Универзитет “Св. Кирил и Методиј” - Скопје
Фармацевтски факултет

ПРАКТИКУМ ПО ОСНОВИ НА ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

- *Студиска програма лабораториски биоинжињер* -

Доц. д-р Наталија Наков
Проф. д-р Руменка Петковска
Проф. д-р Зоран Кавраковски

Скопје, 2016 година

Рецезенти:

Проф. д-р Анета Димитровска

Доц. д-р Јасмина Тониќ-Рибарска

Резензијата на ракописот е објавена во Билтен на Универзитетот „Св. Кирил и Методиј“ Скопје, број 1118, 1 март 2016 година (ISSN-1857-9779)

СОДРЖИНА

Вовед

Сите системи на тежини и мерки (метрички и неметрички) се поврзани со мрежа на интернационални договори кои го поддржуваат Интернационалниот систем на единици (или скратено SI од францускиот назив **Système international d'unités**). Интернационалниот систем на единици е модерна форма на метричкиот систем, прифатен ширум светот во науката и трговијата. Старите метрички системи содржат неколку групи од единици. SI системот е развиен во 1960 година од **метар-килограм-секунда** (mks) системот (друг познат метрички систем е **центиметар-грам-секунда** (cgs) системот).

Основни SI единици

Во табела 1.1 се дадени седумте основни величини, кои се независни една од друга, и на кои се темели Интернационалниот систем SI, со нивните имиња и ознаки на единиците за основните величини, наречени „Основни SI единици".

Табела 1.1 Основни SI единици

	Основни SI единици	
Основни физички величини	Име	Ознака
должина	метар	m
маса	килограм	kg
време	секунда	s
јачина на електрична струја	ампер	A
термодинамичка температура	келвин	K
количество супстанција	мол	mol
јачина на светлина	кандела	cd

Изведени SI единици

Изведените единици се алгебарски и се изразуваат преку термините на основните единици или на другите изведени единици (вклучувајќи ги радијанот и стеридијанот, кои се две дополнителни единици). Ознаките на изведените единици се добиваат со математички операции на множење и делење на основните SI единици.

На пр.: Изведената единица на изведената величина - моларна маса (маса поделена со количество супстанција) е килограм на мол, или со ознака kg/mol.

Дополонителни примери за изведени единици изразени преку основните SI единици се дадени во табела 1.2.

Табела 1.2 Дополонителни примери за изведени единици

	Изведени SI единици	
Изведени физички величини	Име	Ознака
површина	метар квадратен	m^2
волумен	метар кубен	m^3
брзина	метар во секунда	m/s
забрзување	метар во секунда на квадрат	m/s^2
бранова должина	реципрочен метар	m^{-1}
густина	килограм на метар кубен	kg/m^3
специфичен волумен	метар кубен на килограм	m^3/kg
густина на електрична струја	ампер на метар квадратен	A/m^2
јачина на магнетно поле	ампер на метар	A/m
молска концентрација	мол на метар кубен	mol/m^3
фотометриска осветленост	кандела на метар кубен	cd/m^3

Изведени SI единици со специјални имиња и ознаки

Некои изведени SI единици, кои имаат посебни имиња и ознаки, се прикажани во табела 1.3.

Табела 1.3 Изведени SI единици со специјални имиња и ознаки, (вклучително радијан и стеридијан)

Изведени SI единици				
Изведени величини	Специјално име	Специјална ознака	Изразена преку други SI единици	Изразена преку основните SI единици
рамнински агол	радијан	rad		$m \cdot m^{-1}=1$
просторен агол	стеридијан	sr		$m^2 \cdot m^{-2}=1$
фреквенција	херц	Hz		c^{-1}
сила	њутн	N		$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
притисок	паскал	Pa	N/m^2	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
енергија, работа, количество топлина	џул	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
моќност	ват	W	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
количество електрицитет, електричен потенцијал, разлика на потенцијали	кулон	C		$A \cdot s$
електромоторна сила	волт	V	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
капацитет	фарад	F	C/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
електричен отпор	ом	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
електрична спроводливост	сименс	S	A/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
магнетен флукс	вебер	Wb	$V \cdot s$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
густина на магнетен флукс	тесла	T	Wb/m^2	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
индукција	хенри	H	Wb/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
целзиусова температура	степен Целзиусов	°C		K
светлосен флукс	лумен	lm	$cd \cdot sr$	$cd \cdot sr$ [(a)]
илуминанција	луксс	lx	lm/m^2	$m^{-2} \cdot cd \cdot sr$ [(a)]
радиоактивност	бекерел	Bq		s-1
абсорбирана доза	греј	Gy	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$
дозен еквивалент, амбиентален дозен еквивалент, еквивалентна доза	сиверт	Sv	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$

[(a)] Стерадијанот не е основна SI единица. Сепак, во фотометријата стеридијанот (sr) е задржан во изразувањето на единиците

Употреба на изведените SI единици со посебни имиња и ознаки

Примери на изведени SI единици кои можат да бидат изразени преку изведените SI единици со посебни имиња и ознаки се дадени во табела 1.4.

Табела 1.4 Примери на изведени SI единици изразени преку изведени SI единици со посебни имиња и ознаки

	Изведени SI единици		
Изведени величини	Име	Ознака	Изразена преку основните SI единици
динамичка вискозност	паскал секунда	Pa·s	$m^{-1}·kg·s^{-1}$
момент на сила	њутн по метар	N·m	$m^{2}·kg·s^{-2}$
површински напон	њутн на метар	N/m	$kg·s^{-2}$
топлински капацитет, ентропија	џул на келвин	J/K	$m^{2}·kg·s^{-2}·K^{-1}$
специфичен топлински капацитет, специфична ентропија	џул на килограм келвин	J/(kg·K)	$m^{2}·s^{-2}·K^{-1}$
специфична енергија	џул на килограм	J/kg	$m^{2}·s^{-2}$
моларна енергија	џул на мол	J/mol	$m^{2}·kg·s^{-2}·mol^{-1}$
моларен топлински капацитет, моларна ентропија	џул на мол келвин	J/(mol·K)	$m^{2}·kg·s^{-2}·K^{-1}·mol^{-1}$

Предноста во користењето на посебните единици и ознаки на изведените SI единици е видлива во Табела 1.4. Да ја земеме, на пример, величината моларна ентропија: единицата J/(mol·K), може многу полесно да се разбере отколку нејзиниот еквивалент изразен преку основните SI единици, $m^{2}·kg·s^{-2}·K^{-1}·mol^{-1}$. Сепак, треба секогаш да се има на ум дека посебните имиња и ознаки го олеснуваат означувањето; и кога се користат во одредени случаи со посебните имиња или ознаки и во формата во која не се користат, тие се точни. На пример, во комуникацијата понекогаш е полесно ако магнетниот флукс (табела 1.3) се изрази во единици волт секунда (V·s) наместо во вебер (Wb).

Во табелите 1.3 и 1.4 вредностите на некои величини се изразуваат во исти SI единици. На пример, џул на келвин (J/K) е SI единица како за топлинскиот капацитет така и за ентропијата. Заради тоа името на единицата е недоволно за дефинирање на мерната величина.

Изведената единица може да биде изразена на повеќе различни начини преку употреба на основните единици и преку изведените единици со посебни имиња. Во пракса предност се дава на одредени единици со посебни имиња или комбинација од единици при изразувањето на вредностите на некои мерни величини, за да се олесни разликувањето меѓу величините чии вредности се изразуваат идентично преку основните SI единици. На пример, за SI единица за фреквенција е одредена единицата херц (HZ) наместо реципрочна секунда (s^{-1}), а за SI единица на моментот на сила е одредена единицата њутн на метар (N·m) наместо џул (J). Слично во областа на јонизирачките зрачења, SI единицата за радиоактивност е бекерел (Bq) наместо реципрочна секунда (s^{-1}), а SI единицата за апсорбирана доза и дозен еквивалент е греј (Gy) и сиверт (Sv) соодветно, наместо џул на килограм (J/kg).

Децимални множители и субмножители на SI единиците: SI префикси

Во табела 1.5 се дадени SI префиксите кои се користат за да се добијат децимални множители или подмножители на SI единиците. Тие ни овозможуваат да го избегнеме пишувањето на многу големите или многу малите бројни вредности. Префиксот се додава на името на единицата, а ознаката за префиксот се пишува пред ознаката за единицата. На пример, еден километар (ознака 1 km) е еднаква на илјада метри (ознака 1000 m или 10^3 m). Кога префиксите се додаваат на SI единиците, добиените единици се нарекуваат „множители и подмножители на SI единиците” со цел да се разграничат од кохерентниот систем на SI единици.

Табела 1.5. SI префикси

Фактор	Префикс	Ознака	Фактор	Префикс	Ознака
$10^{24} = (10^3)^8$	yotta	Y	10^{-1}	deci	d
$10^{21} = (10^3)^7$	zetta	Z	10^{-2}	centi	c
$10^{18} = (10^3)^6$	exa	E	$10^{-3} = (10^3)^{-1}$	milli	m
$10^{15} = (10^3)^5$	peta	P	$10^{-6} = (10^3)^{-2}$	micro	μ
$10^{12} = (10^3)^4$	tera	T	$10^{-9} = (10^3)^{-3}$	nano	n
$10^9 = (10^3)^3$	giga	G	$10^{-12} = (10^3)^{-4}$	pico	p
$10^6 = (10^3)^2$	mega	M	$10^{-15} = (10^3)^{-5}$	femto	f
$10^3 = (10^3)^1$	kilo	k	$10^{-18} = (10^3)^{-6}$	atto	a
10^2	hecto	h	$10^{-21} = (10^3)^{-7}$	zepto	z
10^1	deka	da	$10^{-24} = (10^3)^{-8}$	yocto	y

Забелешка: Не се дозволени алтернативни дефиниции на SI префиксите и на нивните ознаки. На пример, не е прифатливо да се користи кило (k) за означување $2^{10} = 1024$, мега (M) за означување $2^{20} = 1\ 048\ 576$ или гига (G) за означување на $2^{30} = 1\ 073\ 741\ 824$.

Единици кои се надвор од SI системот

Единиците кои се надвор од SI системот можат да се поделат во 3 категории:

- единици кои се прифатени за употреба со SI (табела 1.6);
- единици кои се привремено прифатени за употреба со SI (табела 1.7);
- единици кои не се прифатени за употреба со SI и поради тоа мора строго да се избегнуваат.

Табела 1.6 Единици кои се прифатени за употреба со SI

Име		Ознака	Вредност изразена во SI единици
минута	време	min	1 min = 60 s
час		h	1 h = 60 min = 3600 s
ден		d	1 d = 24 h = 86400 s
степен	рамнински агол	°	1° = (π/180) rad
минута		’	1’ = (1/60) ° = (π/10800) rad
секунда		“	1” = (1/60) ’ = (π/648000) rad
литар		L	1 L = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3
тон		t	1 t = 10^3 kg
електронволт		eV	1 eV = 1.60217733·10^{-19} J
унифицирана атомска масена единица		u	1 y = 1.6605402·10^{-27} kg

Табела 1.7 Единици кои се времено прифатени за употреба со SI

Име	Ознака	Вредност изразена во SI единици
наутичка милја		1 наутичка милја = 1852 m
кнот		1 наутичка милја на час = (1852/3600) m/s
ангстрем	Å	1 Å = 0.1 nm = 10-10 m
ар	a	1 a = 1 dam^2 = 10^2 m^2
хектар	ha	1 ha = 1 hm^2 = 10^4 m^2
барн	b	1 b = 100 fm^2 = 10^{-28} m^2
бар	bar	1 bar = 0.1 MPa = 100 kPa = 1000 hPa = 10^5 Pa
гал	Gal	1 Gal = 1cm/s^2 =10^{-2} m/s^2
кири	Ci	1 Ci = 3.7·10^{10} Bq
рентген	R	1 R = 2.58·10^{-4} C/kg
рад	rad[1]	1 rad = 1 cGy = 10^{-2} Gy
рем	rem	1 rem = 1 cSv = 10^{-2} Sv

(1) кога постои можност за забуна со ознаката за радијан, може да се користи „rd” како ознака за rad

Фактори на конверзија

Прикажани се факторите на конверзија од различни единици во SI единици.

- *Фактори на конверзија за единици за притисок* -

1 bar = 10^5 Pa = 100 kPa = 0.1 MPa
1 bar = 0.98692 atm
1 bar = 760.06 torr = 760.06 mmHg
1 bar = 14.50377 psi (pound–force per square inch)

1 atm = 101325 Pa = 101.325 kPa = 0.101325 MPa
1 atm = 760 torr = 760 mmHg
1 atm = 14.69594 psi

1 mmHg (torr) = 133.322 Pa = 0.133322 kPa = 0.133322·10^{-3} MPa
1 mmHg (torr) = 0.133322·10^{-2} bar
1 mmHg (torr) = 0.131579·10^{-2} atm
1 mmHg (torr) = 0.01933672 psi

1 psi = 6894.757 Pa = 6.894757 kPa = 0.006894757 MPa
1 psi = 0.06894757 bar
1 psi = 0.068046 atm
1 psi = 51.7151 mmHg (torr)

- *Фактори на конверзија за единици за енергија* -

1 cal = 4.184 J
1 erg = 10^{-7} J
1 kWh = $3.6 \cdot 10^{6}$ J = 3.6 MJ

- *Фактори на конверзија за единици за температура* -

Конверзија од	**Конверзија во**	**Формула**
Целзиусови	Келвини	T/K = t/°C + 273.15
Целзиусови	Фаренхајтови	t_F/°F = (9/5)t/°C + 32
Келвини	Целзиусови	t/°C = T/K – 273.15
Фаренхајтови	Целзиусови	t/°C = (5/9)[t_F/°F – 32]
Фаренхајтови	Келвини	T/K = (5/9)[t_F/°F – 32] + 273.15

Задачи за решавање

1. Густината на честичка латекс е 2.23 g cm^{-3}. Претвори ја оваа вредност во SI единица.

   Одговор: 2.23 x 10^3 kg/m^3.

2. Претвори 2.736 nm во cm.

   Одговор: 2.736 x 10^{-7}

3. Претвори 1.99 x 10^4 $Å^3$ во (нанометри) ^{3}.

   Одговор: 19.9 nm^3

4. Површинскиот притисок (ɣ) на ново синтетско масло има вредност од 27.32 dyne cm^{-1}.Единица за dyne е g cm s^{-2}. Претвори ја ɣ во SI единица.

   Одговор: 0.02732 N m^{-1} = 0.02732 J m^{-2}

5. Работата која ја извршуваат бубрезите за да пренесат 0.1 мол уреа од плазмата до урината изнесува 259 cal. Претвори ја оваа количина во SI единици.

   Одговор: 1084 J

6. Концентрацијата на HCL која се лачи во желудникот изнесува 0.14 M на 37°C. Енергијата потребна за овој процес е 3.8 x 10^{11} erg. Претвори ја оваа енергија во SI единица kg m^2 s^{-2}.

   Одговор: 3.8 x 10^4 kg m^2 s^{-2}

7. Гасната константа R дадена во SI единица изнесува 8.3143 J $^{\circ}K^{-1}$ mol^{-1}. Претвори ја оваа вредност во калории.

   Одговор: 1.9872 cal $^{\circ}K^{-1}$ mol^{-1}

8. Претвори 50 237 Pa во тори или mm Hg ако 1 atm = 760 mm Hg = 760 тори.
   Одговор: 376.8 тори
9. Претвори ја енергијата 4.379 x 10^6 erg во SI единици.
   Одговор: 0.4379 J
10. Густината на етанолот изнесува 0,79 kg/L. Изрази ја во g/cm^3.
11. Концентрација од 0,1 mg/mL претвори ја во ppm.
12. Концентрација од 10 ppm претворија во mg/mL; μg/mL и g/mL.

Решение на задачите:

Основни поими, дефиниции, равенки

Kaj идеалните гасови се занемаруваат меѓумолекулските сили и волуменот на молекулите е занемарлив во споредба со целокупниот волумен што го завзема гасот. Идеалните гасови се покоруваат на одредени закони. Познати се неколку основни закони за гасната состојба на материјата како што се: Бојлов закон, Геј-Лисаков закон, Шарлов закон, Авогардов закон, Далтонов закон, Гремов закон, Клајперонова равенка.

Бојлов закон (Изотермен процес)

Ги поврзува волуменот и притисокот на одредена маса на гас при константна температура, односно на константна температура зависноста на волуменот на гасот е обратнопропорционална од неговиот притисок.

$$P\,V = konst$$

Геј-Лисаков закон (Изобарен процес)

Ги поврзува волуменот и температура на одредена маса на гас при константен притисокот, односно при константен притисок волуменот на гасот е пропорционален со апсолутната температура, k е константа на пропорционалност.

$$V = k\,T$$

Шарлов закон (Изохорен процес)

Ги поврзува притисокот и температура на одредена маса на гас при константен волумен, односно при константен волумен притисокот на гасот е пропорционален со апсолутната температура, k е константа на пропорционалност.

$$P = k\,T$$

Авогардов закон

При исти притисоци и температура, еднакви волумени на гас содржат ист број на молекули.

$$n1` = n2` = \cdots = ṅ$$

Односно, моларните волумени на различни гасови, при иста температура и притисок, се еднакви.

$$Vm_1 = Vm_2 = \ldots . Vm$$

Далтонов закон

Вкупниот притисок на гасна смеса, на одредена температура, е еднаков на сумата на парцијалните притисоци на гасовите што ја сочинуваат таа смеса. Парцијалниот притисок на одреден гас е притисокот што гасот го дава кога се наоѓа сам во волуменот што го завзема смесата.

$$P_{вк} = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots$$

Парцијалниот притисок на гасот (P_i) може да се поврзе со следната равенка:

$$P_i V = n_i R T$$

Каде што n_i се број на молови на одреден гас во смеса, а V е вкупниот волумен на смесата.

$$P_i = x_i P$$

Парцијалниот притисок на одреден гас е еднаков на производот на молскиот удел на гасот ($x_i = n_{i/} n_{вкупно}$) и вкупниот притисок на смесата. Сумата на молските удели на гасовите што ја сочинуваат смесата е еднаков на 1.

$$x_1 + x_2 + x_3 + \cdots = 1$$

Амагатов закон

Вкупниот волумен на гасна смеса, на одредена температура, е еднаков на сумата на парцијалните волумени на гасовите што ја сочинуваат таа смеса. Парцијалниот волумен (V_i) на одреден гас претставува волумен што го завзема гасот на одредена температура при вкупниот притисок на смесата.

$$V_{вк} = V_1 + V_2 + V_3 + \ldots$$

Парцијалниот волумен на одреден гас е еднаков на производот на молскиот удел на гасот ($x_i = n_{i/} n_{vkupno}$) и вкупниот волумен на смесата.

$$V_i = x_i V$$

Гремов закон

При константна температура и притисок, брзината на дифузија (бројот на моли гас што поминуваат низ набљудуваниот процеп) на различни гасови, е обратнопропорционален на квадратниот корен на нивните густини, односно моларни маси.

$$\frac{\mu 1}{\mu 2} = \frac{\sqrt{\rho 1}}{\sqrt{\rho 2}} = \frac{\sqrt{M1}}{\sqrt{M2}}$$

Равенка за состојба на идеален гас (Клајперонова равенка)

$$P\,V = n\,R\,T$$

Каде што P е притисок на идеалниот гас, V е волумен на идеалниот гас, n е вкупниот број на молови на идеалниот гасот, T е термодинамичка температура на гасот; R е универзална гасна константа (моларна гасна константа).

$$P\,V = \frac{m}{M}RT \qquad \text{или} \qquad P\,M = \rho\,R\,T$$

Каде што m е масата на смесата, ρ е густината, M е средна моларна маса, односно

$$M = \sum x_i M_i = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + \ldots$$

При што x_1, x_2 итн. се молските удели на поединечните гасови, а M_1, M_2 итн. се нивните моларни маси.

Кај **реалните гасови,** за разлика од идеалните гасови, изразени се меѓумолекулските сили или вандервалсови сили, а волуменот на молекулите не може да се занемари во однос на вкупниот волумен што го завзема гасот. Меѓумолекулските сили што делуваат на молекулите вклучуваат привлечни и одбивни сили. Кај одреден гас на одредена температура, зависно од притисокот односно од густината на гасот, можат на преовладуваат или привлечни или одбивни сили. Меѓутоа на многу високи притисоци преовладуваат одбојните сили. Однесувањето на реалните гасови, во услови на ниски притисоци и високи температури, се приближува кон идеалните гасови.

Вандервалсова равенка за реални гасови

Реалните гасови отстапуваат од Клајпероновата равенка за идеален гас. Една од равенките што ја опишува реалната состојба на гасовите е Вандервалсова равенка, каде што е направена корекција на Клајпероновата равенка во однос на волуменот и во однос на притисокот. Вандервалсова равенка за n молови гласи:

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - n\,b) = n\,R\,T$$

an^2/V^2 - внатрешен притисок на гасот на n моли гас како резултат на интермолекуларните привлечни сили

b - исклучен волумен (има вредност 4 пати поголема од молекуларниот волумен на гасот)

Константите a и b (Вандервалсови коефициенти) се карактеристични за секој гас и не зависат од температурата. Константата a ги карактеризира меѓумолекулските сили, а b се однесува на компресибилноста на молекулите (волумен на густо пакувани молекули). Изразот a/V^2 се однесува на внатрешниот притисок на мол гас што потекнува од привлечните кохезиони сили меѓу молекулите. Оваа големина треба да се додаде на притисокот за да се направи корекција на привлечните сили што делуваат меѓу молекулите. Наместо волумен, во Вандервалсова равенка се става (V – b), каде b (исклучен волумен) е корекција за волуменот зафатен од атомите.

Константите a и b можат да се пресметаат од критичната температура (T_k) и критичниот притисок (P_k), согласно равенството:

$$a = \frac{27\,T_k^2\,R^2}{64\,P_k} \quad \text{и} \quad b = \frac{R\,T_k}{8\,P_k}$$

Ако во Вандервалсовата равенка, константите a, b и R се изразат преку критичните величини, тогаш се добива редуциран равенка која го има следнито облик:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3\,V_r - 1) = 8\,T_r$$

Каде што P_r е редуциран притисок ($P_r = P/P_k$), V_r е редуциран волумен ($V_r = V/V_k$), T_r ($T_r = T/T_k$) е редуцирана температура.

Задачи:

1. Метеоролошки балон се наоѓа на висина од 3.6 km во горниот дел од атмосферата. Неговиот волумен на површината на Земјата изнесува 2.50 L при притисок од 1 atm и температура од 24˚C. Колку изнесува волуменот на балонот во атмосферата при притисок од 8.77 x 10^{-3} atm и температура (-44.7˚C).

2. Меурче со радиус од 0.1 cm се наоѓа на дното од аквариумот каде притисокот е 1.3 atm, а температурата 14˚C. На површината на аквариумот притисокот изнесува 750 тори, а температурата е 27˚C. Неговиот волумен се зголемува како притисокот врз меурчето се намалува. Колкав е радиусот на меурчето кога тоа ќе исплива на површината?
   Одговор: волуменот на меурчето на дното од аквариумот е 4.19 x 10^{-3} cm^3. Радиусот на меурчето се зголемува од 0.1 cm на 0.11 cm како меурчето се доближува до површината.

3. Пресметај го волуменот во литри на 1мол азот при притисок од 400 atm и 0˚C, користејќи ја равенката за идеален гас.

4. Ако 0.50 g лек во гасовита состојба завзема волумен од 100 ml на 120°C и притисок од 1 atm, која е неговата приближна молекулска маса?

5. Лабораторија за контрола на аерозагадување изолирала нов загадувач (во гасна состојба) кој го зголемува притисокот на 1.17 atm кога 6.07 g од оваа супстанца е затворена во 2.0 литарски сад на температура од 28°C. Која е молекулската маса на овој загадувач?

6. Користејќи ја равенката за идеален гас, пресметај ја молекуларната маса на азотен оксид ако 1 литар на 0°C и притисок од 760 mm Hg тежи 1.97 g.

7. Од 15 cm^3 раствор на H_2O_2 се ослободуваат 22.0 cm^3 гас на 28^oC и 740 mm Hg притисок. Да се пресмета концентрацијата на оригиналниот раствор на H_2O_2 во mol/dm^3.

Решение на задачите:

Вовед

Густина / релативна густина

Густина на раствор се дефинира како однос на масата и волуменот на растворот, на дадена температура. Основна единица за густина е kg/m^3.

Општа формула за пресметување на густина:

$$d = \frac{m}{V}$$

каде:

d е густината [kg/m^3],
m е масата (тежина) [kg],
V е волумен [m^3],

Во практичната работа многу почесто се применува релативна густина. **Релативна густина** (d_{rel}) претставува однос на маса на определен волумен на течност и маса на истиот тој волумен на референтна течност, мерени на иста температура. Најчесто како референтна течност се користи вода на температура од 25°C или на 4°C. Релативната густина е бездимензионална величина. Се пресметува согласно равенството:

$$d_{rel} = \frac{m_{\text{со течност}} - m_{\text{празен}}}{m_{\text{со вода}} - m_{\text{празен}}}$$

Определување на релативна густина на раствор

За определување на релативна густината на растворите се користи пикнометар (слика 3.1). Пикнометарот е посебна стаклена тиквичка која служи за одредување на релативната густина на течностите. Во пикнометарот прво се става непозната течност, а потоа позната течност (вода или жива) како референтен стандард. Се затвора со стаклен чеп кој во средината има капилара, низ која поминува вишокот од течноста. Со мерење на масите на празниот пикнометар, пикнометар со течност чија густина се определува и пикнометар полн со позната течност (најчесто вода), може да се пресмета релативната густина на непознатата течност.

а/ б/ в/

Слика 3.1. Пикнометри: а/ празен; б/ полн со раствор; в/ празен

Со помош на пикнометар може да се определи и густината на прашок за кој не можат да се применат вообичаените методи за мерење. Прашокот се става во пикнометарот (претходно измерен празен) и се мери неговата тежината (слика 3.2). Од разликата се добива масата на прашокот. Потоа во пикнометарот се додава раствор (со позната густина) во кој прашокот целосно е нерастворлив. Се мери масата на течноста и на тој начин може да се одреди специфичната густина на прашокот.

Слика 3.2. Мерење на масата за определување на густината на растворот

Парцијален моларен волумен

Парцијалните моларни својства претставуваат термодинамички величини што ни кажуваат како екстензивните својства на смесата се менуваат со промена на моларниот состав на смесата, при константна температура и притисок. Парцијалните моларни величини зависат од концентрацијата. Секоја екстензивна величина има соодветна парцијална моларна величина. Наједноставно парцијално моларно својство што може да се визуелизира е парцијален моларен волумен.

Парцијален моларен волумен (Vj) го претставува придонесот на една компонента во смеса кон вкупниот волумен на смесата:

$$\overline{V_j} = \frac{\partial V}{\partial n_j}$$

каде n_j е број на молови на компонентата j. (T, температура и P, притисок во овој случај се константни).

Така парцијален моларен волумен на супстанција 1 е промената на вкупниот волумен на смесата по мол супстанција 1, кога супстанцијата 1 е додадена во растворот. Слично, парцијален моларен волумен на супстанција 2 е промената на вкупниот волумен по мол супстанција 2, кога супстанцијата 2 е додадена во растворот.

$$(\frac{\partial V}{\partial n_1})_{n2} = V_1$$

$$(\frac{\partial V}{\partial n_2})_{n1} = V_2$$

Тогаш вкупната промена на волуменот со промена на концентрацијата на растворот е:

$$dV = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{n2} dn_1 + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{n1} dn_2$$

Односно,

$$dV = V_1\, dn_1 + V_2\, dn_2$$

Парцијални моларни волумени на реални раствори

Парцијалните моларни волумени се употребуваат за реални смеси, вклучително и растворите, во кои волуменот на одделните компоненти не е додаден. Ова е особина на идеалните смеси. Ако растворот е идеален, тогаш неговиот волумен е збир од волумените на чистата супстанција и на растворувачот.

$$V = n_1 V_{m1}^* + n_2 V_{m2}^*$$

Каде $V_{m,1}^*$ е моларниот волумен на чистата супстанција 1, додека пак $V_{m,2}^*$ е моларниот волумен на супстанција 2.

Моларен волумен (V_m) е волумен што го завзема 1 мол супстанција на дадена температура и притисок. SI единица за моларен волумен е m^3/mol.

Во реалните смеси постои појава на контракција или експанзија на волумените како резултат на промените во пакувањето на решетката и различните молекулски интеракции. Вкупниот волумен е збир од парцијалните моларни волумени помножен со бројот на моловите.

$$V(\lambda n_1, \lambda n_2, \ldots, \lambda n_z) = \lambda V$$

На пример, ако количеството на секоја компонента во смесата се зголеми за двапати, при константна температура и притисок, тогаш и волуменот ќе се зголеми двапати бидејќи и останатите услови се непроменети.

$$V = \sum_j n_j \bar{V}_j$$

Практичен дел

Определување на релативна густина и парцијален моларен волумен на бинарни смеси вода/етанол

Реагенси и опрема:

- Етанол
- Дестилирана вода
- Пикнометар
- Аналитичка вага

Постапка

Експеримент 1:

Се подготвуваат 4 смеси етанол/вода со молски фракции на етанолот: 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 во вкупен волумен од 25 mL. Потребните волумени на етанол (V_B) и вода (V_A) за да се подготват растворите се пресметуваат преку следните формули:

$$X_A + X_B = 1, \quad \text{следи} \quad X_B = 1 - X_A$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{и} \quad n_A = (X_A \times n_A) + (X_A \times n_B)$$

$$n_A = \frac{X_A}{(1 - X_A)} n_B \quad \text{и} \quad n_B = \frac{(1 - X_A)}{X_A} n_A$$

$$V_A + V_B = \frac{M_A n_A}{d_A} + \frac{M_B n_B}{d_B} = 25$$

Со комбинирање на одредени равенки се добива:

$$V_A = \frac{25\, X_A\, d_B\, M_A}{X_A\, d_B\, M_A + (1 - X_A) d_A M_B} \qquad V_B = 25 - V_A$$

каде: V_A, X_A, d_A и M_A се волуменот, потребната молска фракција, густината и моларната маса на компонентата А, соодветно,
V_B, X_B, d_B и M_B се соодветни вредности за компонентата В.

За водата, M_w = 18 g/mol, d ≈1 g/cm³; за етанол, M_w = 46 g/mol, d = 0,79 g/cm³.
Бидејќи со мешање на водата и етанолот се менува и нивниот волумен, концентрацијата ќе се изразува во молска фракција (X). По дефиниција:

$$X_A = \frac{\text{моли A}}{\text{вкупно моли во смесата}};\ X_B = \frac{\text{моли B}}{\text{вкупно моли во смесата}}$$

за двокомпонентен систем (компонента А и В)

$$X_A = \frac{\text{моли A}}{\text{моли A + моли B}};\ X_B = \frac{\text{моли B}}{\text{моли A + моли B}}$$

$$X_A + X_B = 1.000$$

каде: X_A и X_B се моларни фракции на А и В во смесата

Пополни ја табела 3.1 со пресметаните вредности:

Табела 3.1. Пресметки за составот на растворите

	X_B	X_A	V_B cm^3	V_A cm^3
1	0.2			
2	0.4			
3	0.6			
4	0.8			

Експеримент 2: Определување на релативна густина на подготвените раствори

Релативната густината на подготвените водено-етанолни раствори се определува со помош на пикнометар.

За точно мерење на релативната густина, треба да ги следат следните упатства:
а/ На почетокот, празниот пикнометар треба да биде чист и сув
б/ Не треба да има меурчиња кога пикнометарот ќе се наполни со течност
в/ Пикнометарот треба да се полни секогаш до исто ниво. Се полни точно до врвот, се става капачето, вишокот на течност која излегува надвор од пикнометарот се впива со филтерна хартија. На тој начин пикнометарот останува сув.
г/ Температурата треба да биде константна во текот на сите мерења.

- Измери ја масата на чистиот и сув пикнометар.
- Наполни го пикнометарот со растворот со соодветна молска концентрација и повторно измери ја масата.
- По завршувањето на мерењето, исчисти го пикнометарот и исуши го со технички ацетон.
- Наполни го пикнометарот со вода и повторно измери ја масата.

Резултатите се внесуваат во табела 3.2

Табела 3.2 Релативна густина на подготвените раствори

X_B	m_o (маса на празен пикнометар)	m_r (маса на пикнометар со раствор)	m_v (маса на пикнометар со вода)	Релативна густина (d_{rel})
0.0				
0.2				
0.4				
0.6				
0.8				
1.0				

Експеримент 3: Пресметување на точна моларна концентрација на подготвените раствори

Со мерење на нивната тежина може да се одредат густината и парцијалните моларни волумени. Вредностите за масата на празниот пикнометар и пикнометар со раствор се превземаат од табела 4.2.
За раствор со молски удел $X_B = 0$, следи:

$$m(\text{сад} + \text{р} - \text{р A}) = m(\text{празен}) + m(\text{со вода}) = m(\text{сад} + \text{A} + B)$$

За раствор со молски удел $X_B = 1$, следи:

$$m(\text{сад} + \text{р} - \text{р A}) = m(\text{празен})$$

$$m(\text{сад} + \text{A} + B) = m(\text{празен}) + m(\text{сад} + B)$$

Вредностите од пресметките се внесуваат во табела 3.3.

Табела 3.3. Пресметки за составот на растворите

	Празен сад (m_o)	Сад со вода (m_A^{*})	Сад со смеса (A+B) ($m_B^{*)}$)	$m_A^* - m_o$ (m_A)	$m_B^* - m_A^*$ (m_B)	m_A / M_A (n_A)	m_B / M_B (n_B)	$n_B/(n_A+n_B)$ (X_B)
A								
1								
2								
3								
4								
B								

Експеримент 4: Густина и моларен волумен на раствори

- Пресметај ја густината на секој од подготвените раствори и на чистата компонента B и пополни ја табела 3.4.

Табела 3.4. Пресметки за густините и моларните волумени на растворите

	X_B (од табела 3)	$X_A = 1 - X_B$	$M_{средна}$ (g/mol)	маса на пикнометар + течност (g)	маса на течност (g)	Густина (g/cm^3)	Моларен волумен (V_m) (cm^3/mol)
A	0,00						
1							
2							
3							
4							
B	1,00						

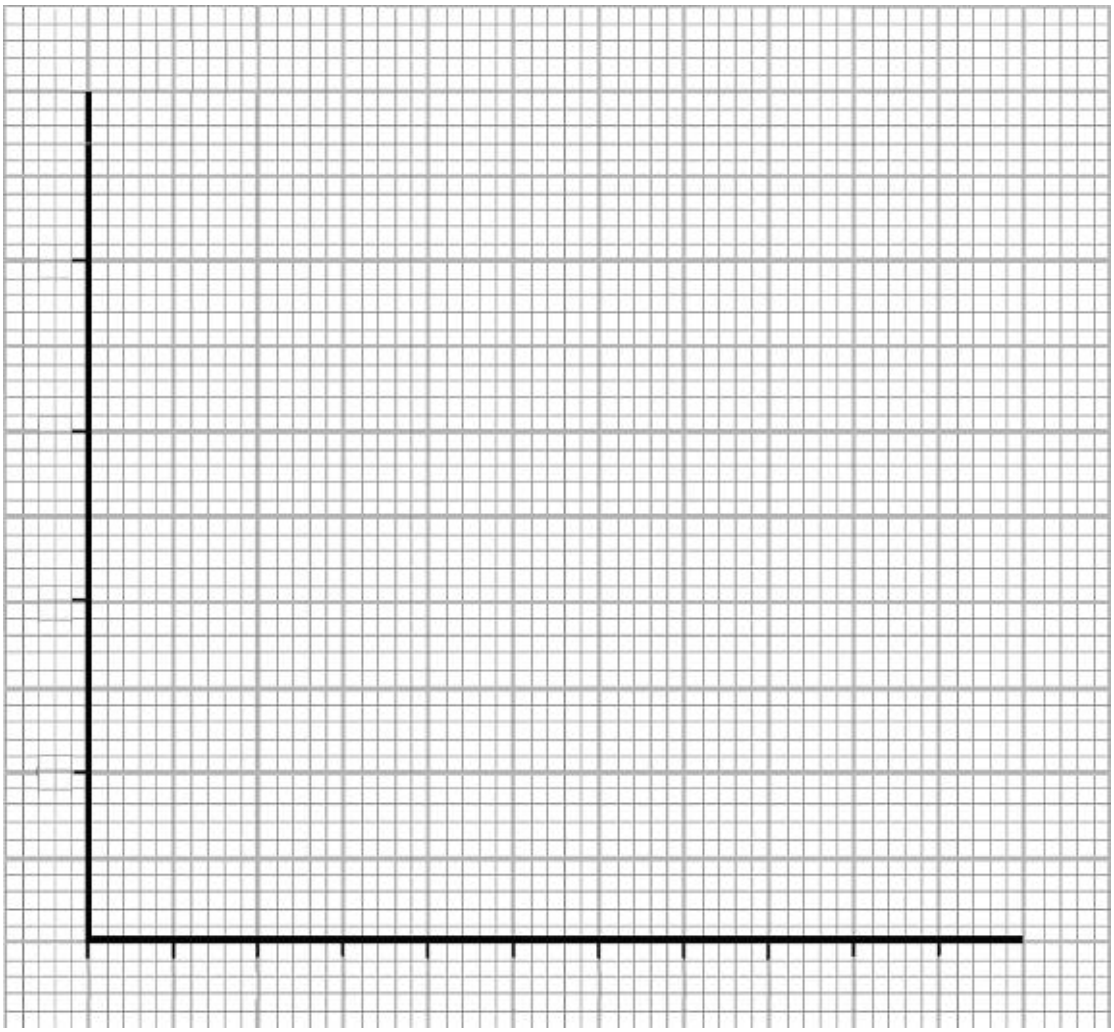
За определување на средната моларна маса ($M_{средна}$) и моларниот волумен (V_m) за секој раствор може да се употребат следните формули:

$$M_{средна} = X_A\, M_A + (1 - X_A)\, M_B$$

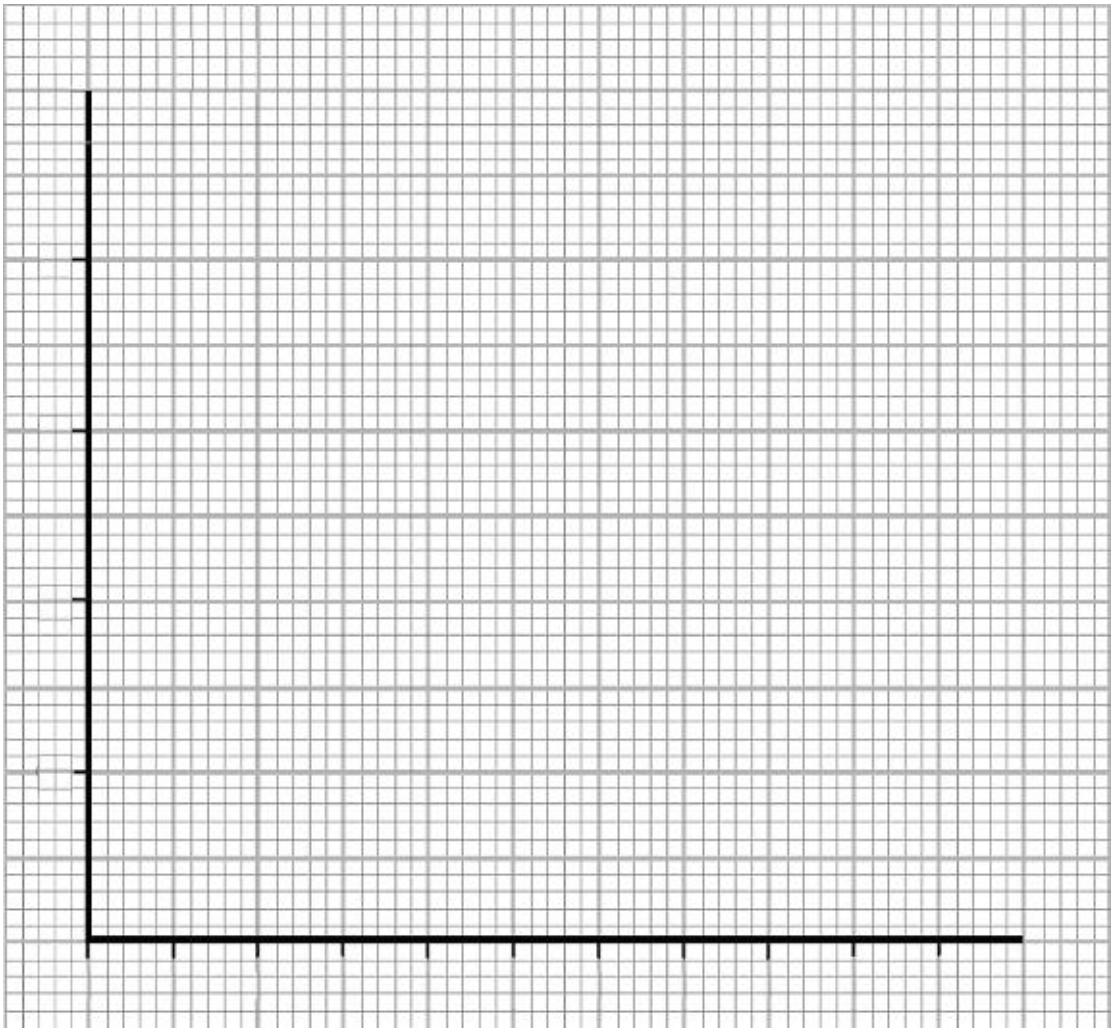
$$V_m = \frac{M_{средна}}{d}$$

Експеримент 5: Пресметување на парцијални моларни волумени

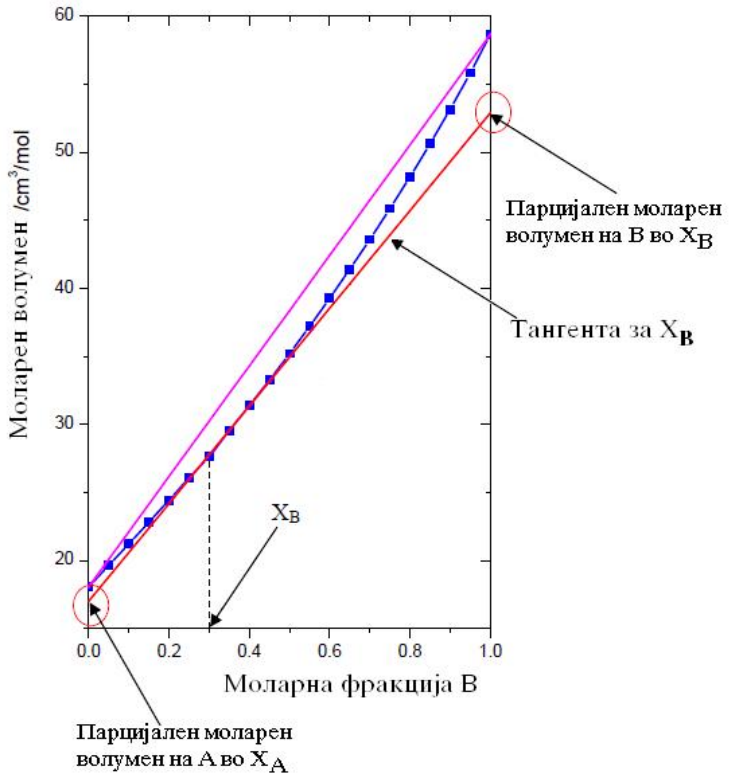
- Нацртај график, густина во однос на молската фракција. Да се отчита од графикот густината на раствор со молски удел 0,9:



- Нацртај график, моларен волумен во однос на молски удел. Да се отчита од графикот моларниот волумен на раствор со молски удел 0,9:



- Одреди го парцијалниот моларен волумен на А и В од концетрациите (кои ќе ги добиеш) со употреба на т.н. тангент методот (слика 3.3). Спореди ги со моларните волумени на чистите компоненти. Парцијалниот моларен волумен на растворот А (вода) на дадена молска фракција на растворот В може да се определи од у интерсептот $X_B = 0$ на косината од линијата на тангентата на правата од графикот. Парцијалниот моларен волумен на компонентата В на истата молска фракција може да се одреди преку у интерсептот од тангентната линија на $X_B = 1$.



Слика 3.3 Одредување на парцијалните моларни волумени со употреба на тангент методот

Задачи:

1. Пресметај ја густината на кислородот на 500 K ако притисокот е 0.100 Mpa, а волуменот е 2.00 m^3 (претпостави дека кислородот е идеален гас со моларна маса 32.0 g/mol)
2. Концентрацијата на хлороформот е 10.0 m/m% во јаглен тетрахлорид-хлороформ смеса. Која е молската фракција? Моларната маса на јаглен тетрахлорид е 154 g/mol; на хлороформ 119.5 g/mol.
3. Моларната маса на хлороформот е 119.5 g/mol, а неговата густина на 20˚C е 1.499 g/cm^3. Моларната маса на јаглен тетрахлорид е 154 g/mol а неговата густина на 20˚C е 1.630 g/cm^3. Колку cm^3 од овие компоненти треба да се измешаат за да се добијат 20 cm^3 раствор со молска фракција на јаглен тетрахлорид од 0.2? Да претпоставиме дека волуменот на смесата е еднаков на збирот на парцијалните волумени на компонентите во растворот.

Решение на задачите:

Вовед

Голем број од органските молекули претставуваат слаби киселини или слаби бази. Овие молекули, во воден раствор делумно дисоцираат, при што јонизираниот и нејонизираниот облик на молекулот се наоѓаат во рамнотежа. Константата на дисоцијација (Ка) на киселината HA е дефинирана преку равенството:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

каде што [HA] претставува концентрација на нејонизираниот облик на молекулот, [H^+] претставува концентрација на протоните, [A^-] концентрација на конјугирана база. Вредностите за Ка се мали вредности, поради што во практиката најчесто се применува негативен декаден логоритам од константата на јонизација (pKa).

Во воден раствор на слаб електролит присутни ќе бидат протони, нејонизиран и јонизиран облик на молекулот. Релативното присуство (удел) на секој од овие облици зависи од pKa на молекулот како и од pH на растворот.

На пример, за монопротска киселина HA:

$$Log\ \frac{[A^-]}{[HA]} = pH - pK_a$$

Во случај да:

- pH на растворот > pKa, ќе доминира јонизираниот облик на молекулот
- pH на растворот < pKa, ќе доминира нејонизираниот (неутрален) облик на молекулот

Методи преку кои може да се одреди p*K*a се:

- потенциометриски, преку мерење на pH- вредноста
- спектрофотометриски, преку мерење на апсорбанцијата
- NMR

Фенолфталеинот е слаба киселина и неговиот недисоциран облик е безбоен, додека јонизираниот облик (конјугираната база) е обоен и силно апсорбира UV зрачење на бранова должина од 550 nm.

Во силно алкална средина, фенолфталеинот ќе биде присутен во јонизиран облик [A^-].

$$[HA]_{total} = [A^-]^b$$

Со индексот „b“ се означува алкален медиумот.

Во услови каде што концентрацијата на недисоцираната киселина не е занемарлива, киселината ([HA]вкупна) ќе биде присутна во дисоциран и недисоциран облик.

$$[A^-]^b = [HA] + [A^-]$$

$$[A^-]^b - [A^-] = [HA]$$

Применувајќи го Lambert-Beer-овиот закон, апсорбанцијата (Abs) на растворот е зависи правопропорционално од концентрацијата:

$$Abs = \alpha\, b\, [A^-]$$

- α моларен апсорбционен коефициент
- b должината на патот на светлосниот зрак

Следи:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[A^-]^b - [A^-]}$$

$$K_a = \frac{[H^+]\ {Abs}/{\alpha\, b}}{{Abs^b}/{\alpha\, b} - {Abs}/{\alpha\, b}}$$

Поедноставувајќи ја формулата, преку отстранување на изразот α x b, добиваме:

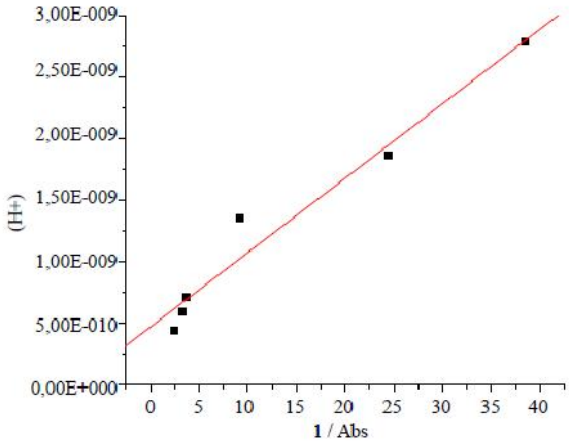
$$K_a = \frac{[H^+]\, Abs}{Abs^b - Abs}$$

Односно,

$$[H^+] = \frac{K_a\, Abs^b}{Abs - K_a}$$

Константата на дисоцијација може да се пресмета од регресионата анализа на графикот концентрацијата на водородните јони $[H^+]$ во функција од 1/Abs (слика 4.1). Се констуира баждарен дијаграм концентрацијата на водородните јони $[H^+]$ во функција од 1/Abs. Потоа се пресметува линарната регресија и со примена на добиените вредности за у-отсечката (a) се пресметува константата на дисоцијација.

Нагибот на правата е претставен со изразот b = Ka x Abs^b, а a = Ka е y-отсечката (интерсептот).



Слика 4.1 График концентрација на водородни јони [H^+] во функција од 1/Abs

Константата на јонизација може да се пресмета и преку следната формула:

$$pH = pKa + Log\frac{Abs_{HA} - Abs_{mix}}{Abs_{mix} - Abs_{A^-}}$$

каде што Abs_{HA} претставува апсорбанција на нејонизиран облик на фенолфталеин, Abs_{A^-} апсорбанција на јонизиран облик на фенолфталеин, Abs_{mix} апсорбанција на фенолфталеин во раствор чија што pH вредност се зема во пресметката.

Практичен дел

Определување на pKa на фенолфталеин со помош на спектрофотометар.

Реагенси и опрема

- 100 mM Na_2HPO_4 x 2 H_20 (Mr = 178 g/mol)
- раствор на фенолфталеин со концентрација 0,2 mg/mL
- Градуирани пипети од 10 mL
- Трбушеста пипета од 1mL
- Епруветн
- 1 cm кварцна кивета
- pH метар

Постапка

Се подготвува 1% раствор на фенолфталеин во етанол. 2 mL од овој раствор се префрлаат во одмерна тиквица од 100 mL и се дополнува до марката со вода (разреден раствор со концентрација 0,2 mg/mL)

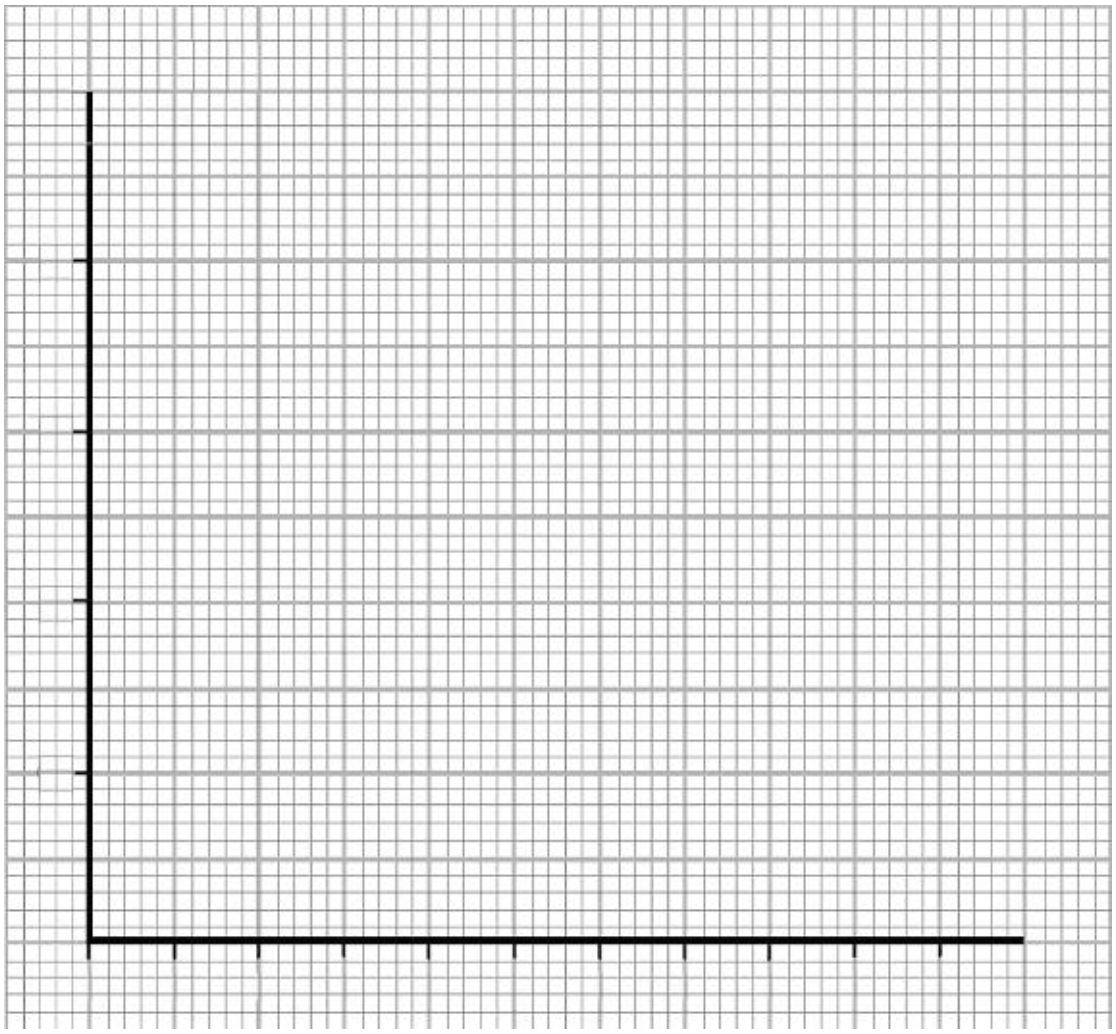
Се подготвуваат осум раствори на 100 mM Na_2HPO_4 со различна pH вредност (табела 4.1). pH вредноста на растворите се подесува pH-метриски, користејќи разреден раствор на NaOH или на H_3PO_4.
Во епрувета се става 1 mL разреден раствор на фенолфталеин и 10 mL фосфатен раствор со соодветна pH вредност (раствор од 1 до 8).
Се мери апсорбанцијата на осумте раствори на бранова должина од 550 nm, користејќи вода како слепа проба.

Добиените вредности за апсорбанцијата се внесуваат во табела 4.1.

Табела 4.1 Определување на pKa од регресиона равенка

Раствор	pH вредност на фосфатен р-р	y = $[H^+]$	Abs	x = 1/Abs
1	9,36	$2,75 \times 10^{-9}$		
2	9,23	$1,86 \times 10^{-9}$		
3	9,15	$1,35 \times 10^{-9}$		
4	8,87	$7,08 \times 10^{-10}$		
5	8,73	$5,89 \times 10^{-10}$		
6	8,56	$4,36 \times 10^{-10}$		
7	10,0	1×10^{-10}		
8	7,0	1×10^{-7}		

Се конструира баждарен дијаграм од концентрацијата на водородните јони [H^+] во функција од $1/Abs$ добиени од растворите од 1 до 6.



Регресиона равенка	Y_x =
Константа на јонизација	Ka = pKa =

Определување на pKa според математичка формула

$$pH = pKa + Log \frac{Abs_{HA} - Abs_{mix}}{Abs_{mix} - Abs_{A^-}}$$

- Abs_{HA} вредност на апсорбанцијата на раствор 8 (бидејќи на pH 7,0 фенолфталеинот е во недисоциран облик),
- Abs_{A^-} вредност на апсорбанцијата на раствор 7 (бидејќи на pH 10,0 фенолфталеинот е целосно јонизиран).
- Abs_{mix} вредност на апсорбанцијата на фенолфталеин за раствор 3 (pH 9,15).

Добиените вредности се внесуваат во табела 4.2

Табела 4.2 Вредност на pKa на фенолфталеин пресметана со математичка формула

	Апсорбанција
Abs_{HA}	
Abs_{A^-}	
Abs_{mix}	
pKa =	

Вовед

Ако течност или цврста супстанцијата додадеме во две немешливи течности (пр. водена и маслена фаза) и истите се доведат со контакт, таа ќе се распредели помеѓу двете фази (растворувачи). По воспоставувањето на термодинамички еквилибриум, хемискиот потенцијал на супстанцијата во едната фаза ќе биде еднаков со хемискиот потенцијал на супстанцијата во другата фаза.

Распределбата на супстанцијата меѓу двете фази е претставена со рамнотежна константа (дистрибуционен коефициент, дистрибуционен однос, партициониот коефициент, распределителен коефициент). **Партициониот коефициент** (P) се дефинира како однос на концентрацијата на супстанцијата со неводена (маслена) фаза (C_o) и нејзината концентрација во водената фаза (C_w).

$$P = \frac{C_o}{C_w}$$

Оваа равенка е позната и како закон за распределба.

Партициониот коефициент најчесто се изразува како log P. Нејонизираниот облик на супстанцијата лесно се распределува во неводената фаза. Јонизираниот облик на молекулот е хидриран, добро растворлив во водената фаза и нема афинитет кон неводената фаза.

Поголема вредност за log P укажува дека супстанцијата има подобра растворливост во неводената фаза, односно супстанцијата има помала поларност.

За определувањето на партициониот коефициент, најчесто се користи систем од 1-октанол/вода. Тоа се должи на физичко-хемиските својства на 1-октанолот. Имено 1-октанолот има хидрофобен ланец (C_8) и хидрофилна глава (хидроксилна група). Тоа овозможува да се однесува и како протон-донор и како протон-акцептор, со што се симулира структурата на клеточната мембрана. Останати неполарни растворувачи што можат да се користат како неводена фаза при определувањето на партициониот коефициент се толуен, хексан, циклохексан, хлороформ, изобутанол и др.

Значењето на распределбата е важно во многу области од фармацијата како што е дизајнирање на нови лекови кандидати, постојаноста и зачувување на масло-вода системите, апсорпција и дистрибуција на лековите низ организмот, активноста на лековите на неспецифични места, пермеација на антибиотиците во бактериските клетки, развој на хроматографски методи (распределбата на аналитот меѓу стационарна и мобилна фаза).

Практичен дел

Определување на партиционен коефициен на јод

Реагенси и опрема

- 1% раствор на јод (I_2) во хлорофор
- 10% раствор на калиум јодид
- Дестилирана вода
- 0,01 M $Na_2S_2O_3$
- Одделителна инка
- 2 мензури
- 3 чаши
- Пипети (од 5 mL и од 10 mL)
- Бирета
- 2 ерленмаери

Постапка

1. 20 mL од 1% раствор на јод во хлороформ се префрла во сува одделителна инка
2. Се додаваат 50 mL дестилирана вода
3. Одделителната инка се меша во период од 15 минути
4. Се остава 15 минути да се разделат фазите, по што се одделува органскиот од водениот слој
5. 10 mL од водената фаза се префрлува во ерленмаер и се титрира со 0,01 M $Na_2S_2O_3$ се додека не се изгуби светло жолтата боја на растворот
6. 5 mL од органската фаза се префрлува во ерленмаер и се додаваат 5 mL 10 % раствор на калиум јодид. Потоа се титрира со 0,01 M $Na_2S_2O_3$ се додека не се изгуби жолто-виолетовата боја на растворот

$$2\,S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Добиените вредности за концентрацијата на јодот во органската и водената фаза се внесуваат со табелата 5.1.

Табела 5.1 Партиционен коефициент на јод

Фаза	Потрошен волумен на $Na_2S_2O_3$ (mL)	Концентрација на I_2 (mol/dm^3)	P	Log P
органска				
водена				

Задача:

Борна киселина е растворена во раствор на вода и амил алкохол на 25˚C. Концентрацијата на борна киселина во водата е 0.0510 mol/L, а во амил алкохолот е 0.0155 mol/L. Пресметај го коефициентот на распределба на борната киселина? Дали борната киселина е поларна или неполарна супстанција?

Решение на задачата:

Вовед

Општи поими, дефиниции, равенки

Хемиските реакции се одвиваат со различни брзини. Некои хемиски реакции се одвиваат релативно споро (на пример рѓавење на железото), а некои се одвиваат многу брзо (на пример формирање на нерастворливи талози).

Хемиска кинетика е наука која ги проучува квантитативните карактеристики на хемиските реакции, како и факторите што влијаат на брзината на реакциите. Сите хемиски реакции се одвиваат во еден или повеќе реакциски степени (фази), а реакциониот пат на сите последователни степени и описот на раскинување и формирање на нови хемиски врски во таа реакција се нарекува **механизам на реакцијата**. Според механизмот на одвивање, реакциите се делат на едноставни и сложени. **Едноставните реакции** се одвиваат во еден чекор (степен) на начин прикажан во стехиометриската равенка. **Сложените хемиски реакции** се одвиваат преку низа на степени (елементарни реакции), па механизмот не може да се определи преку стехиометриската равенка.

Вкупниот број на молекули на реактантите од ист или различен вид што учествуваат во елементарната реакција се нарекува **молекуларност на реакцијата**. Реакциите се делат на мономолекулски, димолекулски, тримолекулски и полимолекулски.

Брзината на хемиската реакција претставува промена на концентрацијата на супстанцијата во единица време. Брзината на хемиската реакција се дефинира како промена на концентрацијата со промена на времето, дадена со изразот dc/dt каде dc е намалување (на реактантите) или зголемување (на продуктите) на концентрацијата за многу мал временски интервал:

$$V = -dc/dt \text{ (за реактанти)} \qquad V = -dc/dt \text{ (за продукти)}$$

Брзината на хемиската реакција е пропорционална со продуктот на моларните концентрации на реактантите секој подигнат на експонент кој е еднаков на бројот на молекулите:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

оттука брзината е:

$$V = k\,[A]^x\,[B]^y$$

k – претставува константа на брзина на хемиската реакција

Бројните вредности на експонентите x и y мора да се одредат преку експериментално мерење на брзината на хемиската реакција и не мора секогаш да бидат еднакви со коефициентите a и b.

Вредностите на експонентите x и y одговараат, односно се еднакви со коефициентите a и b на реактантите само во **елементарните реакции**. Кај **сложените реакции** кои се состојат од низа елементарни процеси, брзината на хемиската реакција се одредува од елементарниот процес со најмала брзина, па експонентите немаат исти вредности како коефициентите на реактантите во реакцијата. Збирот од експонентите x и y на концентрацијата го дава **редот на реакцијата**, при што x е ред во однос на реактантот A, а y е ред во однос на реактантот B. Реакциите можат да бидат од нулти ред, прв ред, втор ред, псеудо-нулти и пцеудо-прв ред. Редот на реакцијата се определува експериментално.

Реакции од нулти ред

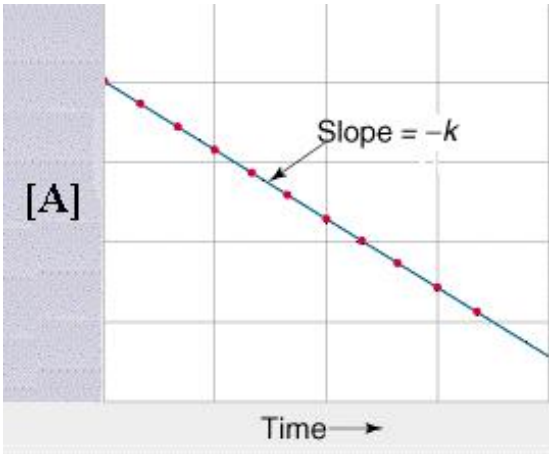
Брзината на реакцијата не зависи од концентрацијата на реактантите, туку од други фактори. Брзината е константна.

$$V = k_0$$

Единица за константа на брзина од нулти ред:

$$k_o = -dA/dt = \frac{(mol/L)}{s} = mol\ L^{-1}\ s^{-1}$$

Ако зависноста на [A] во функција од времето е линеарна, тогаш реакцијата е од нулти ред. Константата на брзина на реакцијата може да се одреди од нагибот на регресионата равенката, односно b = -K_0 (слика 6.1)



Слика 6.1 Крива на реакција од нулти ред

Времето на полуживот е времето потребно да се намали концентрацијата на реактантот за половина од нејзината почетна вредност.

За реакции од нулти ред, времето на полуживот е изразено преку:

$$t_{1/2} = \frac{[A^0]}{2\,k_0}$$

Реакции од псеудо-нулти ред

Суспензиите се пример за реакции од псеудо-нулти ред, каде што концентрацијата на лекот во раствор зависи од неговата растворливост.
Константата на брзина на реакцијата од псеудо-нулти ред зависи од константата на брзина од прв ред и од растворливоста на лекот.

$$k_o = k_1\,[A]$$

- [A] е концентрација на лекот во раствор, што е еднаква на растворливоста на лекот

Реакции од прв ред

Брзината на реакцијата зависи само од концентрацијата на еден реактант.

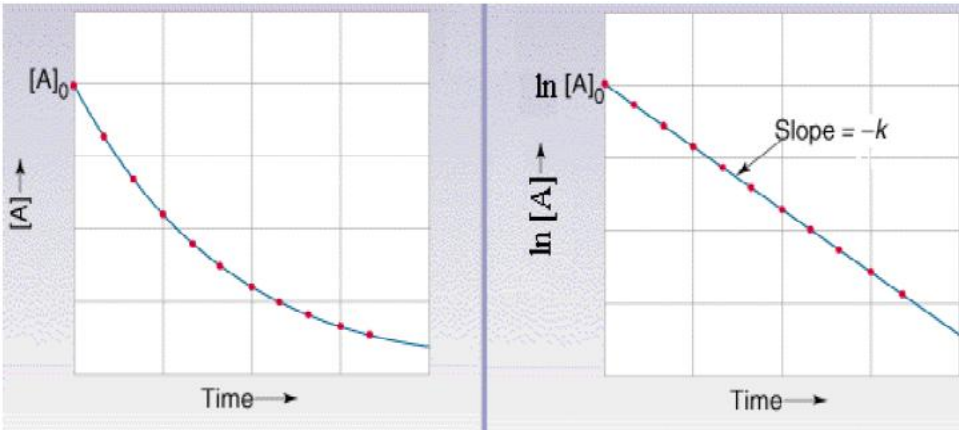
$$V = k_1\,[A]$$

Единица за константа на брзина од прв ред:

$$k_1 = \frac{-dA/dt}{[A]} = \frac{mol\,L^{-1}/s}{mol\,L^{-1}} = s^{-1}$$

K_1 – константа на брзина од прв ред
[A] - концентрација на реактантот А која останала после време t

Ако со графички приказ на ln од концентрацијата во зависност од времето се добива права линија, реакцијата е од прв ред (слика 6.2)



Слика 6.2 Крива на хемиска реакција од прв ред

$$k_1 = \frac{2{,}303}{t} log \frac{c_o}{c}$$

c_o е почетна концентрација на реактантот за време t=0

c е концентрација на реактантот после некое време t,

или

$$k_1 = \frac{2.303}{t} log \frac{a}{a-x}$$

a = c_o; x е намалување на концентрацијата за време t; (a-x) = c

$$\text{Следи,} \quad c = c_o\, e^{-kt}$$

Времето на полуживот за реакции од прв ред е:

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} log \frac{co}{c_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Реакции од псеудо-прв ред

Кога еден од реактантите, кај некои бимолекулски реакции, е присутен во голем вишок во реакционата смеса, промената на неговата концентрација во тек на времето е занемарлива и може да се смета дека неговата концентрација е константна. Брзината на реакцијата ќе зависи само од концентрацијата на реактантот што е присутен во мала количина.

Реакции од втор ред

Брзината на реакцијата зависи од концентрацијата на двата реактанти

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k\,[A]\,[B]$$

Единица за константа на брзина од прв ред:

$$k_2 = \frac{V}{[A]^2} = \frac{d[A]/dt}{[A]^2} = mol\,L^{-1}/s\;(mol\,L^{-1})^2 = L\;mol^{-1}s^{-1}$$

Ако почетната концентрација на двата реактанта А и В е иста, следи:

$$[A] = [B]$$

$$V = k_2\,x\,[A]^2$$

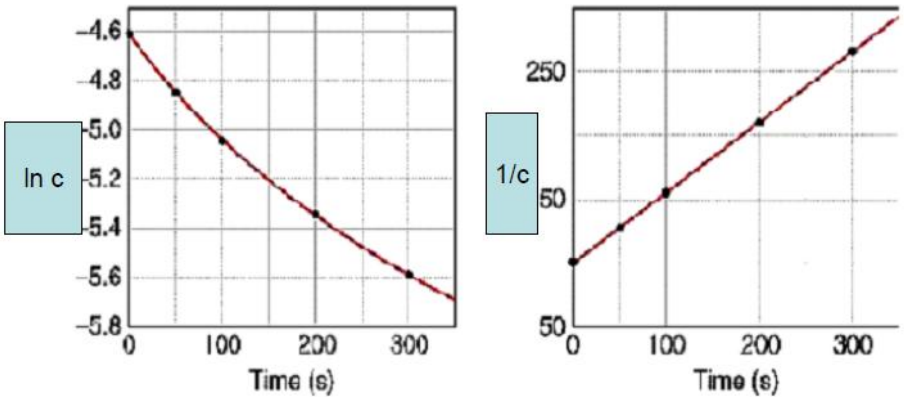
$$k_2 = \frac{1}{at}\,\frac{x}{a-x}$$

Ако почетната концентрација на двата реактанта е различна, следи:

$$[A] \neq [B]$$

$$k_2 = \frac{2.303}{t\,(a-b)}\,log\,\frac{b(a-x)}{a\,(b-x)}$$

Ако зависноста на реципрочната вредност $(1/[A])$ на концентрацијата од времето е права линија, реакцијата е од втор ред (слика 6.3)



Слика 6.3 Крива на хемиска реакција од втор ред

Времето на полуживот за реакции од втор ред е:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\, c_o}$$

Практичен дел

Определување на ред на реакција меѓу калиум јодид и железо хлорид.

Реакцијата се одвива меѓу јодидните јони (I^-) и јоните на железо (Fe^{3+}), при што јодидните јони се оксидираат до молекуларен јод (I_2), а Fe^{3+} се редуцира до Fe^{2+}:

$$2I^-_{(aq)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2\,Fe^{2+}_{(aq)}$$

Во реакционата смеса се додава раствор на натриум тиосулфат, чија што концентрација е многу пониска од концентрацијата на I^- и на Fe^{3+}. По додавањето на $Na_2S_2O_3$, молекуларниот јод што настанал во реакцијата со јоните на железото, веднаш се редуцира до I^-:

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Кога сите тиосулфатни јони ќе изреагираат, во растворот ќе биде присутен I_2, кој во реакција со скроб ќе формира сино обоен комплекс. Веднаш по завршувањето на втората реакција, растворот ќе се обои сино. Концентрацијата на I^- останува константна се додека не изреагираат сите $S_2O_3^{2-}$ јони. До појавата на сината боја во растворот концентрацијата на Fe^{3+} е константна.

Промена на концентрацијата на реактантите ќе доведе до промена на времето потребно за појавување на синото обојување на растворот, од каде што може да се пресмета и редот на реакцијата.

Реагенси и опрема

- 0.002 M $Na_2S_2O_3$
- 0.02 M раствор на KI
- 0.2% раствор на скроб
- 0.04 M $FeCl_3$ во 0.15M HCl
- 0.15 M HCl
- 18 чаши (или ерленмаери) од 150 mL
- Пипети од 10 mL и од 5 mL
- Штоперица

Постапка

Се изведуваат 9 различни експерименти. Во една чашка се мешаат 10 mL $Na_2S_2O_3$, 5 mL од растворот на скроб и определен волумен на KI (согласно табелата 6.1). Во посебна сува чашка се мешаат определите волумени на $FeCl_3$, HCl и вода (согласно табелата 6.1). Реакцијата започнува со префрлање на содржината од едната во другата чаша.

Се забележува времето од моментот на мешање на растворите до појавата на синото обојување на растворот. Процедурата се повторува за сите 9 експерименти.

Табела 6.1 Експериментални услови: Волумен (mL) на растворите

Експеримент број	KI	$FeCl_3$	HCl	вода
1	10,0	5,0	10,0	10,0
2	10,0	7,5	7,5	10,0
3	10,0	10,0	5,0	10,0
4	10,0	12,5	2,5	10,0
5	10,0	15,0	0,0	10,0
6	5,0	10,0	5,0	15,0
7	7,5	10,0	5,0	12,0
8	12,5	10,0	5,0	7,5
9	15,0	10,0	5,0	5,0

Пресметки

Просечната брзина на реакцијата е еднаква на промена на концентрацијата на Fe^{3+} во тек на времето:

$$V = \frac{\Delta[Fe^{3+}]}{dt}$$

Синото обојување на растворот се појавува откако ќе изреагираат сите тиосулфатни јони. Од стехиометријата на двете реакции, во моментот на појавувањето на синото обојување, промената на концентрацијата на Fe^{3+} е еднаква на почетната концентрација на $S_2O_3^{2-}$:

$$\Delta[Fe^{3+}] = [S_2O_3^{2-}]_o$$

каде што $[S_2O_3^{2-}]_0$ претставува почетната концентрација на натриум тиосулфат во реакционата смеса. Брзината на реакцијата (V) се добива како однос од концентрацијата на натриум тиосулфатот и забележаното време. На овој начин се пресметува брзината на реакција за секој од изведените експерименти поединечно. Добиените резултати се внесуваат во табела 6.2.

Табела 6.2 Вредности за брзина на реакција и константа на брзина на реакција

Експеримент број	Време (min)	Брзина на реакција (V)	$\log_{10}$ (V)	$\log_{10}[Fe^{3+}]$	$\log_{10}[I^-]$	k
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						

За да се определи редот на реакцијата, потребно е да се определи редот на реакцијата во однос на Fe^{3+} и на I^-.

$$V = k\ [Fe^{3+}]^m\ [I^-]^n$$

при што k, m и n треба да се определат. Со логаритмирање на двете страни се добива:

$$Log_{10}(V) = Log_{10}(k) + m\,Log_{10}[Fe^{3+}] + n\,Log_{10}[I^-]$$

Оваа равенка е основа за интерпретација на сите експерименти.

Во експерименти од 1 до 5, концентрацијата на [I⁻] е константна, па промената во брзината на реакцијата се должи само на промената на концентрацијата на [Fe^{3+}]

$$Log_{10}\,(V) = C + m\,Log_{10}[Fe^{3+}]$$

каде што C е константа и претставува збир од сите константни сегменти (C = $\log_{10}$ (k) + n $\log_{10}$[I^-]).

Редот на реакцијата во однос на [Fe^{3+}] може да се пресмета од регресионата анализа на графикот $\log_{10}$(V) функција од $\log_{10}$[Fe^{3+}]. Се констуира баждарен дијаграм $\log_{10}$(V) во функција од $\log_{10}$[Fe^{3+}]. Потоа се пресметува линарната регресија и добиената вредност за нагибот на правата ја претставува вредноста за m. Значи у-отсечката (интерсептот) ја претставува константата C, а нагибот на правата = m.

Соодветно во експеримент 3 и во експериментите од 6 до 9, концентрацијата на [Fe^{3+}] е константна, па промената во брзината на реакцијата се должи само на промената на концентрацијата на [I^-]. За овие експерименти:

$$Log_{10}\,(V) = C + n\,Log_{10}[I^-]$$

Редот на реакцијата во однос на [I^-] може да се пресмета од регресионата анализа на графикот $\log_{10}$(V) функција од $\log_{10}$[I⁻]. Се констуира баждарен дијаграм $\log_{10}$(V) во функција од $\log_{10}$[I^-] и нагибот на правата ја претставува вреднста за n.
Вредностите на нагибот на правите добиени од двата графика се заокружува на најблискиот цел број. Збирот од вредноста за m и n го дава редот на реакцијата. Резултатите се внесуваат во табела 6.3.

Табела 6.3 Ред на реакција

Регресиони равенки:		Ред на реакција во однос на $[Fe^{3+}]$	
		Ред на реакција во однос на $[I^-]$	
		Ред на реакција	

Константата на брзина на реакцијата k, за секој од експериментите поединечно, се пресметува согласно равенката:

$$K = \frac{V}{[Fe^{3+}]^m\ [I^-]^n}$$

Добиените вредности се внесуваат во табела 7.2.

Вовед

Хидролиза е реакција со вода. Естрите можат да хидролизираат со вода или со разредени (дилуирани) киселини, како што се хлороводородна киселина и сулфурна киселина. Реакцијата со чиста вода е бавна и не се користи. Алкалната хидролиза на естри вклучува реакција со хидроксидните јони и претставува вообичаен начин на хидролиза на естри. Постојат две причини зошто се користи разреден раствор на алкалија, а не разреден раствор на киселина, бидејќи реакцијата е еднократна и полесно можат да се одделат компонентите.

Кинетика на хидролизата на естрите

Естрите можат да хидролизираат со вода (многу бавно), или во присуство на киселини (водородни јони) и бази (хидроксилни јони).

Реакција со киселини:

$$R\text{-}COOR'(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons R\text{-}COOH(aq) + R'\text{-}OH(aq)$$

Реакција со бази:

$$R\text{-}COOR'(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons R\text{-}COO^-(aq) + R'\text{-}OH(aq)$$

Хидролизата со вода вообичаено е многу спора за да може да се забележи. Меѓутоа со додавање на одредено количество кисел катализатор (пр. воден раствор на HCl) може да се следи реакцијата со алкална титрација и да се прикаже:

- брзина = k_1 x [R-COOR'(aq)], ова е реакција од прв ред во однос на естерот,
- ако концентрацијата на киселиот катализатор се менува, тогаш реакцијата ќе биде од втор ред:
  брзина = $k_2 \times [R\text{-}COOR'(aq)] \times [H^+(aq)]$

При алкална хидролиза, кинетиката на реакцијата од втор ред се следи со титрирање на преостанатата (вишокот) алкалија со киселина во присуство на индикатор фенолфталеин (pK(ind)=9.3), бидејќи еден од продуктите на реакцијата е сол на слаба карбоксилна киселина (pH≈9). Продуктот на титрацијата е неутрална сол натриум хлорид.

- брзина = $k'_2 \times [R\text{-}COOR'(aq)] \times [OH^-(aq)]$,
  реакцијата е од прв ред во однос на секој реактант посебно и од втор ред вкупно.

Стехиометриската реакцијата е:

Како што реакцијата тече, концентрацијата на хидроксилните јони се намалува, а се добиваат ацетатни јони. За да се следи кинетиката на реакцијата треба да се одреди концентрацијата на реактантите или на продуктите. Реакцијата на хидролиза може да се спречи со додавање на силна киселина, а преостанатата количина на хидроксилни јони може да се одреди со титрација.

За проучување на кинетиката на реакција на хидролиза на естрите може да се користат следните методи:

- волуметриска титрација
- pH-метар
- кондуктометар
- спектрофотометар (UV)

Практичен дел

Определување на константа на брзина на реакција на алкална хидролиза на етил ацетат.

Реагенси и опрема

- 0,025 M NaOH
- 0.0166 M етил ацетат
- 0.025 M HCl
- 1% раствор на фенолфталеин
- Бирета
- Мензура од 50 mL и две мензури од 250mL
- 7 ерленмаери
- Чаша од 800 mL и од 50 mL
- пипета, инка
- штоперица

Постапка

- 30 mL раствор на HCl со концентрација 25 mM се пренесува во 7 ерленмаери и сите се стават веднаш во ладилник.
- Во чаша од 800 mL се пренесуваат 250 mL раствор на NaOH со концентрација 25 mM и 250 mL раствор на естер. Откако ќе се измешаат растворите, се вклучива штоперицата бидејќи хидролизата на естерот започнува веднаш.
- Процесот на хидролиза се запира со додавање на вишок на раствор на HCl во примерок со точно познат волумен. За таа цел се земаат по 50 mL (со мензура) од смесата во временски интервали после 3, 6, 10, 15, 20, 30 и 50 минути (вкупно 7 примероци) и се стават во ерленмаерот со изладена HCl за да запре реакцијата.
- Вишокот на HCl се титрира со раствор на NaOH со концентрација 25 mM во присуство на индикатор фенолфталеин.

Пресметки

Конверзија на естерот (x) во секој примерок, се пресметува користејќи ја формулата:

$$x = \frac{(V_f - 5)}{2} 10^{-3}\ M$$

каде што V_f – волумен на NaOH потрошен за титрација на смесата во секој од временските интервали

Кинетиката на хидролиза на естри е од втор ред и брзината на реакцијата е дадена со следниот израз:

$$v = k \times [ester] \times [OH^-]$$

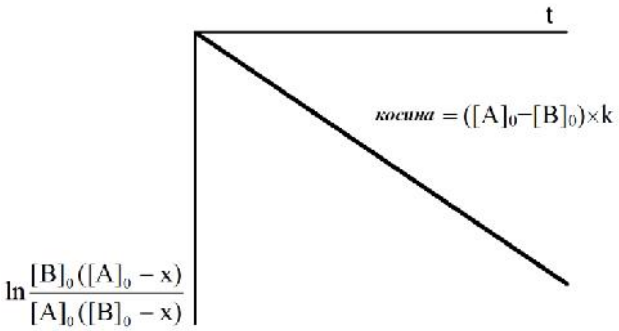
Во нашиов случај почетната концентрацијата на двата реактанта е различна $[ester]_0 \neq [OH^-]_0$, оттука константата на брзина е:

$$k = \frac{2.303}{t\,(a-b)}\ log\frac{b(a-x)}{a\,(b-x)}$$

Односно:

$$k = \frac{1}{t([ester]_0 - [OH^-]_0)} \ln\frac{[OH^-]_0([ester]_0 - x)}{[ester]_0([OH^-]_0 - x)}$$

каде што почетната концентрација на NaOH е $[B]_0$, почетната концентрација на естерот е $[A]_0$, со x се означува конверзија на естерот, t (min) се временските интервали.
Константата на брзина на реакцијата може да се пресмета од регресионата анализа на графикот $\ln\frac{[B]_0([A]_0-x)}{[A]_0([B]_0-x)}$ функција од t. Се констуира баждарен дијаграм $\ln\frac{[B]_0([A]_0-x)}{[A]_0([B]_0-x)}$ во функција од t. Потоа се пресметува линеарната регресија и од добиената вредност за нагибот (косината) на правата се одредува константата на брзина од втор ред (табела 7.1). Вредноста на косината на правата = $([A]_0 - [B]_0)$ x k.



Табела 7.1 Константа на брзина од втор ред

Регресиона равенка	
Вредност за косината на правата	
Константа на брзина од втор ред	

Задачи:

1. При реакција на анхидрид на оцетна киселина со етил алкохол се добива етил ацетат и вода.

   $(CH_3CO)_2O + 2C_2H_5OH = 2CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$

   Брзина на реакција:

   $v = - (d([CH_3CO]_2O)/dt = k([CH_3CO]_2O)(C_2H_5OH)^2$

   Определи го редот на рекцијата во однос на анхидридот на оцетната киселина, етил алкохолот и вкупниот ред на реакцијата?

2. Реакцијата A → B има константа на брзина на реакцијата $5x10^{-2}$ min^{-1} на 25°C. Да се пресмета концентрацијата на A во 10-та минута на реакцијата ако [Ao] = 0.15 M.

3. При реакција од втор ред (X + Y = Z) на 10-та минута, концентрацијата на продуктот е [Z] = 0.04 M. Пресметај ја константата на брзина на реакцијата ако $[X]_0$ = 0.15 M и $[Y]_0$ = 0.20 M.
4. Пресметај го полу-животот на реакција со кинетика од прв ред со вредност за константа на брзина на реакција 0.125 s^{-1}.
5. Пресметај ја константата на брзина на реакцијата со кинетика од прв ред ако 60% од нејзината почетна концентрација изреагирала за време од 10 минути.
6. Каталитичкото разложување на водород пероксид може да се следи преку одредување на волуменот на ослободениот кислород во гасната бирета. После 65 min, волуменот на гасот кој останал е 9.60, а почетната концентрација била 57.90.

   а) пресматај k

   б) колку водород пероксид останале неразложено по 25 min.
7. Раствор на лек содржи 500 единици (активна компонента) на mL, во моментот кога е подготвен. Истиот лек е анализиран после 40 дена од неговата подготовка и утврдено е дека содржи 300 единици/ml. Под претпоставка дека деградацијата на лекот е реакција од прв ред, пресметај го времето кога лекот ќе се разгради до половина од неговата почетна коцентрација. Колку единици/ml (активна компонента) ќе останат неразградени после 25 дена?
8. Сапонификацијата на етил ацетатот може да се претстави со реакцијата:

   $$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

   Почетната концентрација на етил ацетатот и натриум хидроксидот изнесува 0.01 M. Промената на концентрацијата на алкалијата за 20 min е 0.00566 mol/L. Пресметај ја константата на брзина на реакцијата и полувремето на реакцијата.
9. Течен препарат на аспиринот содржи 6.5 g аспирин на 100 mL препарат. Растворливоста на аспиринот на 25˚C е 0.33 g/100 mL Константата на брзината на реакцијата од прв ред за реакцијата на деградација на аспиринот во препаратот изнесува $4.5x10^{-6}$ s^{-1}. Пресметај ја константата на брзина за реакцијата од нулти ред. Определи го рокот на траење на течниот препарат, знаејќи дека препаратот е употреблив се додека концентрацијата на аспиринот не се намали до 90% од неговата почетна концентрација (т.е. 10% деградација) на 25˚C.

Решение на задачите:

Вовед

Дифузија е способност на молекулите на одредени раствори и гасови (кои не учествуваат во хемиска реакција) да се мешаат до изедначување на нивните концентрации во одреден волумен. Се дефинира како процес на трансфер на поедини молекули на супстанцијата како резултат на случајно молекуларно движење во насока на концентрацискиот градиент, односно од област со поголема во област со помала концентрација се до целосно изедначување. Поголема вискозност ја намалува брзината на дифузија, додека покачување на температурата влијае на нејзиното зголемување.

Прв Fick-ов закон

Количеството маса (M) која минува низ единица површина на мембрана (S) во единица време (t) е позната како **флукс (J)**.

$$J = \frac{dM}{S\,dt}$$

Во равенката, масата (M) се изразува во грами или моли, површината на бариерата (S) во cm^2 и времето во секунди. Единицата на флуксот (J) е $g/cm^{-2}\ s^{-1}$.

Флуксот е пропорционален на концентарцијата на градиентот dC/dx:

$$J = -D\,\frac{dC}{dx}$$

Равенката е позната како **Прв Fick-ов закон**

D - коефициент на дифузија, во cm^2/sec

C - концентрација, во g/cm^3

x - растојание (cm) на движењето нормално на површината на бариерата

Во систем со две ќелии одвоени со мембрана со површина (S) и дебелина на слојот на мембраната (h), а концентрацијата на левата (донор) и десната (акцептор) страна на системот се C_1 и C_2, првиот Fick-ов закон може да се запише во одлик:

$$J = \frac{dM}{S\,dt} = \frac{D\,(C_1 - C_2)}{h}$$

Каде што $(C_1\text{-}C_2)/h$ се приближува до dC/dx

Концентрациите на C_1 и C_2 во мембраната обично не се знаат, но можат да се заменат со партициониот коефициент помножен со концентрацијата на Cd од донорската страна или со концентрацијата Cr на акцепторната страна. Коефициентот на дистрибуција (или партициониот коефициент) K е даден со:

$$K = \frac{C1}{Cd} = \frac{C2}{Cr}$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{DSK\,(Cd - Cr)}{h}$$

и ако (C_r) = 0 следи:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{(DSKCd)}{h} = PSCd$$

Каде

$$P = DK\ /h \ \text{(cm/sec)}$$

Коефициентот на пермеабилност, наречен уште и пермеабилност (P) (пропустливост) има единици на линеарна брзина. Во некои случаи не е можно да се определи D, K или h независно еден д друг, и поради тоа треба да се пресметува пермеабилност (P).

Практичен дел

Докажување на селективната пропустливост на клеточната мембрана на корен на цвекло кој во клеточниот сок содржи пигмент антоцијан. Испитување на влијанието на различни физички или хемиски реагенси со кои се нарушува пермеабилноста на мембраната. При нормална функција мембраната не ги пропушта молекулите на антоцијан.

Коренот од цвекло се сече на мали парчиња (1x1cm). После повеќекратно испирање, парчињата од цвеклото се стават во чаша со дестилирана вода дваесет минути.

Експеримент 1: Влијание на органските растворувачи на пропустливоста на мембраната

Реагенси и опрема:

- корен од цвекло, дестилирана вода, ацетон, две епрувети

Постапка:
Деловите од коренот на цвекло рамномерно се распоредуваат во две епрувети. Во првата епрувета става 10 mL дестилирана вода, а во другата 5 mL дестилирана вода и 5 mL ацетон. Следи ги и објасни ги новонастанатите промени.

Очекувани резултати**:**
После половина час визуелно може да се забележи дека во првата епрувета растворот не се обоил затоа што молекулите на антоцијан не ја напушиле клетката, што значи дека мембрана го задржала својството на семипермеабилност (полупропустливост). Во втората епрувета растворот се обоил темноцрвено, бидејќи молекулите на антоцијан ја напуштиле клетката. Ацетонот ги раствора мастите, (истовремено и липидните компоненти од клеточната мембрана) што доведува до разградување и губење на својството на семипермеабилност.

Експеримент 2: Влијание на киселините и базите на пропустливоста на мембраната

Реагенси и опрема:

- корен од цвекло, раствори на 1 M CH_3COOH и 1 M KOH, две епрувети, пипети.

Постапка:
Делови од коренот на цвекло рамномерно се распоредуваат во две епрувети. Во едната епрувета се додаваат 5 mL дестилирана вода и 5 mL оцетната киселина, а во другата 5 mL дестилирана вода и 5 mL KOH. Следи ги и објасни ги евентуалните промени.

Очекувани резултати:
После половина час може да се забележи дека растворите во двете епрувети се обоиле темноцрвено, што значи дека молекулите на антоцијан дифундираат надвор од клетката. Со делување на јаки киселини и јаки бази доаѓа до разградување на протеинскиот комплекс на мембрана што предизвикува губење на нејзината селективна пропустливост и дифузија на молекулите на антоцијан од клетката во надворешниот раствор.

Експеримент 3: Влијание на јоните на пропустливоста на мембраната и вискозноста

Вискозност на цитоплазмата е физиолошко својство кое има големо значење за одвивање на многуте биохемиски процеси во клетките. Исто така и овозможува на цитоплазмата во клетката да биде компактна. Колоидите во цитоплазмата ја намалуваат или пак ја зголемуваат вискозноста на цитоплазмата, во зависност од тоа дали нивните интермолекуларни врски се слаби или јаки. Карактеристичен пример за промена на вискозноста на цитоплазмата е изложувањето на клетките на дејство на јони. Изложување на клетките на дејство на јони ја менува хидратацијата на цитоплазмата, а со тоа и на вискозноста што доведува до промена на пермеабилноста на мембраната на клетката.

Реагенси и опрема:

- корен од цвекло, раствори на 4 % NaCl и 0.2 % $CaCl_2$, четири епрувети, пипети.

Постапка:

Се припремаат четири епрувети со следните раствори:

1. 5 mL 4% NaCl + 5 mL дестилирана вода
2. 5 mL 0.2% $CaCl_2$ + 5 mL дестилирана вода
3. 5 mL 4% NaCl + 5 mL 0.2% $CaCl_2$
4. 10 mL дестилирана вода

Во така припремените раствори додади рамномерно неколку парчиња на цвекло и следи ги промените после дваесет минути.

Очекувани резултати:

Во првата епрувета многу брзо доаѓа до обојување на растворот црвено бидејќи под дејство на едновалентните натриумови јони протоплазмата станува помалку вискозна, а мембраната пропустлива за молекулите на антоцијан кои излегуваат од клетките. Под дејство на двовалентните калциумови јони не доаѓа до издвојување на антоцијан надвор од клетката бидејќи двовалентните јони ја зголемуваат вискозноста на протоплазмата што влијае на намалување на пропустливоста на мембраната. Поради тоа не се менува бојата на растворот во втората епрувета. Во третата епрувета молекулите на антоцијан ја напуштаат клетката, но многу споро и со послаб интензитет бидејќи мало количество на двовалентни калциумови јони го спречува ефектот на делување на едновалентните натриумови јони. Оваа појава се нарекува **антагонизам** на јоните. Во епруветата каде се наоѓаат парчиња од цвекло потопени во дестилирана вода не се забележуваат никакви промени, што значи дека при нормални услови мембраната не ги пропушта молекулите на антоцијан.

Експеримент 4: Влијание на повисоки температури на пропустливост на мембраната

Реагенси и опрема:

- корен од цвекло, дестилирана вода, епрувета, водена бања.

Постапка:
Во епрувета се додаваат парчиња цвекло и 20 mL дестилирана вода. Епруветата се става на водена бања (со загреана вода) околу половина час.

Очекувани резултати:
Под влијание на повисока температура даоѓа до коагулација на протеинскиот комплекс на мембраната и губење на нејзиното својство за семипермеабилност. Поради тоа молекулите на антоцијан дифундираат надвор од клетката, што се манифестира со обојување на растворот.

Експеримент 5: Влијание на ниски температури на пропустливоста на мембраната и заштитно дејство на сахарозата на протоплазмата при ниски температури

Реагенси и опрема:

- корен од цвекло, 0.5 и 1 M раствор на сахароза, дестилирана вода, 3 пластични епрувети, замрзнувач

Постапка:
Коренот од цвекло исечен на ситни парчиња се пренесува во 3 пластични епрувети. Во првата епрувета се додава 2.5 mL дестилирана вода, во втората 2.5 mL 0,5 M раствор на сахароза и во третата епрувета 2.5 mL 1 M раствор на сахароза. Промешај ја содржината во епруветите и стави ја во замрзнувач. Кога содржината во епруветите ќе замрзне, извади ги епруветите и стави ги во чаша со топла вода. Следи ги промените кои настануваат во епруветите.

Очекувани резултати:
Ниските температури дејствуваат многу неповолно на одвивање на физиолошките процеси и предизвикуваат оштетување на цитоплазматската мембрана. На степенот на оштетување на мембраната (покрај надворешната температура) влијае и температурата на замрзнување на клеточниот сок, што се забележува и од спроведените постапки. Со додавање на шеќерот се зголемува концентрацијата на растворените материи во клеточниот сок. Како резултат на тоа, во епруветата каде е додадена поголема концентрација на сахароза, послабо се образуваат кристали на лед и коагулирани

протеини, што значи дека степенот на оштетување на мембраната значително се намалува. Од овде може да се заклучи дека сахарозата има значајна улога во заштитата на протоплазмата од ниски температури.

ОСМОЗА

Осмозата е процес на трансфер само на молекулите на растворувачот низ полупропуслива мембрана од раствор со пониска кон раствор со повисока концентрација на растворена супстанција. Ако два раствори со различна концентрација се раздвојат со мембрана која ги пропушта само молекулите на растворувачот (пр.: вода), тогаш молекулите на водата ќе поминуваат од растворот со пониска концентрација (каде концентрацијата на водата е поголема) во растворот со повисока концентрација на растворената супстанција (каде концентрацијата на водата е помала). Молекулите на водата лесно минуваат низ клеточната мембрана поради разликите на потенцијалот внатре и надвор од клетката, се до изедначување на концентрацијата (појава на осмоза).

Растворот чиј осмотски притисок е еднаков на осмотскиот притисок на некоја клетка се нарекува **изотоничен раствор**. Раствор чии осмотски притисок е повисок од осмотскиот притисок во клетката се нарекува **хипертоничен раствор**. Клетката во средина на таков раствор ја губи вода, бидејќи концентрираниот (хипертоничен) раствор ја извлекува водата од клетката. Ако осмотски притисок на растворот е понизок од осмотскиот притисок во клетката, водата од растворот ќе помине во клетката. Во тој случај раствор се дефинира како **хипотоничен раствор**.

Експеримент: Докажување на осмоза со помош на Траубеова ќелија

Многу лесен начин за демонстрација на осмозата е т.н. Траубеова ќелија. Проучувајќи ја полупропустливоста на мембраната, научникот Траубе во 1867 година приметил дека бакарфероцијанид, кој настанува при хемиска реакција помеѓу калиум фероцијанид и бакар сулфат, има својство на семипермеабилност, аналогно на растителната клетка. Слој на бакар фероцијанид се однесува исто како пропустлива биомембрана, бидејќи го пропушта само растворувачот, а ги задржува во него растворените супстанци, што претставува ефект на осмотска ќелија.

Реагенси и опрема:

- епрувета, калиум фероцијанид, 4% раствор на бакар сулфат

Постапка:

Во епруветата се додаваат 10 mL 4% раствор на $CuSO_4$ и зрно калиум фероцијанид. Епруветата се става на сталак свртена према извор на светлина и се набљудува.

Очекувани резултати:

На допирната површина на калиум фероцијанид и раствор на бакар сулфат се образува слој на бакар фероцијанид:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2\ CuSO_4 \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] + 2\ K_2SO_4$$

Слојот на бакар фероцијанид го пропушта растворувачот, а ги задржува растворените супстанци во растворувачот. Визуелно тоа се манифестира преку постепено зголемување на зрната на калиум фероцијанидот бидејќи во нив навлегува растворувачот. Процесот на навлегување на растворувачот трае се додека не настане изедначување на водниот потенцијал внатре и надвор во т.н. осмотска ќелија.

Задачи:

1. Колкав волумен на 2 mol/dm^3 оцетна киселина се потребни за да се подготват 500 mL оцетна киселина со концентрација 0,025 mol/dm^3?
2. Колкав волумен на раствор што содржи 5 g калциум хлорид во 250 mL е потребен за да се подготват 500 mL 0,2% раствор на калциум хлорид?
3. Колку грами на натриум хлорид се потребни за да се подготват 500 mL 4% раствор на натриум хлорид?
4. Колку грами сахароза се потребни за да се подготват 100 mL 1 M раствор на сахароза? (Mr = 342,3 g/mol)
5. Колку грами сахароза се потребни за да се подготват 200 mL 0,5 M раствор на сахароза?

Решение на задачите:

Вовед

Идеални раствори се раствори каде што сите меѓумолекуларни сили (интеракции) се со еднаква јачина, без оглед дали се работи за интеракции меѓу молекулите на растворувачот (A-A), молекулите на растворената супстанција (B-B) или меѓу молекулите на растворувачот и растворената супстанција (A-B). Кај идеални раствори кохезионите сили (A-A или B-B) се еднакви со адхезионите сили (A-B).

Притисокот на пареи кај идеалните раствори се покорува на **Рауловиот закон** според кој парцијалниот притисок на пареата над растворот е еднаков на притисокот на пареа на чистата компонента помножена со нејзиниот молски удел во растворот:

$$P_A = P°_A X_A$$

$$P_B = P°_B X_B$$

Каде:

P_A и P_B се парцијални притисоци на испарувањето (парцијални парни притисоци) на компонентите над растворот

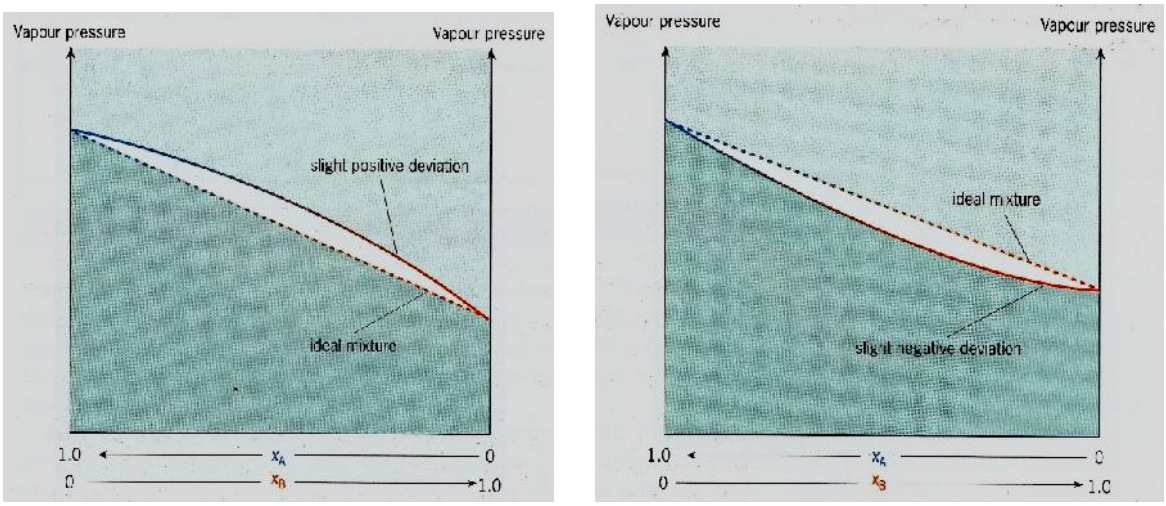
X_A и X_B се молски удели на компонентите A и B во растворот

$P°_A$ и $P°_B$ се парцијални парни притисоци на чисти компоненти A и B

За бинарен раствор, вкупниот притисок на пареи изнесува:

$$P = P_A + P_B = P°_A X_A + P°_B X_B$$

Кај **вистинските раствори** интеракциите меѓу молекулите од ист вид (A-A или B-B) и молекулите од различен вид (A-B) не се еднакви. Вистинските раствори и нивните смеси не се однесуваат според Рауловиот закон. Постојат два вида на отстапување од Рауловиот закон, позитивно и негативно. Во случај да интеракциите меѓу молекулите од ист вид (кохезионите сили) се поголеми од адхезионите сили, парцијалните парни притисоци ќе бидат поголеми отколку во идеалниот раствор – позитивно отстапување (слика 9.1а). Ако интеракциите меѓу молекулите од различен вид (адхезионите сили) се поголеми од интеракциите меѓу молекулите од ист вид, тогаш парцијалните парни притисоци ќе бидат помали отколку во идеалниот раствор – негативно отстапување (слика 9.1б).



а) б)

Слика 9.1 Отстапување од Рауловиот закон: а) позитивно, б) негативно

Видови на концентрација

Концентрацијата на растворите може да се изрази како количество на растворена супстанција во определен волумен или количество на растворена супстанција во определена маса на растворувач или раствор.

Пример:

1. Моларитет - моли на растворена супстанција во 1 L раствор
2. Нормалитет - грам еквивалент на растворена супстанција во 1 L раствор
3. Молалитет - моли на растворена супстанција во 1 kg на растворувач
4. Молски удел (фракција) - однос на моли (удели)
5. Молски проценти - молска фракција x 100
6. Тежинско / тежински проценти (% w/w) - грами на растворена супстанција во 100 g раствор
7. Волуменско / волуменски проценти (% v/v) - милилитри на растворена супстанција во 100 mL раствор
8. Тежинско / волуменски проценти (% w/v) - грами на растворена супстанција во 100 mL раствор
9. Милиграм процент - милиграми на растворена супстанција во 100 mL раствор

Моларитет и нормалитет

Сите раствори со ист моларитет содржат ист број молекули на растворена супстанција во точно определен волумен на растворот.

Молалитет

Молалните раствори се добиваат со додавање на точно измерена маса на растворувач на измерено количество на растворена супстанција.

Еквивалентна тежина

Многу елементи имаат различна валентност поради што ќе имаат и неколку еквивалентни тежини. Еквивалентната тежина може да се пресмета и на ниво на молекула.

$$\text{Еквивалентна тежина } (\mathbf{g/Eq}) = \frac{\text{Атомска тежина}}{\text{Број на еквиваленти на атомска маса (валентност)}}$$

$$\text{Еквивалентна тежина } (\mathbf{g/Eq}) = \frac{\text{Молекулска маса}(\mathbf{g/mol})}{\text{валентност } (\mathbf{Eq/mol})}$$

Така на пример еквивалентната тежина на NaCL е идентична со молекулската маса 58.5 g, односно 58.5 g/Eq, бидејќи валентноста на натриумот и хлорот е 1. Еквивалентната тежина на Na_2CO_3 е пола од неговата молекулска тежина (106 g/mol / 2 Eq/mol = 53 g/Eq), затоа што валентноста на Na е 1 меѓутоа два атоми на Na учествуваат во Na_2CO_3 па неговата маса е 2x23 = 46. Еквивалентната тежина на Na е 46/2=23 g/Eq. Валентноста на карбонатниот јон CO^{2-} е 2, а неговата еквивалентна тежина ќе биде 60/2=30 g/Eq. Според тоа, еквивалентната тежина на Na_2CO_3 е 23 + 30 = 53 g/Eq.

Концентрацијата на електролитите во инфузионите раствори се пресметува преку нивните еквиваленти во L или во mL раствор, согласно следните формули:

$$\text{Еквивалентна тежина } (\boldsymbol{g/Eq}) = \frac{\boldsymbol{g/L}}{\boldsymbol{Eq/L}}$$

или:

$$\text{Еквивалентна тежина } (\boldsymbol{mg/mEq}) = \frac{\boldsymbol{mg/L}}{\boldsymbol{mEq/L}}$$

Физичките својства на растворите

Физичките својства на растворите можат да се класифицираат како: адитивни конститутивни и колигативни.

Адитивните својства зависат од вкупниот придонес на атомите во молекулите, или од својствата на супстанциите во растворот.

Конститутивните својства зависат од распоредот, бројот или врстата на атомите во молекулата, односно зависат од структурната поставеност и распределбата на атомите во молекулата.

Колигативните својства зависат само од бројот на честичките во растворот (концентрацијата), а не зависат од видот на тие честички. Во колигативни својства се вбројуваат: намалување на притисокот (напонот) на пареи, покачување на температура на вриење, намалување на температура на мрзнење и осмотски притисок. Вредностите на колигативните својства за исти концентрации на неелектролити во растворот приближно еднакви, без оглед на хемиската природа или видот на супстанцијата.

Со мерење на овие својства може да се определи молекулската маса на растворената супстанција.

- **Намалување на притисокот на пареи -**

Притисокот на пареи на растворувачот над раствор е понизок од притисокот на пареи над чист растворувач, при иста температура. Тоа снижување на притисокот на пареи (ΔP) зависи од концентрацијата на растворената супстанција.

Збирот на молските удели на супстанциите во раствор е даден со равентсвото:

$$X_A + X_B = 1 \quad \text{од каде следи:} \quad X_A = 1 - X_B$$

$$P_A = P°_A X_A \quad \text{следи:} \quad P_A A = P°_A (1 - X_B)$$

$$P°_A - P_A = P°_A X_B$$

$$\frac{P°_A - P_A}{P°_A} = \frac{\Delta P}{P°_A} = X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$\Delta P = P_A° - P_A$ намалување на притисокот на пареи

$\Delta P / P_A°$ релативно намалување на притисокот на пареи (бездимензионален број)

- **Покачување на температура на вриење -**

Растворите вријат на повисока температура во споредба со чист растворувач, при ист притисок. Покачувањето на температурата на вриење (ΔT_b) кај разредени раствори зависи од концентрацијата на растворената супстанција:

$$\Delta T_b = K_b\, m$$

ΔT_b - покачувањето на температурата на вриење

K_b - ебулиоскопска константа или молална константа на покачување на температура на вриење, карактеристична за секој растворувач
m – молалност

Ебулиокопската константа може да се определи од следниот израз:

$$K_b = \frac{R\, Tb^2\, M_1}{1000\, \Delta H_v}$$

ΔH_v – моларна топлина на испарување
M – моларна маса (g/mol)
T_b – температура на вриење
R -универзална гасна константа (1,987cal/mol*deg)

Молекулската маса на неиспарлива супстанција може да се определи согласно следната равенка:

$$m = \frac{(m_2/M_2)}{m_1}\, 1000 = 1000\, \frac{m_2}{m_1} M_2$$

$$\Delta T_b = K_b\, m$$

m – молалност
m_2 – маса на растворена супстанција
m_1 – маса на растворувач

Следи:

$$\Delta T_b = K_b\, \frac{1000\, m_2}{m_1\, M_2}$$

Односно:

$$M_2 = K_b\, \frac{1000\, m_2}{m_1\, \Delta T_b}$$

- **Намалување на температура на мрзнење -**

Температурата на мрзнење на растворот е пониска од температурата на мрзнење на чистиот растворувач. Намалувањето на температурата на мрзнење (ΔT_m) кај разредени раствори зависи од концентрацијата на растворената супстанција:

$$\Delta T_m = K_m\, m$$

Односно

$$\Delta T_m = K_m \frac{1000\, m_2}{m_1\, M_2}$$

ΔT_m - намалување на температурата на мрзнење

K_m - криоскопска константа или молална константа на намалување на температура на мрзнење, карактеристична за секој растворувач
m – молалност

Криоскопската константа, аналогно на K_m, може да се определи од следниот израз:

$$K_m = \frac{R\, T_m^2\, M_1}{1000\, \Delta H_f}$$

Молекулската маса на супстанција може да се определи согласно следната равенка:

$$M_2 = K_m \frac{1000\, m_2}{m_1\, \Delta T_m}$$

- **Осмотски притисок -**

Осмотски притисок (π) е притисок потребен за да се запре процесот на осмоза. За разредени раствори на неелектролити важи **van't Hoffov-ва равенка**:

$$\pi V = n R T$$

Односно:

$$\pi = \frac{n}{V} RT = cRT$$

π - осмотски притисок (atm); V - волумен на раствор (L); n - број на моли на растворена супстанција; R - универзална гасна константа (0.082 L atm/mol степен); T - апсолутна температура; c - концентрација на растворена супстанција (mol/L), моларитет

Ако концентрацијата се изразува во молалитет, теоретските предвидувања на резултатите се поблиску до експерименталните отколку со примена на моларитетот, **Morse-ова равенка**:

$$\pi = R\,T\,m$$

- Ако се зема дека молалноста е еднаква на:

$$m = \frac{1000\,m_2}{m_1\,M_2}$$

Следи дека:

$$\pi = R\,T\,\frac{1000\,m_2}{m_1\,M_2}$$

Ако се земе дека $m = \Delta T_m / K_m$, следи дека:

$$\pi = R\,T\,\frac{\Delta Tm}{K_m}$$

Задачи:

1. Подготвен е раствор со додавање 41.50 g $FeSO_4$ и вода до 1000 ml на 18˚C. Густината на растворот е 1.0375 g/cm³, а молекуларната маса на $FeSO_4$ е 151.9 g/mol. Пресметај:

   а) моларност, б) молалност, в) молската фракција на $FeSO_4$ и на водата, како и молскиот процент на двете состојки, г) масен удел на $FeSO_4$.

   Одговор: а) 0.2732 M, б) 0.2743 m, в) молска фракција на $FeSO_4$ е 0.0049 а на водата е 0.9951, г) 4 %

2. Пресметај го бројот на еквиваленти во 1 мол K_3PO_4 (Mr=212 g/mol) и еквивалентната тежина на оваа сол?

   б/ Пресметај го бројот на еквиваленти и еквивалентната тежина на KNO_3? (Mr=101,1 g/mol)

   в/ Пресметај го бројот на еквиваленти на $Ca_3(PO_4)_2$ и еквивалентната тежина на оваа сол? (Mr=310 g/mol)

   Одговор: а) 70.7 g/Eq, б) 101 g/Eq, в) 51.7 g/Eq

3. Хуманата плазма содржи околу 5 mEq/L калциум јони. Колку mg на калциум хлорид дихидрат, $CaCl_2$ x $2H_2O$ (молекулска маса 147g/mol), се потребни за подготвување на 750 ml раствор еквивалентен на калциум јоните во хуманата плазма? Еквивалентната тежина на $CaCl_2$ x $2H_2O$ е половина од нејзината молекулска маса, 147/2 = 73.5 g/Eq, или 73.5 mg/mEq.

   Одговор: 275.6 mg

4. Пресметај го бројот на еквиваленти во 1 L раствор на калиум хлорид со концентрација 1.15% w/v; молекулска маса на KCl е 74.55 g/mol,.

   Одговор: 154 Eq/L

5. Пресметај го парцијалниот притисок на пареата на бензен и етилен хлорид во раствор каде молската фракција на бензен е 0.6? Притисокот на испарување на чист бензен на 50˚C е 268 mm, а на етилен хлорид е 236 mm. Имајќи б предвид дека смесата се покорува на Рауловиот закон, колку ќе биде вкупниот притисок на пареи?

   Одговор: парцијалниот притисок на пареата на бензенот е 160.8 mm, а на

   етилен хлоридот е 94.4 mm.

6. Пресметај го релативното намалување на притисок на пареи на растворот кој содржи 171.2 g сахароза во 1000 g вода. Молекулската маса на вода е 18.02 g/mol, а на сахароза е 342.3 g/mol.

   Одговор: 0.0089

7. Пресметај го притисокот на испарување ако се додадат 0.5 мола сахароза во 1000 g вода на 20˚C. Притисокот на пареата на вода на 20˚C е 17.54 mm.

   Одговор: 17.38 mm

8. Покачување на температурата на вриење на 0,2 молален воден раствор на еден лек изнесува 0,103°C. Пресметај ја молалната константа на намалување на испарувањето на растворувачот (водата).

   Одговор: 0,515˚kg/mol

9. Пресметај го намалувањето на температурата на мрзнење на раствор што содржи 342g сахароза и 500g вода. Молекулската маса на сахарозата е 342 g/mol, а криоскопската константа изнесува 1,86.

   Одговор: 0,037°C

10. Температура на мрзнење на раствор кој содржи 2.0 g 1,3-динитро-бензен и 100.0 g бензен изнесува 0.6095˚C. Пресметај ја моларната маса на 1,3-динитробензен.

    Одговор: 168 g/mol

11. Еден грам сахароза (Mr = 342 g/mol) е растворен во 100 mL вода на температура од 25°C. Пресметај го осмотскиот притисок на растворот.

    Одговор: 0,71 atm

12. Осмотскот притисок на 1000 ml раствор на 25˚C во кој има 15 g одреден лек е 0.6 atm. Пресметај ја моларната маса на лекот?

    Одговор: 612 g/mol

Решение на задачите: