnosno fizikalno svojstvo pojedine optički aktivne tvari i izražava se jedinicom $^\circ\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{dm}^{-1}$. Vrijednosti specifičnog zakretanja vodenih otopina nekih biološki značajnih spojeva pri 20°C i $\lambda=589\text{ nm}$ (D-emisijska linija natrijeve svjetlosti) navedene su u tabeli 1.

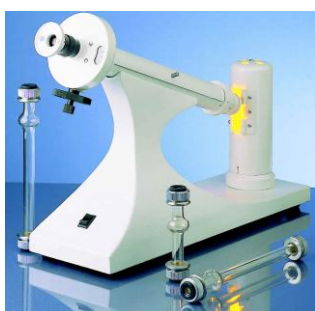


Slika 1.6. Shema polarimetra

Polarimetrijskim mjerenjem kuta zakretanja linearno polarizirane svjetlosti moguće je izravno na temelju jednadžbe (8) odrediti masu ispitivane tvari odnosno masenu koncentraciju otopine ispitivane optički aktivne tvari što predstavlja osnovu primjene polarimetrije u kvantitativnoj kemijskoj analizi. Također je moguće određivanjem specifičnog kuta zakretanja izvršiti identifikaciju nepoznatog optički aktivnog spoja prisutnog u ispitivanom uzorku te na taj način provoditi kvalitativnu kemijsku analizu.

Tablica 1. Specifično zakretanje vodenih otopina nekih tvari pri 20°C i $\lambda=589\text{ nm}$

Optički aktivna tvar	α_m ($[\alpha]_{589\text{nm}}^{20^\circ\text{C}}$) / $^\circ\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{dm}^{-1}$
glukoza (D-glukoza)	+ 52,5
fruktoza (D-fruktoza)	- 92,0
saharoza	+ 66,5
alanin (L-alanin)	+ 2,7
mlječna kiselina (L-laktat)	- 2,9
vitamin C (L-askorbinska kiselina)	- 23,0
kolesterol	- 31,5
taxol	- 49,0
penicilin V	+ 223,0



Polarimetar i polarimetrijske kivete

FOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE ŽELJEZA

Materijali (otopine za rad):

- I) Osnovna otopina željezovog(III) iona je otopina amonijevog željezovog(III) sulfata masene koncentracije $\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 16 \mu\text{g cm}^{-3}$. (Otopina je pripravljena otapanjem soli u otopini kloridne kiseline koncentracije $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.)
- II) Otopina kloridne kiseline koncentracije $c(\text{HCl}) = 4 \text{ mol dm}^{-3}$;
- III) Otopina reagensa : otopina kalijevo tiocijanata koncentracije $c(\text{KSCN}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$;
- IV) Uzorak: otopina željezovog(III) iona nepoznate koncentracije, **volumena ___ cm³**.

1. Priprema reakcijskih smjesa sa standardima za izradu baždarnе krivulje i reakcijske smjese s uzorkom

Standardi su serija određenih volumena osnovne otopine koji sadrže rastuće mase željezovog(III) iona.

Pripremiti slijepu probu (epruveta 0), četiri reakcijske smjese sa standardima (epruvete 1-4) te reakcijsku smjesu s uzorkom prema tablici :

<i>broj epruvete:</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>uzorak</i>
volumen osnovne otopine Fe^{3+} ili volumen uzorka / cm^3	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	
volumen otopine HCl / cm^3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
volumen destilirane vode / cm^3	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	*
volumen otopine KSCN / cm^3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
MASA Fe^{3+} u reakcijskoj smjesi / μg	0	8	16	24	32	
APSORBANCIIJA izmjerena prema slijepoj probi						

*destilirane vode dodati toliko da ukupni volumen smjese iznosi 10 cm^3

Reakcijske smjese snažno izmuckati, uliti u kivete i odmah mjeriti apsorbancije prema slijepoj probi uz plavi filter.

Postupak provesti na slijedeći način :

- slijepu probu uliti u kivetu (malo iznad oznake), obrisati kivetu i staviti je u fotometar ;
- galvanometar podesiti na nulu apsorbancije ($E = 0$ odnosno $T \% = 100$) ;
- prvu reakcijsku smjesu standarda (epruveta 1) uliti u novu kivetu, obrisati, staviti umjesto slijepo probe u fotometar i očitati apsorbanciju ;
- postupak ponoviti sa preostala tri standarda te sa reakcijskom smjesom uzorka ;
- vrijednosti apsorbancija upisati u tablicu.

2. Izrada baždarnе krivulje:

- na milimetarskom papiru nacrtati koordinatni sustav definiran masom Fe^{3+} na apscisi i apsorbancijom na ordinati ;
- iz ovisnosti mase Fe^{3+} o apsorbanciji ucrtati eksperimentalne točke ;
- kroz dobivene točke povući baždarni pravac.

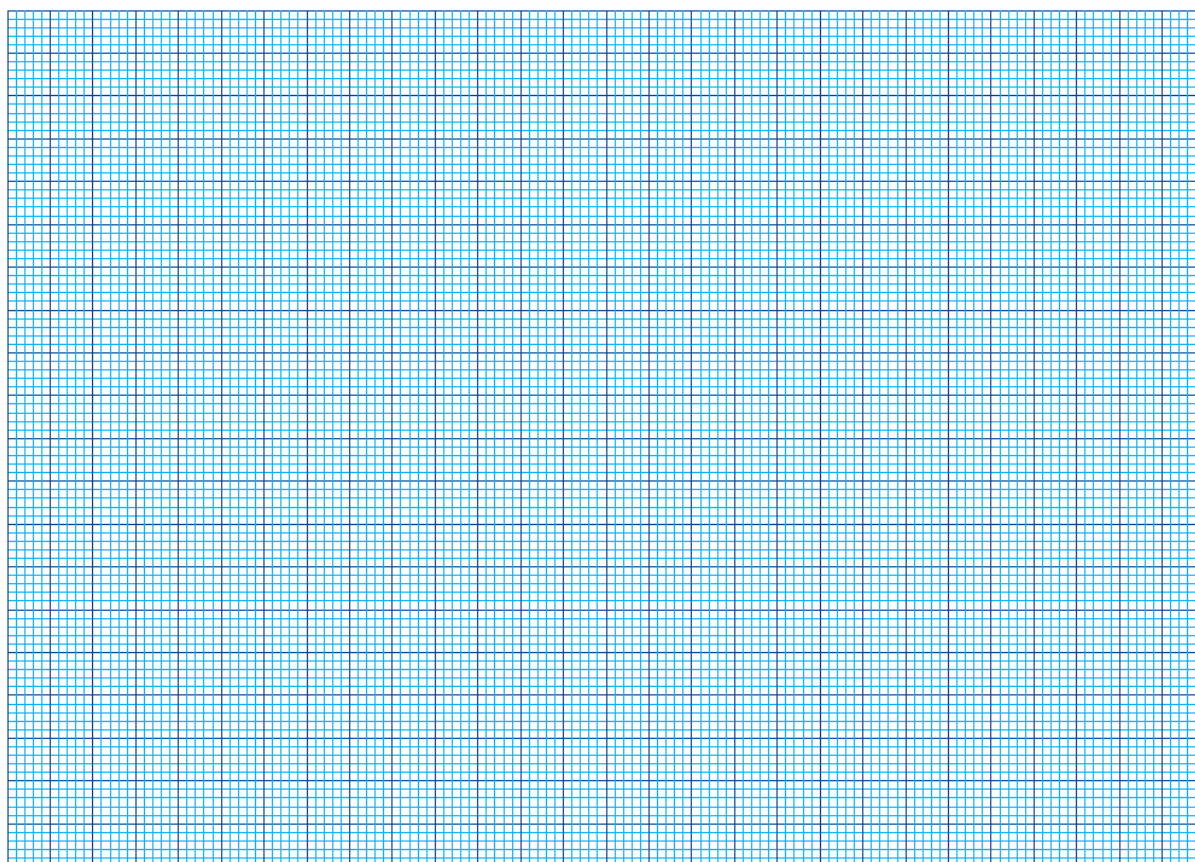
3. Određivanje sadržaja željezovog(III) iona u uzorku

Prema izmjerenoj vrijednosti apsorbancije grafički odrediti masu Fe^{3+} u uzorku očitavanjem iz baždarnog pravca. Vrijednost upisati u tablicu. Izračunati masenu koncentraciju Fe^{3+} -iona u zadanom volumenu uzorka.

MASA Fe ³⁺ u reakcijskoj smjesi / µg	0	8	16	24	32	
APSORBANCIA izmjerena prema slijepoj probi						

CREATED IN IGOR/I² PAPER, ON A STRONG/ARM-POWERED, RISC-OS WORKSTATION

http://startat/schep



Rezultat:

POLARIMETRIJSKO ODREĐIVANJE GLUKOZE

Odredite polarimetrijski količinsku koncentraciju glukoze u otopini na temelju mjerenja kuta optičkog zakretanja kojeg pokazuje otopina u kiveti duljine 2 dm.

Specifična moć optičkog zakretanja: $\alpha_m = + 52,54 \text{ }^\circ\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{dm}^{-1}$.

Rezultat:

1. Izračunajte kut optičkog zakretanja otopine D-mliječne kiseline ($C_3H_6O_3$) koncentracije $1,79 \text{ mol dm}^{-3}$ pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ako duljina optičkog puta iznosi 15 cm , a specifična moć optičkog zakretanja D-mliječne kiseline iznosi $+2,9 \text{ }^\circ\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{dm}^{-1}$.

2. Otopina nekog spoja koncentracije $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, u spektrofotometrijskoj kiveti debljine 1 cm , propušta $25,5 \%$ upadne svjetlosti valne duljine 470 nm . Izračunajte molarni apsorpcijski koeficijent tog spoja.

3. Otopina L-leucina koja sadrži 3 g L-leucina u 50 cm^3 otopine pokazuje u kiveti duljine 20 cm kut optičkog zakretanja od $+1,81^\circ$. Izračunajte specifičnu moć optičkog zakretanja L-leucina.

4. Neki uzorak sadrži 1 mg karotena u 1 dm^3 otopine i pokazuje apsorbanciju $0,22$. Kolika je masena koncentracija karotena (izražena u mg/dm^3) u nekom drugom uzorku ako izmjerena apsorbancija pri istim uvjetima (ista valna duljina i duljina optičkog puta) iznosi $0,48$.

Datum:

Vježbu pregledao:

8. seminar: Koloidno disperzni sustavi

7. Vježba: Dijaliza

Za pripremu seminara i vježbe proučite poglavlja 9. i 10. u Zbirci zadataka i poglavlja Koloidno disperzni sustavi i Svojstva otopina iz Izabranih poglavlja fizikalne kemije

Svrha vježbe je upoznati se sa svojstvima koloidno-disperznog sustava i procesom dijalize.

DIJALIZA

Dijaliza je postupak razdvajanja molekularni ili ionski dispergiranih tvari od koloidnih pomoću polupropusnih membrana kao što su pergamentne, celofanske ili životinjske. Takve membrane su nepropusne za makromolekularne, dakle koloidne čestice (npr. proteine), ali su propusne za male molekule i ione (npr. mokraćevina, kreatinin, Na^+ , Cl^- , Ca^{2+}) koje difuzijom prolaze kroz takve membrane.

Dijaliza se temelji na difuziji i osmozi. Difuzija je prelazak otopljenih tvari iz područja više koncentracije u područje niže koncentracije (niz koncentracijski gradijent) dok se koncentracije ne izjednače. Osmoza je proces prolaska otapala kroz polupropusnu membranu iz razrijeđenije u koncentriraniju otopinu kako bi se izjednačila koncentracija otopine s obje strane membrane.

Otopina iz koje se žele izdvojiti nekoloidne čestice stavlja se u dijalizator. To je posuda začepljena polupropusnom membranom koja se uranja u kupelj kroz koju protječe destilirana voda. Ioni i male molekule difundiraju kroz polupropusnu membranu u vodu dok se potpuno ne odvoje od koloidnih čestica koje ostaju u dijalizatoru.

Na brzinu difuzije (a time i na brzinu dijalize) utječu različiti čimbenici kao što su naboj, kemijski karakter funkcionalnih skupina i temperatura. Pri višim temperaturama brzina dijalize je veća, jer se povišenjem temperature smanjuje viskoznost otapala, što olakšava difuziju. Važno je napomenuti da su mnoge makromolekule osjetljive na povišenu temperaturu pa se npr. dijaliza proteina obično provodi pri sobnoj temperaturi.

Brzina dijalize je najveća ako se provodi s destiliranom vodom kao otapalom. Da bi se održala stabilnost koloida za vrijeme ispitivanja, potrebno je praćenje ionske jakosti i pH otopine. Prisutnost soli smanjuje brzinu dijalize, a na njenu brzinu utječu oblik i naboj molekula kao i pH otopine. Svaki reagens prisutan u otapalu koji može denaturirati molekule, također smanjuje brzinu dijalize.

Tijekom dijalize voda koja cirkulira s jedne strane membrane prodire kroz membranu i sve više razrjeđuje otopinu s druge strane membrane. Ukoliko se na otopinu koja je podvrgnuta dijalizi izvrši dovoljno visoki tlak, spriječit će se razrjeđivanje otopine zbog prolaska vode. Predtlak nad otopinom omogućiti će otapalu s molekularni i ionski dispergiranim tvarima mnogo lakši prolaz kroz membranu, te će pročišćavanje koloidnih čestica koje ostaju na membranskom filteru biti brže i potpunije. Na ovom se načelu temelji postupak ultrafiltracije. Ultrafiltracija je postupak kod kojega povišeni tlak s jedne strane membrane tjera otapalo i otopljene tvari na stranu membrane na kojoj je niži tlak dok se tlakovi s obje strane ne izjednače.

Proces odvajanja niskomolekularnih tvari i iona iz koloidne otopine može se znatno ubrzati i elektrodijalizom. Koloidna otopina se smjesti između dviju membrana za dijalizu koje su uronjene u kupelj s destiliranom vodom u kojoj se nalaze elektrode. Električno polje znatno povećava brzinu putovanja iona, a time i njihovu dijalizu kroz membranu.

Ako proces dijalize traje predugo, može doći do taloženja koloida, jer je za stabilnost koloidnih otopina neophodna prisutnost određene minimalne koncentracije peptizirajućih iona, koji koloidnim česticama daju električni naboj i održavaju ih stabilnima u koloidnoj otopini. Budući da se istoimeni električni naboji odbijaju, ne može doći do kondenzacije čestica i time do njihove koagulacije.

Terapijska primjena dijalize

Dijaliza se primarno koristi u liječenju bubrežne insuficijencije. Budući da se tim procesom dijalizira krv, taj se postupak naziva hemodijalizom. Peritonejska dijaliza, intestinalna perfuzija i umjetni bubrež terapijski su postupci koji se primjenjuju u liječenju bubrežne insuficijencije, a temelje se na principima difuzije.

Peritonejska dijaliza provodi se uštrcavanjem tekućine za dijalizu u trbušnu šupljinu (*peritoneum* - trbušna maramica) u koju se zatim izlučuju otpadne tvari jer *peritoneum* ima svojstva polupropusne membrane. Nakon završetka postupka, tekućina se izvuče iz trbušne šupljine. Ovaj se postupak još, prema engleskoj kratici, naziva CAPD - kronična ambulantna peritonejska dijaliza.

Navedeni se postupci uspješno primjenjuju u slučajevima akutnog zatajenja bubrega, pri čemu nastaje poremećaj acido-bazne ravnoteže (najčešće acidoze), poremećaj ravnoteže elektrolita (povećanja koncentracije K^+ , Mg^{2+}) te povećanje koncentracije dušikovih katabolita u krvi (npr. mokraćevine). Pri dužem trajanju anurije ili oligurije navedeni poremećaji mogu uzrokovati smrt, ako se ne pristupi pročišćavanju krvi ekstrarenalnim, izvanbubrežnim putem, sve dok se ne uspostavi normalna bubrežna funkcija.

U slučajevima kroničnih bubrežnih insuficijencija često su patohistološka oštećenja ireverzibilna, pa je djelovanje dijalize kratkotrajno. U ovim slučajevima, ovisno o stupnju bolesti, nužno je zbog održavanja na životu takvih bolesnika hemodijalizu provoditi periodično u dužim ili kraćim razmacima.

Hemodijalizator je «uređaj» za provedbu hemodijalize, odnosno umjetni bubreg, a radi na principu izvantjelesnog (ekstrakorporalnog) krvotoka. Osnovu svakog umjetnog bubrega čini polupropusna membrana kroz koju s jedne strane teče krv, a s druge strane otopina za dijalizu. Zbog koncentracijskog gradijenta iz krvi se odstranjuju štetni sastojci koji kroz pore polupropusne membrane prelaze u područje niže koncentracije, tj. u otopinu za dijalizu. Proteini koji imaju veliku molarnu masu, ne mogu se odvojiti iz krvi kao ni relativno velike krvne stanice kao što su eritrociti, leukociti i trombociti. Procesom ultrafiltracije, tj. povećanjem tlaka u prostoru za krv, odnosno smanjenjem tlaka u prostoru otopine za dijalizu, iz krvi se kroz pore odstranjuje i višak vode. U svrhu pročišćavanja krvi mora se, za vrijeme svake hemodijalize, putem plastičnih cijevi uspostaviti izvantjelesna cirkulacija krvi, koja zatim protječe kroz umjetni bubreg.

Hemodijaliza se provodi na sljedeći način: pomoću katetera uvučenog u bolesnikovu arteriju, najčešće arteriju noge ili ruke, njegova se krv propušta kroz celofansku cijev umjetnog bubrega koja zamjenjuje glomerularni bubrežni sustav, a uronjena je u otopinu iona određenog sastava i koncentracije (ovisno o sastavu krvne plazme svakog pojedinog pacijenta). Stijenke celofanske cijevi djeluju kao dijalizatorska membrana preko koje se otklanjaju toksični produkti nagomilani u bolesnikovoj krvi. Za održavanje tekućeg stanja krvi u izvantjelesnoj cirkulaciji dodaje se heparin koji sprječava zgrušavanje krvi.

Prva uspješna hemodijaliza provedena je na čovjeku 1943. godine, dok je njezina masovnija primjena započela tek 1960. godine. Značenje je ove metode iznimno, jer omogućuje život i onima koji bi bez njene primjene bili neminovno osuđeni na smrt. Bolesnik kojem su oba bubrega trajno prestala obavljati fiziološku funkciju mora odlaziti na hemodijalizu 2 do 3 puta tjedno u trajanju od 6 do 9 sati.

Zadatak 1. Odjeljivanje proteina bjelanjka jajeta od mokraćevine, kreatinina, iona natrija, kalcija i klorida

Sustav iz kojeg treba izdvojiti niskomolekularne tvari i ione od koloida, stavlja se u dijalizator koji mora biti u potpunosti ispunjen kako bi se spriječilo ulaženje vode osmozom te tako izbjeglo povećanje volumena otopine u dijalizatoru. Membranu za dijalizu prije stavljanja na dijalizator treba namočiti u vodi, zatim je pažljivo položiti na otvor dijalizatora, te učvrstiti gumicom. Ovlažena membrana, ako se odmah ne upotrijebi, mora se pohraniti u vodi kojoj se dodaje benzojeva kiselina u tragovima, kako bi se spriječilo djelovanje mikroorganizama. Dijalizator se uranja u posudu s destiliranom vodom koja treba stalno protjecati ili se s vremena na vrijeme treba mijenjati.

Pomoću dijalize mogu se istaložiti proteini. Nakon 2 do 3 sata, kada peptizirajući ioni prijeđu u dijalizat, u dijalizatoru će se koagulirati globulini, dok albumini koji su u vodi topljiviji ostaju u otopini.

Reagensi i pribor

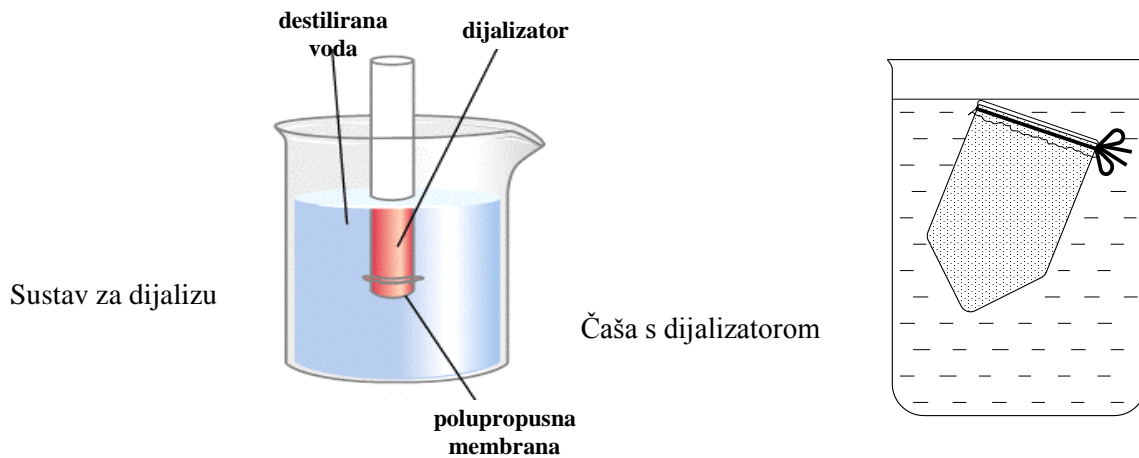
Smjesa za dijalizu:

bjelanjak jajeta raspršen u otopini koja sadrži 5 % NaCl, 10 % $CaCl_2$, 12 % mokraćevine, 1 % kreatinina; Destilirana voda;

Polupropusna membrana za dijalizu, gumica, epruveta za dijalizu (dijalizator), čaša (od 250 mL).

Postupak

Dijalizator treba ispuniti ispitivanom smjesom i na otvor gumicom pričvrstiti u vodi ovlaženu membranu za dijalizu. Dijalizator se stavlja u čašu u koju se zatim ulijeva destilirana voda i to barem toliko da dijalizator počne plutati. Sustav za dijalizu se potom ostavi 30 do 45 minuta, uz povremeno miješanje laganim potresanjem čaše.



Zadatak 2. Analiza smjese u dijalizatoru

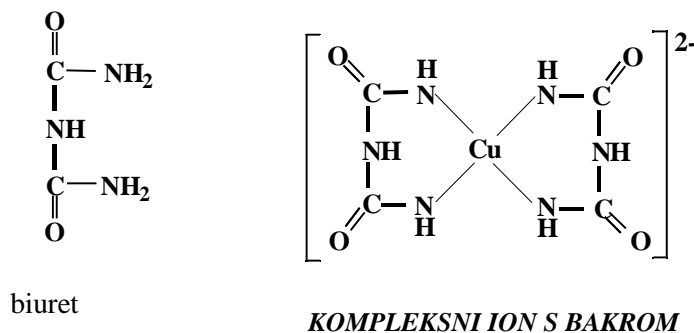
Reagensi i pribor

10 %-tna otopina NaOH; 1 %-tna otopina CuSO₄;
Epruvete i kapalice.

2.1. Dokazivanje proteina biuretskom reakcijom

Načelo

U slabo lužnatom mediju Cu²⁺-ion se veže koordinativnim (kovalentnim) vezama sa 4 dušikova atoma iz susjednih peptidnih veza proteina, pri čemu nastaje ljubičasto obojeni kelatni spoj. Analogno reagira biuret, kondenzacijski produkt od dvije molekule uree. Pojava ljubičastog obojenja dokaz je peptidne veze. Ukoliko u otopini nema proteina otopina će ostati plava jer sadrži otopljeni CuSO₄, što je znak negativne biuretske reakcije.



Napomena

Reakciju pokazuju proteini i polipeptidi, dok amonijak, aminokiseline i dipeptidi ne reagiraju.

Postupak

U epruvetu kapalicom dodati oko 1 mL otopine za dijalizu, zatim dodati punu kapalicu (oko 1,0 mL) otopine NaOH i 2-3 kapi otopine CuSO₄. Ako smjesa za dijalizu sadržava kalcijeve ione, nakon dodatka vodene otopine NaOH može se istaložiti bijeli talog teško topljivih soli kalcija (kalcijev karbonat ili kalcijev hidroksid)!

Zadatak 3. Analiza dijalizata

Reagensi i pribor

10 %-tna otopina NaOH; 1 %-tna otopina CuSO₄; 1 %-tna otopina AgNO₃; 3 %-tna otopina (NH₄)₂C₂O₄; Otopina ureaze i 1 %-tna alkoholna otopina fenolftaleina; 1 %-tna otopina pikrinske kiseline; Epruvete i kapalice, termostatirana vodena kupelj.

3.1. Dokazivanje proteina biuretskom reakcijom

Postupak

U epruvetu stavite oko 1 mL dijalizata i izvedite biuretsku reakciju kako je opisano u zadatku 2.1. Što ste uočili? Usporedite s rezultatom dobivenim u zadatku 2.1. i objasnite!

3.2. Dokazivanje kloridnih iona

Načelo

AgNO₃ iz otopine koja sadržava kloridne ione izlučuje bijeli, sirasti talog srebrovog klorida.

Postupak

U epruvetu kapalicom dodati oko 1 mL dijalizata i dodati nekoliko kapi otopine AgNO₃. Što ste uočili? Pozitivnu reakciju taloženja prikažite kemijskom jednadžbom !

3.3. Dokazivanje kalcijevih iona

Načelo

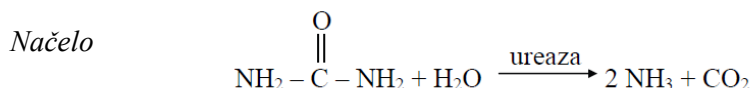
Amonijev oksalat, (NH₄)₂C₂O₄, taloži iz otopine koja sadržava kalcijeve ione bijeli, kristalinični talog kalcijeva oksalata.

Postupak

U epruvetu kapalicom dodati oko 1 mL dijalizata i nekoliko kapi otopine (NH₄)₂C₂O₄. Što ste uočili? Pozitivnu reakciju taloženja prikažite kemijskom jednadžbom!

Napišite izraz za konstantu produkta topljivosti kalcijeva oksalata.

3.4. Dokazivanje uree (mokraćevine) (H₂N – CO – NH₂) katalitičkim djelovanjem ureaze



Tijekom reakcije, stvaranjem amonijaka otopina postaje lužnata, pa se uz dodatak otopine fenolftaleina otopina oboji crvenoljubičasto. Ureaza je prvi enzim priređen u kristalnom stanju (1926 god.). Inhibitori ureaze su ioni žive, bakra, srebra pa čak i ioni natrija i kalija. Aktivator ureaze je anorganski fosfat.

Napomena

Urea je glavni metabolički produkt razgradnje dušikovih tvari u ljudskom organizmu. Sintetizira se u jetri. Lagano difundira kroz stanične membrane, a u tjelesnim tekućinama i tkivima nalazi se u koncentracijama od 3,3 do 7,8 mmol/L. Iz tijela se izlučuje urinom. Povišena koncentracija uree u serumu nalazi se u bolesnika sa smanjenom funkcionalnom sposobnosti bubrega.

Postupak

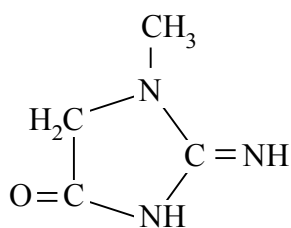
U epruvetu kapalicom dodati oko 1 mL dijalizata, zatim dodati 2 kapalice otopine ureaze i nekoliko kapi alkoholne otopine fenolftaleina. Epruvetu ostaviti stajati 10 minuta u vodenoj kupelji pri 37 °C.

Što ste uočili? Objasnite!

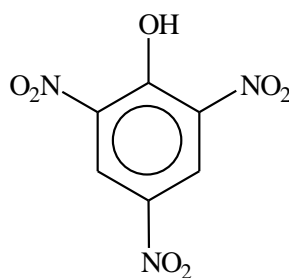
3.5. Dokazivanje kreatinina po Jaffe-u

Načelo

Reakcijom kreatinina i pikrinske kiseline u lužnatom mediju nastaje narančasto obojen produkt.



kreatinin



pikrinska kiselina
(2,4,6-trinitrofenol)

Koncentracija kreatinina u serumu ovisi prvenstveno o glomerularnoj filtraciji, pa je to vrlo dobar pokazatelj funkcije bubrega.

Postupak

U epruveti pomiješati jednake volumene otopina dijalizata, pikrinske kiseline i NaOH. Što ste uočili?

Na temelju dobivenih rezultata napišite sve komponente koje je sadržavala smjesa koju ste podvrgnuli dijalizi.

Na koji se način može utjecati na stabilnost koloidnih otopina?

Koji čimbenici utječu na brzinu dijalize?

Datum:

Vježbu pregledao:

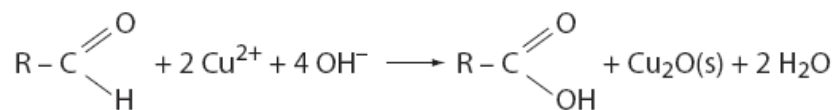
8. Vježba: Ugljikohidrati

Za pripremu vježbe proučite poglavlje Ugljikohidrati iz skripte iz Organske kemije.

Svrha je vježbe je upoznati se s reakcijama u kojima možemo razlikovati reducirajuće od nereducirajućih šećera.

Ugljikohidrati s potencijalno slobodnom aldehidnom ili ketonskom skupinom pokazuju reduktivno svojstvo. U blago alkalnim uvjetima moguća je reverzibilna pretvorba ketoze u odgovarajuću aldozu preko endiolnog međuprodukta. I Reducirajući šećeri mogu reducirati metalne ione (npr. Ag^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+}) u otopini. Ove se reakcije u klasičnim kvalitativnim testovima rabe za dokazivanje šećera u otopini.

Zadatak 1. Kvalitativna analiza otopine monosaharida



Za brzo dokazivanje šećera najčešće se primjenjuje test po Benedictu, a vrlo mu je slična i Trommerova reakcija. Kemijska osnova obaju testova jest reakcija šećera s bakrovim(II) ionima u lužnatom mediju, u kojoj se šećeri oksidiraju, a ioni Cu^{2+} reduciraju do Cu^+ prema jednadžbi:

Kao vidljivi produkt, u prvoj se fazi reakcije taloži žućkasti talog bakrovog(I) hidroksida, CuOH , koji nadalje prelazi u crveni talog bakrovog(I) oksida, Cu_2O .

1.1. Dokazivanje glukoze - test po Fehlingu (Trommerova reakcija)

Načelo

Fehlingov je reagens vrlo lužnata otopina kompleksnog bakrovog(II) tartarata. Stoga se u reakciji, osim glukoze, lako oksidiraju i ostali eventualno prisutni reducirajući šećeri ili druge reducirajuće tvari. U prisutnosti glukoze nastaje crveni talog.

Reagensi i pribor

Fehlingov reagens:

Fehling I: otopina CuSO_4 ;

Fehling II: alkalna otopina K,Na-tartarata;

Reagens se dobiva miješanjem otopina Fehling I i Fehling II u volumnom omjeru 1:1.

Uzorak: otopina glukoze

Epruvete, kapalice, plamenik.

Postupak

U epruveti svježe pripremiti Fehlingov reagens miješanjem po 1,0 mL otopine Fehling I i Fehling II. Reagens je tamnomodre boje od nastale kompleksne soli bakrovog(II) tartarata. U epruvetu dodati isti volumen (2 mL) glukoze, promiješati, a zatim pažljivo zagrijavati.

Opišite uočene promjene! Napišite kemijsku jednadžbu ove reakcije i imenujte produkte!

Kvalitativna analiza otopine disaharida

Osim monosaharida, reducirajući su šećeri i oni disaharidi kod kojih poluacetalna hidroksilna skupina nije iskorištena za izgradnju glikozidne veze. To su, primjerice, laktoza, koja nastaje vezanjem poluacetalne hidroksilne skupine galaktoze s hidroksilnom skupinom glukoze, te maltoza, koja nastaje vezanjem poluacetalne hidroksilne skupine jedne, s hidroksilnom skupinom druge glukoze. Saharozna ne pripada skupini reducirajućih disaharida, jer nastaje međusobnim povezivanjem poluacetalnih hidroksilnih skupina glukoze i fruktoze.

Hidrolizom glikozidne veze nereducirajućih disaharida (saharozna, trehalozna) katalitičkim djelovanjem enzima ili kiselina (tzv. kiselna hidroliza), nastaje smjesa odgovarajućih monosaharida, dakle nastaju reducirajući šećeri. Kiselom hidrolizom saharoze nastaje smjesa jednakih količina glukoze i fruktoze koja je poznata pod nazivom invertni šećer.

2.2. Dokazivanje saharoze

Reagensi i pribor

sti kao u zadatku 1.1.;

Razrijeđena HCl; Otopina NaOH,

Uzorak: otopina saharoze

Univerzalne indikatorske pH-trakice.

Postupak

a) Ponoviti postupak opisan u zadatku 1.1. (Trommerova reakcija).

Opišite i objasnite rezultat pokusa!

b) Provesti postupak kisele hidrolize prema sljedećem opisu.

U epruvetu s 1,0 mL otopine saharoze, dodati 1 kapalicu razrijeđene HCl i grijati na plamenu oko 1 minutu. Ohlađeni uzorak neutralizirati s istim volumenom otopine NaOH. Pomoću univerzalne indikatorske pH-trakice provjeriti je li pH neutralan do blago lužnat! Na hidrolizat provedite Trommerovu reakciju kao u prethodnom zadatku.

Opišite i objasnite rezultat pokusa!

Strukturnom formulom prikažite ciklički oblik saharoze!

Strukturnom formulom prikažite ciklički oblik laktoze, napišite od kojih se monosaharida laktoza sastoji te kojom su vezom monosaharidi povezani!

Strukturnom formulom prikažite produkt redukcije glukoze!

Strukturnom formulom prikažite glukozu-6-fosfat i 3-aminoglukozu.

Strukturnom formulom prikažite α -D- ribofuranozu i α -D-deoksiribofuranozu!

Datum:

Vježbu pregledao:

9. Vježba: Aminokiseline i proteini. Lipidi

Za pripremu vježbe proučite poglavlja Aminokiseline, Proteini i Lipidi iz skripte iz Organske kemije

Strukturnom formulom prikažite aminokiselinu _____.

Strukturnim formulama prikažite reakciju stvaranja dipeptida između aminokiselina _____ i _____ te označite peptidnu vezu.

Strukturnim formulama prikažite reakciju oksidacije cisteina, te označite disulfidnu vezu.

Što je izoelektrična točka aminokiselina?

Strukturnom formulom prikažite aminokiselinu _____ u izoelektričnoj točki.

Izračunajte izoelektričnu točku aminokiseline _____ koja ima:
 $pK_1(\alpha\text{-COOH})$ _____, $pK_2(\alpha\text{-NH}_3^+)$ _____, i $pK_3(\text{R})$ _____.

Strukturnim formulama prikažite reakciju dekarboksilacije aminokiseline serina.

Napišite podjelu masnih kiselina, te strukturnom formulom prikažite oleinsku kiselinu.

Strukturnom formulom prikažite *linolnu kiselinu*, te napišite brojčani zapis strukturnih značajki linolne kiseline (broj C-atoma, broj i poziciju dvostruke veze, te ω -porodicu kiseline).

Napišite reakciju stvaranja triacilglicerola (neutralne masti)_____ .

Napišite reakciju saponifikacije triacilglicerola iz prethodnog zadatka.

Datum:

Vježbu pregledao: