

LABORATORIJSKE VAJE IZ KEMIJE

Helena Abramovič, Miha Bahun, Lea Pogačnik da Silva, Iztok
Prislan, Mihaela Skrt, Nataša Šegatin

v Ljubljani, 31. 12. 2024

LABORATORIJSKE VAJE IZ KEMIJE

Avtorji: Helena Abramovič, Miha Bahun, Lea Pogačnik da Silva, Iztok Prislan, Mihaela Skrt, Nataša Šegatin

Založila: Založba Univerze v Ljubljani

Za založbo: Gregor Majdič, rektor Univerze v Ljubljani

Izdala: Biotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani

Za izdajatelja: Marina Pintar, dekanja Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani

Ljubljana, 2024

Prva e-izdaja

Publikacija je v digitalni obliki prosto dostopna na: <https://ebooks.uni-lj.si>

Publikacija je brezplačna.



To delo je ponujeno pod licenco Creative Commons Priznanje avtorstva-Deljenje pod enakimi pogoji 4.0 Mednarodna licenca. / This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.

Katalogni zapis o publikaciji (CIP) pripravili v Narodni in univerzitetni knjižnici v Ljubljani

[COBISS.SI](https://cobiss.si)-ID [221249027](https://cobiss.si/221249027)

ISBN 978-961-297-513-5 (PDF)

DOI: 10.14720/9789612975135

PREDGOVOR

Spoštovani študenti in študentke.

Pred vami so skripta za Laboratorijske vaje iz Kemije, ki jih boste potrebovali za opravljanje vaj pri predmetu Kemija. Gradivo smo avtorji pripravili v okviru ukrepa RSF A.II.1: Uporaba in razvoj odprtih učnih gradiv na UL v luči spodbujanja njihovega soustvarjanja s študenti.

Prosim vas, da na laboratorijske vaje prihajate pripravljeni, z zaščitno opremo (laboratorijska halja in očala), da sledite navodilom pedagoškega osebja in upoštevate varnostne predpise in pravila za delo v laboratoriju.

Želimo vam uspešno eksperimentiranje.

KAZALO

1	RAZTOPINE	1
1.1	OSNOVE	1
1.1.1	Podajanje sestave raztopin - koncentracijske enote	1
1.1.2	Priprava raztopin	4
1.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	6
1.2.1	Materiali in oprema	7
1.2.2	Postopek in rezultati	7
1.3	NALOGE	10
2	KEMIJSKO RAVNOTEŽJE	13
2.1	OSNOVE	13
2.1.1	Spektrofotometrija	14
2.1.2	Izračun konstante ravnotežja, K_c	16
2.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	19
2.2.1	Materiali in oprema	19
2.2.2	Postopek in rezultati	19
3	KISLINE IN BAZE	24
3.1	OSNOVE	24
3.1.1	Močne/šibke kisline in baze	25
3.1.2	Vrednost pH in pOH	29
3.1.3	Pufri	30
3.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	31
3.2.1	Materiali in oprema	31
3.2.2	Postopek in rezultati	31
3.4	NALOGE	37
4	KISLINSKO-BAZNA TITRACIJA	41
4.1	OSNOVE	41
4.1.1	Vinska kislina	42
4.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	43
4.2.1	Materiali in oprema	43
4.2.2	Postopek in rezultati	43
4.3	NALOGE	46
5	REAKCIJE OKSIDACIJE IN REDUKCIJE	48

5.1	OSNOVE	48
5.1.1	Oksidacijska števila	48
5.1.2	Oksidacija in redukcija, oksidanti in reducenti	50
5.1.3	Oksidacijska števila in poimenovanje spojin	51
5.1.4	Železo in njegova oksidacijska stanja	52
5.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	53
5.2.1	Materiali in oprema	53
5.2.2	Postopek in rezultati	54
5.3	NALOGE	58
6	ALKOHOLI	61
6.1	OSNOVE	61
6.1.1	Razdelitev alkoholov	61
6.1.2	Fizikalne lastnosti alkoholov	61
6.1.3	Kemijske lastnosti alkoholov	62
6.1.4	Reakcije alkoholov	63
6.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	65
6.2.1	Materiali in oprema	65
6.2.2	Postopek in rezultati	66
6.3	NALOGE	71
7	ALDEHIDI IN KETONI TER ENOSTAVNI SLADKORJI	72
7.1	OSNOVE	72
7.1.1	Fizikalne lastnosti aldehydov in ketonov	73
7.1.2	Kemijske lastnosti aldehydov in ketonov	73
7.1.3	Monosaharidi, disaharidi in polisaharidi	76
7.1.4	Splošen opis postopka povratne titracije	78
7.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	80
7.2.1	Materiali in oprema	80
7.2.2	Postopek in rezultati	81
7.3	NALOGE	85
8.	KARBOKSILNE KISLINE IN SINTEZA ACETILSALICILNE KISLINE	88
8.1	OSNOVE	88
8.1.1	Fizikalne lastnosti karboksilnih kislin	89
8.1.2	Kemijske lastnosti karboksilnih kislin	90
8.1.3	Derivati karboksilnih kislin	90
8.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	92

8.2.1	Materiali in oprema	92
8.2.2	Postopek in rezultati	93
8.3	NALOGE	96
9	LIPIDI	97
9.1	OSNOVE	97
9.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	99
9.2.1	Materiali in oprema	99
9.2.2	Postopek in rezultati	99
9.3	NALOGE	106
10	AMINOKISLINE	107
10.1	OSNOVE	107
10.1.1	Fizikalno kemijske lastnosti aminokislin	108
10.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	111
10.2.1	Materiali in oprema	111
10.2.2	Postopek in rezultati	111
10.3	NALOGE	115
11	KVANTITATIVNO DOLOČANJE VITAMINA C	116
11.1	OSNOVE	116
11.1.2	Kvantitativno določanje vitamina C	117
11.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	118
11.2.1	Materiali in oprema	118
11.2.2	Postopek in rezultati	119
11.3	NALOGE	123
12	KINETIKA SPROŠČANJA OGLJIKOVEGA DIOKSIDA	124
12.1	OSNOVE	124
12.2	MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI	126
12.2.1	Materiali in oprema	126
12.2.2	Postopek in rezultati	127
12.3	NALOGE	130
VIRI		132

1 RAZTOPINE

1.1 OSNOVE

Raztopine so homogene zmesi dveh ali več različnih snovi. Posameznih komponent v homogeni zmesi s prostim očesom med seboj ne razločimo in jo zaznamo kot eno samo fazo. Zračna atmosfera je homogena zmes različnih plinov in žganje je homogena zmes alkohola in vode. V splošnem so raztopine bistre (transparentne) in brezbarvne ali obarvane. Ena izmed snovi, ki je količinsko prevladujoča komponenta v raztopini, predstavlja topilo. To je sredstvo, v katerem se raztopi ena ali več preostalih komponent. Le te imenujemo topljenec. Delci topljenca so po celotni prostornini raztopine enakomerno razporejeni in vsak prostorninski del raztopine ima lastnosti, ki so popolnoma enake vsem ostalim delom raztopine. Razpršenost delcev različnih topljencev in njihovo gibanje po raztopini omogoči, da lahko medsebojno reagirajo. Pri laboratorijskem delu imamo najpogostejše opravka s tekočimi raztopinami, kjer je topilo tekočina. Če je topilo voda, govorimo o vodni raztopini.

1.1.1 Podajanje sestave raztopin - koncentracijske enote

Lastnosti raztopine so odvisne od medsebojnega razmerja posameznih komponent v raztopini. To razmerje najpogostejše izrazimo kot masni delež, molski delež, prostorninski delež, masna koncentracija, množinska (molarna) koncentracija in molalna koncentracija.

Masni delež

Masni delež komponente pove, kolikšen delež od celotne mase raztopine predstavlja masa te komponente. Masni delež izražamo v enoti %. Nazorneje je, če enoto zapišemo %(m/m) ali %(w/w), saj s tem poudarimo, da je vrednost podana kot razmerje mas. Seštevek masnih deležev vseh komponent v raztopini je 100 %.

$$w_a = \frac{m_a}{m_{\text{raztopina}}} \cdot 100 \% \quad (1.1)$$

kjer je:

w_a	masni delež komponente a (%)
m_a	masa komponente a (g)
$m_{\text{raztopina}}$	masa raztopine (g)

Pri izračunu upoštevamo aditivnost mas. Torej velja:

$$m_{\text{raztopina}} = \sum m_i$$

kjer je:

$$\sum m_i \quad \text{seštevek mas vseh komponent v raztopini (g)}$$

Prostorninski delež

Kadar je raztopina pripravljena kot zmes različnih tekočin (ali plinov), je za podajanje medsebojnega razmerja posameznih komponent pogosto v uporabi prostorninski delež. Prostorninski delež komponente pove, kolikšen delež od celotne prostornine raztopine predstavlja prostornina te čiste komponente. Prostorninski delež izražamo v enoti %. Nazorneje je, če enoto zapišemo %(v/v), saj s tem poudarimo, da je vrednost podana kot razmerje prostornin. Seštevek prostorninskih deležev vseh komponent v raztopini je 100 %.

$$\varphi_a = \frac{V_a}{V_{\text{raztopina}}} \cdot 100 \% \quad (1.2)$$

kjer je:

φ_a	prostorninski delež komponente a (%)
V_a	prostornina čiste komponente a (mL)
$V_{\text{raztopina}}$	prostornina raztopine (mL)

Potrebno je biti pozoren, da za prostornine tekočin ne velja načelo aditivnosti, torej:

$$V_{\text{raztopina}} \neq \sum V_i$$

kjer je:

$\sum V_i$ seštevek prostornin vseh čistih komponent, iz katerih je raztopina pripravljena (mL)

Množinski (molski) delež

Množinski delež komponente pove, kolikšen delež od seštevka množin vseh komponent v raztopini predstavlja množina te komponente. Množinski delež nima merskih enot. Seštevek množinskih deležev vseh komponent v raztopini je 1.

$$x_a = \frac{n_a}{\sum n_i} \quad (1.3)$$

kjer je:

x_a	množinski delež komponente a
n_a	množina komponente a (mol)
$\sum n_i$	seštevek množin vseh komponent v raztopini (mol)

Pogosto je potrebno množino snovi izračunati iz njene mase in molske mase:

$$n_{\text{snovi}} = \frac{m_{\text{snovi}}}{M_{\text{snovi}}} \quad (1.4)$$

kjer je:

m_{snovi}	masa snovi (g)
M_{snovi}	molska masa snovi (g/mol)

Masna koncentracija

Masna koncentracija pove, kolikšna masa topljenca je v določeni prostornini raztopine. Izražamo jo v enotah: g/mL, mg/mL, g/L

$$\gamma_{\text{topljenec}} = \frac{m_{\text{topljenec}}}{V_{\text{raztopina}}} \quad (1.5)$$

kjer je:

$\gamma_{\text{topljenec}}$	masna koncentracija topljenca (mg/mL)
$m_{\text{topljenec}}$	masa topljenca (mg)
$V_{\text{raztopina}}$	prostornina raztopine (mL)

Množinska (molarna) koncentracija

Množinska (molarna) koncentracija pove, kolikšna množina topljenca je v 1 L raztopine. Izražamo jo v enoti mol/L.

$$c_{\text{topljenec}} = \frac{n_{\text{topljenec}}}{V_{\text{raztopina}}} \quad (1.6)$$

kjer je:

$c_{\text{topljenec}}$	množinska koncentracija topljenca (mol/L)
$n_{\text{topljenec}}$	množina topljenca (mol)
$V_{\text{raztopina}}$	prostornina raztopine (mL)

Množinska koncentracija je odvisna od temperature, saj se s spremembo temperature spremeni prostornina raztopine. Tako se npr. s povečanjem temperature množinska koncentracija zaradi povečane prostornine zmanjša.

Molalna koncentracija

Molalna koncentracija pove, kolikšna množina topljenca je v 1 kg topila. Izražamo jo v enoti mol/kg.

$$b_{\text{topljenec}} = \frac{n_{\text{topljenec}}}{m_{\text{topilo}}} \quad (1.7)$$

kjer je:

$b_{\text{topljenec}}$	molalna koncentracija topljenca (mol/kg)
m_{topilo}	masa topila (kg)

Molalna koncentracija ni odvisna od temperature, saj se masa topila s spremembo temperature ne spremeni.

Gostota raztopine

Gostota raztopine pove, kolikšna je masa enote prostornine. Za tekočine je najpogostejše v uporabi enota g/mL.

$$\rho_{\text{raztopina}} = \frac{m_{\text{raztopina}}}{V_{\text{raztopina}}} \quad (1.8)$$

kjer je:

$\rho_{\text{raztopina}}$	gostota raztopine (g/mL)
$m_{\text{raztopina}}$	masa raztopine (g)
$V_{\text{raztopina}}$	prostornina raztopine (mL)

Gostota je odvisna od temperature, saj se s spremembo temperature spremeni prostornina raztopine, masa raztopine pa se pri tem ne spremeni.

1.1.2 Priprava raztopin

Raztopine z določeno koncentracijo topljenca pripravimo tako, da odmerimo potrebno količino topljenca (trdni topjenec zatehtamo; tekoči topjenec odmerimo najpogostejše s pipeto) in raztopimo v ustrezni količini topila, da dosežemo želeno prostornino raztopine.

Na primer, da potrebujemo 500 mL vodne raztopine kalijevega klorida (KCl) s koncentracijo topljenca 0,250 mol/L. Raztopino pripravimo v merilni bučki s prostornino 500 mL tako, da najprej v ustrezno majhno čašo zatehtamo KCl, dodamo nekaj destilirane vode in KCl ob mešanju s stekleno palčko raztapljamo. Zatem skozi lij ob stekleni palčki prelijemo v merilno bučko in čašo nekajkrat speremo z destilirano vodo iz puhalke. Zadnji del do oznake na vratu bučke dopolnimo z destilirano vodo s pomočjo kapalke. Pri tem pazimo, da spodnji nivo (meniskus) tekočine sovpada z oznako na vratu bučke. Bučko pokrijemo z zamaškom in vsebino premešamo. Preden se lotimo priprave omenjene raztopine, izračunamo, kolikšno maso KCl je potrebno zatehtati:

$$n_{\text{KCl}} = c_{\text{KCl}} \cdot V_{\text{raztopina}} = 0,250 \text{ mol/L} \cdot 500 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,125 \text{ mol}$$

$$m_{\text{KCl}} = n_{\text{KCl}} \cdot M_{\text{KCl}} = 0,125 \text{ mol} \cdot 74,551 \text{ g/mol} = 9,32 \text{ g}$$

Zatehtati je potrebno 9,32 g KCl.

Pri izračunu mase, ki jo je potrebno zatehtati, je potrebno upoštevati tudi prisotnost primesi, ali pa prisotnost kristalno vezane vode v kristalni strukturi soli, to je v kristalohidratu, kot sta bakrov(II) sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in železov(II) sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Na primer, da želimo pripraviti 500 mL raztopino FeSO_4 s koncentracijo topljenca 0,250 mol/L, izračunamo maso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ki jo je potrebno zatehtati:

$$n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{FeSO}_4} = c_{\text{FeSO}_4} \cdot V_{\text{raztopina}} = 0,250 \text{ mol/L} \cdot 500 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,125 \text{ mol}$$

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 0,125 \text{ mol} \cdot 278,016 \text{ g/mol} = 34,75 \text{ g}$$

Zatehtati je potrebno 34,75 g kristalohidrata $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, kar je seveda več, kot pa, če bi zatehtali brezvodni FeSO_4 .

Raztopine z določeno koncentracijo topljenca pripravimo lahko tudi z razredčevanjem bolj koncentrirane raztopine, ki ji pravimo tudi izhodna raztopina. Pri tem postopamo tako, da odmerimo potrebno prostornino (najpogosteje s pipeto) izhodne raztopine in dodamo topilo, da dosežemo želeno prostornino razredčene raztopine.

Na primer, da imamo pripravljeno raztopino KCl iz prejšnjega primera (izhodna raztopina) in potrebujemo 250 mL bolj razredčene raztopine KCl s koncentracijo topljenca 0,050 mol/L. Le to pripravimo tako, da v merilno bučko s prostornino 250 mL s pipeto odmerimo ustrezno prostornino izhodne raztopine, zatem dopolnimo z vodo (pri tem si pomagamo s puhalko in kapalko) do oznake na vratu bučke (pozorni smo na spodnji meniskus tekočine). Bučko pokrijemo z zamaškom in vsebino premešamo. Preden se lotimo priprave razredčene raztopine, izračunamo, kolikšno prostornino izhodne raztopine KCl je potrebno s pipeto odmeriti, da bomo pripravili želeno prostornino razredčene raztopine. Pri izračunu upoštevamo, da velja:

$$n_{\text{KCl}} V_{\text{p izhodna razt.}} = n_{\text{KCl razredč. razt.}}$$

kjer je:

$n_{\text{KCl}} V_{\text{p izhodna razt.}}$ n_{KCl} v prostornini izhodne raztopine KCl, ki jo odmerimo s pipeto

$n_{\text{KCl razredč. razt.}}$ n_{KCl} v razredčeni raztopini

Ob upoštevanju zveze za izračun množinske koncentracije, velja:

$$c_{\text{KCl izhodna razt.}} \cdot V_{\text{p}} = c_{\text{KCl razredč. razt.}} \cdot V_{\text{razredč. razt.}}$$

kjer je:

V_{p} prostornina izhodne raztopine KCl, ki jo odmerimo s pipeto

$V_{\text{razredč. razt.}}$ prostornina razredčene raztopine KCl

$c_{\text{KCl izhodna razt.}}$ koncentracija KCl v izhodni raztopini

$c_{\text{KCl razredč. razt.}}$ koncentracija KCl v razredčeni raztopini

$$V_{\text{p}} = \frac{c_{\text{KCl razredčena razt.}} \cdot V_{\text{razredčena razt.}}}{c_{\text{KCl izhodna razt.}}} = \frac{0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 250 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{0,250 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

S pipeto je potrebno odmeriti 50 mL izhodne raztopine KCl.

1.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Pri vaji boste pripravili raztopine v skladu z naslednjim navodilom. Manjkajoče vrednosti, ki se nahajajo se v preglednici 1, vstavite za izbrani topljenec (natrijev klorid (NaCl) ali saharoza ($C_{12}H_{22}O_{11}$)) glede na številko vašega vzorca.

Številka vzorca:

Topljenec:

Stopnja A: pripravite mL vodne raztopine z množinsko koncentracijo topljenca, c = mol/L.

Stopnja B: iz raztopine, pripravljene v stopnji A, pripravite z razredčevanjem mL nove raztopine z množinsko koncentracijo topljenca, c = mol/L.

Preglednica 1.1: Podatki za pripravo raztopin

št. vzorca	topljenec	stopnja A		stopnja B	
		c (mol/L)	$V_{\text{raztopina}}$ (mL)	c (mol/L)	$V_{\text{raztopina}}$ (mL)
1	NaCl	0,100	100	0,050	100
2	NaCl	0,100	250	0,050	50
3	NaCl	0,250	100	0,100	50
4	NaCl	0,250	250	0,050	100
5	NaCl	0,500	100	0,050	50
6	NaCl	0,500	250	0,100	100
7	NaCl	0,750	100	0,075	250
8	NaCl	0,750	250	0,075	50
9	NaCl	1,000	100	0,100	100
10	NaCl	1,000	250	0,500	50
11	NaCl	1,250	100	0,250	250
12	NaCl	1,250	250	0,250	50
13	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,100	100	0,050	100
14	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,100	250	0,050	50
15	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,250	100	0,100	50
16	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,250	250	0,050	50
17	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,500	100	0,100	250
18	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,500	50	0,050	100
19	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,750	100	0,075	100
20	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,750	250	0,075	50

Iz podatkov, ki jih boste pridobili med eksperimentalnim delom, boste za raztopino, pripravljeno v stopnji A, izračunali gostoto raztopine, maso topila, maso raztopine, molalno

koncentracijo topljenca, masni delež topljenca, masni delež topila, množinski delež topljenca ter množinski delež topila.

V preglednico 2 boste za množinsko koncentracijo topljenca v vaši raztopini, pripravljeni v stopnji A, vnesli vrednost za gostoto raztopine. Iz vrednosti v preglednici 2, zbranih od vseh študentov, boste za oba topljenca narisali graf odvisnosti gostote vodnih raztopin od množinske koncentracije topljenca ter grafično določili gostoto topila (vode) in gostoto raztopine s koncentracijo topljenca, $c = 0,40 \text{ mol/L}$.

1.2.1 Materiali in oprema

- natrijev klorid (NaCl)
- saharoza ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)
- destilirana voda
- merilne bučke (50, 100, 250 mL)
- čaše (50, 100 mL)
- liji
- steklene palčke
- žličke
- polnilne pipete (5, 10, 20, 25, 50 mL)
- analitska tehtnica

1.2.2 Postopek in rezultati

Postopek

Stopnja A: Najprej izračunate maso topljenca, ki ga je potrebno zatehtati:

masa topljenca, ki ga je potrebno zatehtati, $m_{\text{topljenec}} = \dots\dots\dots$

Topljenec zatehtate na analitski tehtnici v 50 mL čašo. Izberete merilno bučko, ki ustreza zahtevani prostornini raztopine. Stehtate merilno bučko skupaj z zamaškom. Zatehto iz čaše kvantitativno prenesete v merilno bučko (raztapljanje v čaši, spiranje čaše, uporaba lija in steklene palčke). Vsebino v bučki dopolnite z destilirano vodo do oznake (kapalka za dopolnjevanje do oznake na bučki) in premešate. Stehtate merilno bučko s pripravljeno raztopino.

Stopnja B: Najprej izračunate prostornino raztopine, pripravljene v stopnji A, ki jo je potrebno s pipeto odmeriti:

prostornina raztopine, ki jo je potrebno s pipeto odmeriti, $V_p = \dots\dots\dots$

Izberete polnilno pipeto, ki ustreza izračunani prostornini pipetiranja. Izberete merilno bučko, ki ustreza zahtevani prostornini raztopine v stopnji B. S pipeto odmerite in prenesete raztopino, ki ste jo pripravili v stopnji A, v izbrano merilno bučko. Vsebino v bučki dopolnite z destilirano vodo do oznake na bučki (kapalka za dopolnjevanje do oznake) in premešate.

Meritve

masa bučke pri pripravi raztopine v stopnji A, $m_{\text{bučka}} = \dots\dots\dots$

masa bučke in raztopine pri pripravi raztopine v stopnji A, $m_{\text{bučka} + \text{raztopina}} = \dots\dots\dots$

Izračuni

Rezultati

gostota raztopine, $\rho_{\text{raztopina}} = \dots\dots\dots$

masa topila, $m_{\text{topilo}} = \dots\dots\dots$

masa raztopine, $m_{\text{raztopina}} = \dots\dots\dots$

molalna koncentracija topljenca, $b_{\text{topljenec}} = \dots\dots\dots$

masni delež topljenca, $w_{\text{topljenec}} = \dots\dots\dots$

masni delež topila, $w_{\text{topilo}} = \dots\dots\dots$

množinski delež topljenca, $x_{\text{topljenec}} = \dots\dots\dots$

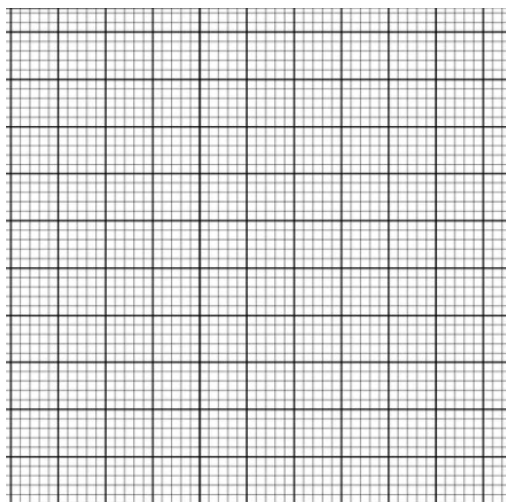
množinski delež topila, $x_{\text{topilo}} = \dots\dots\dots$

Preglednica 1.2: Odvisnost gostote raztopine od množinske koncentracije topljenca v raztopini

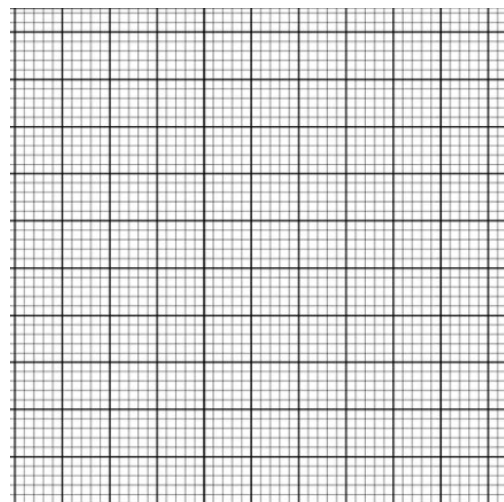
$c \text{ (mol/L)}$	NaCl		$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	
	$\rho_{\text{raztopina}} \text{ (g/mL)}$	$\rho_{\text{raztopina}} \text{ povpr. (g/mL)}$	$\rho_{\text{raztopina}} \text{ (g/mL)}$	$\rho_{\text{raztopina}} \text{ povpr. (g/mL)}$
0,100				
0,100				
0,250				
0,250				
0,500				
0,500				
0,750				
0,750				
1,000				
1,000				
1,250				
1,250				

Pri risanju grafa odvisnosti gostote vodnih raztopin od množinske koncentracije topljenca je abscisna os koncentracija in ordinatna os gostota raztopin. Upoštevajte, v kakšnem območju so v preglednici 2 vrednosti za gostoto raztopin in ustrezno oblikujte skalo na ordinatni osi (skala naj se ne začne pri vrednosti 0).

NaCl



C₁₂H₂₂O₁₁



Slika 1.1: Odvisnost gostote raztopine od množinske koncentracije topjenca v raztopini

Grafično določena gostota vode, $\rho_{\text{vode}} = \dots\dots$

Grafično določena gostota raztopine s koncentracijo NaCl, $c = 0,40 \text{ mol/L}$, $\rho_{\text{raztopina}} = \dots\dots$

Grafično določena gostota raztopine s koncentracijo C₁₂H₂₂O₁₁, $c = 0,40 \text{ mol/L}$, $\rho_{\text{raztopina}} = \dots\dots$

1.3 NALOGE

1. Koliko je masni delež fruktoze v 254 g vodne raztopine, ki jo pripravimo z raztapljanjem glukoze in fruktoze v 194 g vode. Masni delež glukoze v tej raztopini je 10,5 %.

$$w_{\text{voda}} = \frac{m_{\text{voda}}}{m_{\text{raztopina}}} \cdot 100 \% = \frac{194 \text{ g}}{254 \text{ g}} \cdot 100 \% = 76,4 \%$$

$$w_{\text{fruktoza}} = 100 \% - (w_{\text{voda}} + w_{\text{glukoza}}) = 100 \% - (76,4 \% + 10,5 \%) = 13,1\%$$

Odgovor: Masni delež fruktoze je 13,1 %.

2. Koliko mL etanola smo uporabili za pripravo 300 mL raztopine etanola, v kateri je prostorninski delež etanola 25 %?

$$V_{\text{etanol}} = \frac{\varphi_{\text{etanol}} \cdot V_{\text{raztopina}}}{100 \%} = \frac{25 \% \cdot 300 \text{ mL}}{100 \%} = 75 \text{ mL}$$

Odgovor: Uporabili smo 75 mL etanola.

3. V 200 g vodne raztopine klorovodikove kisline (HCl) je 37,2 g topjenca. Kaj je topilo in kaj je topljenec v omenjeni raztopini? Koliko je množinski delež topjenca in koliko je množinski delež topila v raztopini?

$$x_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{HCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,02 \text{ mol}}{1,02 \text{ mol} + 9,04 \text{ mol}} = 0,101$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{37,2 \text{ g}}{36,461 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,02 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{200 \text{ g} - 37,2 \text{ g}}{18,015 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 9,04 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{HCl}} = 1 - 0,101 = 0,899$$

Odgovor: Topilo je voda; topljenec je klorovodikova kislina. Množinski delež topjenca je 0,101; množinski delež topila je 0,899.

4. V 200 mL raztopine očetne kisline (CH_3COOH) je 0,302 g topjenca. Koliko je množinska koncentracija topjenca?

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{raztopina}}} = \frac{0,00503 \text{ mol}}{200 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,0251 \text{ mol/L}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{0,302 \text{ g}}{60,052 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,00503 \text{ mol}$$

Odgovor: Množinska koncentracija očetne kisline je 0,0251 mol/L.

5. Pri 25 °C je gostota raztopine 1,18 g/mL. Koliko je masa 4,00 L te raztopine pri 25 °C? Množinska koncentracija topljenca v raztopini je 2,44 mol/L. S povečanjem temperature na 70 °C se gostota raztopine zaradi povečane prostornine zmanjša na 1,01 g/mL. Koliko je množinska koncentracija topljenca v raztopini pri 70 °C?

$$n_{\text{topl. v raztopini pri 25 }^{\circ}\text{C}} = c_{\text{raztopina pri 25 }^{\circ}\text{C}} \cdot V_{\text{raztopina pri 25 }^{\circ}\text{C}} = 2,44 \text{ mol/L} \cdot 4,00 \text{ L} = 9,76 \text{ mol} = \\ = n_{\text{topl. v raztopini pri 70 }^{\circ}\text{C}}$$

$$m_{\text{raztopina pri 25 }^{\circ}\text{C}} = \rho_{\text{raztopina pri 25 }^{\circ}\text{C}} \cdot V_{\text{raztopina pri 25 }^{\circ}\text{C}} = 1,18 \text{ g/mL} \cdot 4,00 \cdot 10^3 \text{ mL} = 4720 \text{ g} = \\ = m_{\text{raztopina pri 70 }^{\circ}\text{C}}$$

$$V_{\text{raztopina pri 70 }^{\circ}\text{C}} = \frac{m_{\text{raztopina pri 70 }^{\circ}\text{C}}}{\rho_{\text{raztopina pri 70 }^{\circ}\text{C}}} = \frac{4720 \text{ g}}{1,01 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 4673 \text{ mL}$$

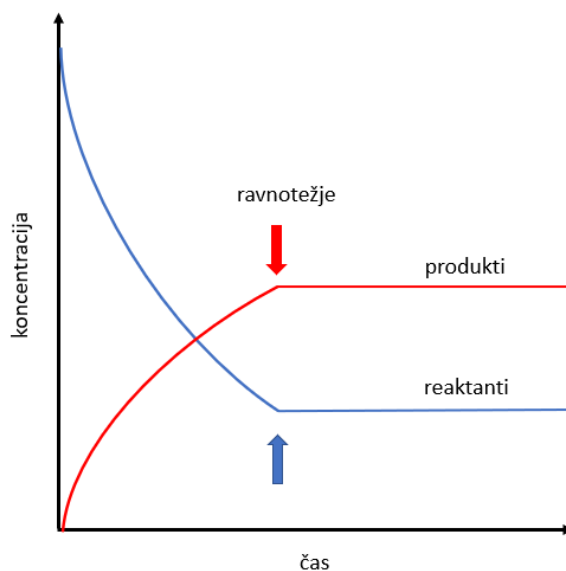
$$c_{\text{raztopina pri 70 }^{\circ}\text{C}} = \frac{n_{\text{topl. v raztopini pri 70 }^{\circ}\text{C}}}{V_{\text{raztopina pri 70 }^{\circ}\text{C}}} = \frac{9,76 \text{ mol}}{4673 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,09 \text{ mol/L}$$

Odgovor: Masa raztopine pri 25 °C je 4720 g in se s povečanjem temperature ne spremeni. Množinska koncentracija topljenca v raztopini pri 70 °C je 2,09 mol/L.

2 KEMIJSKO RAVNOTEŽJE

2.1 OSNOVE

Vsako kemijsko reakcijo lahko načeloma obravnavamo kot obojestransko oz. reverzibilno. Za vsako kemijsko reakcijo obstajajo določeni pogoji pri katerih se po določenem času množina produktov in reaktantov ne spreminja več s časom (slika 2.1). Takšno stanje opišemo kot ravnotežno stanje. Pri določeni temperaturi in tlaku so reaktanti v kemijskem ravnotežju s produkti. Čeprav se v kemijskem ravnotežju sestava reakcijske mešanice s časom ne spreminja, pa posamezne molekule reagirajo še naprej tako, da je hitrost nastanka produktov enaka hitrosti njihove pretvorbe v reaktante. Lahko bi rekli, da je kemijsko ravnotežje dinamično ravnotežje. Tudi na videz enosmerna reakcija doseže dinamično ravnotežje, le da je pri tovrstnih reakcijah količina nastalih reaktantov zanemarljiva v primerjavi s produkti in je dinamično ravnotežje močno pomaknjeno na stran produktov.



Slika 2.1: Spreminjanje koncentracije reaktantov in produktov s časom v ravnotežni reakciji

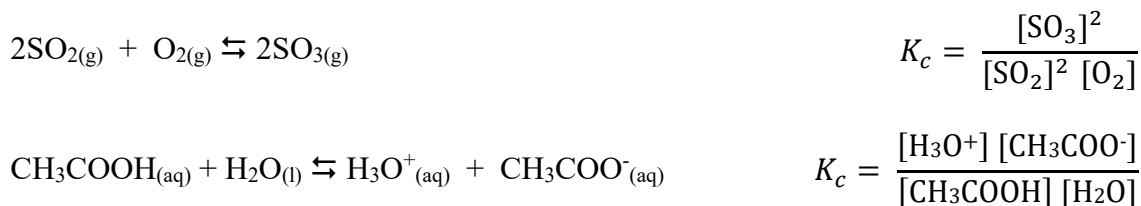
Ravnotežne koncentracije reaktantov in produktov so za katerokoli reakcijo povezane z izrazom za konstanto ravnotežja K_c . Za kemijsko reakcijo, v kateri sta A in B reaktanta ter C in D produkta,



se konstanta ravnotežja K_c izrazi z razmerjem ravnotežnih koncentracij produktov in reaktantov:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.2)$$

Zgornjo enačbo imenujemo tudi zakon o vplivu koncentracij. Zapis zakona o vplivu koncentracij in s tem tudi vrednost K_c sta odvisna od zapisa kemijske enačbe (slika 2.2). Ravnotežna konstanta ima pri določeni temperaturi in tlaku določeno vrednost.

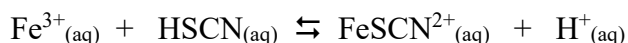


Slika 2.2: Zapis konstante ravnotežja za dve ravnotežni reakciji

Vpliv zunanjih pogojev na kemijsko ravnotežje kvalitativno opredeljuje Le Chatelierovo načelo po katerem se sistem v katerem se poruši ravnotežje, odzove tako, da se zmanjša vpliv spremembe. To pomeni, da se sestava reakcijske zmesi prilagodi tako, da se v največji možni meri zmanjša vpliv spremembe. Na sistem, ki je v ravnotežju, se lahko vpliva s spreminjanjem koncentracije enega ali več reaktantov, enega ali več produktov, s spreminjanjem prostornine v kateri poteka reakcija med plinastimi reaktanti in produkti, s spreminjanjem temperature ravnotežne reakcijske mešanice. Ne glede na vpliv različnih dejavnikov na kemijsko ravnotežje, pa je vrednost konstante ravnotežja K_c pri stalni temperaturi ista. Zmerna sprememba tlaka ne vpliva na ravnotežne reakcije med reaktanti in produkti v raztopini ali v trdnem stanju. V primeru, da reakcija poteka v prisotnosti katalizatorja, le-ta ne vpliva na sestavo ravnotežne reakcijske mešanice, torej tudi ne vpliva na vrednost konstante ravnotežja, K_c . Katalizator vpliva na hitrost kemijske reakcije in pri določenih reakcijskih pogojih omogoči, da se ravnotežje vzpostavi v krajšem času.

Na vaji si bomo ogledali, kako je konstanta ravnotežja odvisna od koncentracije enega reaktanta pri isti temperaturi. Za eksperimentalne pogoje izberemo takšne reaktante, pri katerih se v kemijski reakciji vzpostavi kemijsko ravnotežje v kratkem času, npr. v nekaj minutah in pri katerih je relativno enostavno spremljanje vsaj enega od reaktantov ali produktov.

V laboratoriju bomo tako določali konstanto ravnotežja K_c za reakcijo v ravnotežju, ki nastopi med železovimi(III) ioni in tiocianovo kislino (HSCN) v kislem mediju:



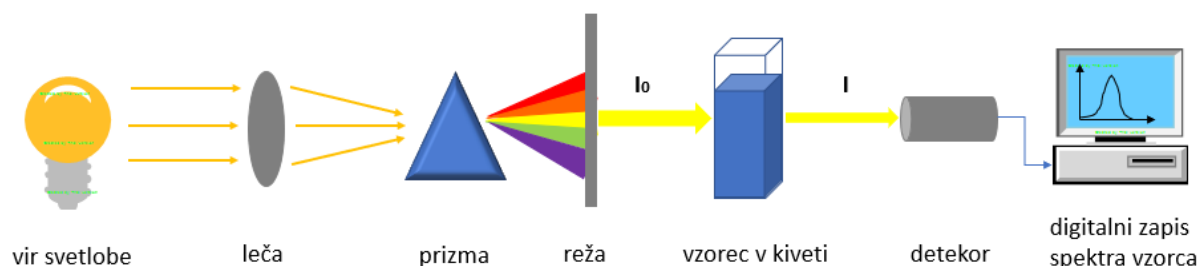
Nastali kompleksni tiocianatoželezovi(III) ioni (FeSCN^{2+}) so značilno rdeče obarvani. Da ostane ravnotežna mešanica rdeče barve, bo reakcijska mešanica vsebovala znan prebitek vodikovih ionov. Na ta način se prepreči nastanek iona $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, ki bi raztopino obarval rjavo, tiocianova kislina pa ostane v nedisociirani obliki. Ravnotežno koncentracijo tioacianotoželezovih(III) ionov bomo določili s pomočjo spektrofotometrije.

2.1.1 Spektrofotometrija

Spektrofotometrija ali absorpcijska molekulska tehnika je način določanja koncentracije topljenca v raztopini s pomočjo merjenja absorbance (A). Tehnika temelji na merjenju

zmanjšanja intenzitete elektromagnetnega valovanja pri prehodu skozi vzorec. Temu pojavu pravimo absorpcija, razmerje med intenziteto izstopnega žarka in intenziteto vstopnega žarka pa imenujemo prepustnost ali transmitanca (T). Merjenje absorpcije svetlobe je uporabno za analizo snovi v raztopinah, ki absorbirajo svetlobo v vidnem (VIS; 380-800 nm) ali ultravijoličnem (UV; 190-380 nm) delu elektromagnetnega spektra.

Absorpcijo svetlobe ali prepustnost merimo z instrumentom spektrofotometrom. Ključni sestavni deli enostavnega spektrofotometra so skicirani na sliki 2.3.



Slika 2.3: Poenostavljen shematski prikaz enožarkovnega spektrofotometra

Za vir svetlobe v vidnem območju elektromagnetnega spektra se največkrat uporablja volframova žarnica, v UV območju pa devterijeva ali ksenonova žarnica. Kaj se dogaja s svetlobo? Svetlobni žarki padejo na monokromator (prizma ali uklonska mrežica), na katerem se razstavi svetlobni vir in z izborom valovne dolžine prehaja skozi režo, kjer svetloba določene valovne dolžine z ustrežno vstopno intenziteto žarka. Pri prehodu svetlobnega žarka skozi raztopino vzorca se intenziteta svetlobnega žarka zmanjša. Razmerje med intenziteto vstopnega (I_0) in izstopnega žarka (I) opisuje Beer-Lambertova enačba (2.3):

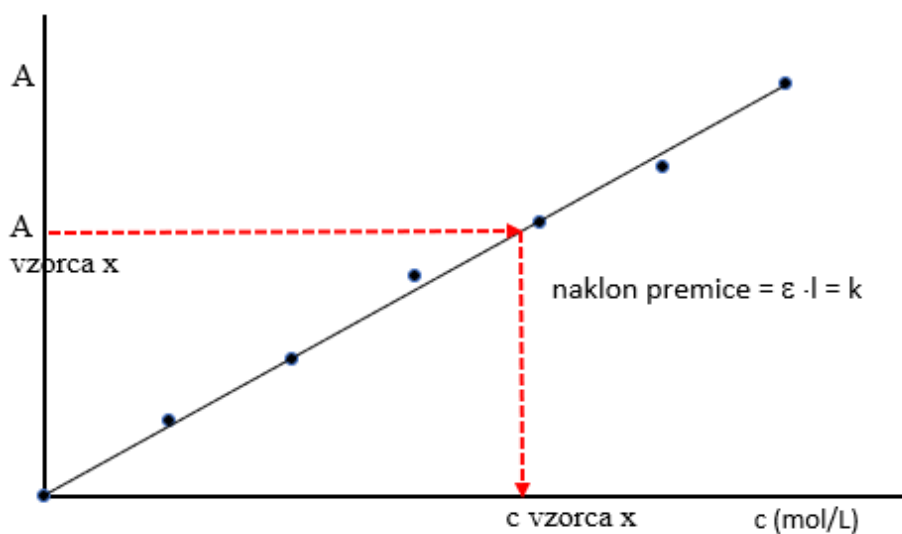
$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (2.3)$$

Po Beer-Lambertovem zakonu je absorbanca, A , premo sorazmerna s koncentracijo topljenca v raztopini, c , pri čemer je ε molski absorpcijski koeficient, l pa dolžina optičnega žarka skozi kiveto, oz. širina kivete. Absorbanca in prepustnost sta količini brez enot. Molski absorpcijski koeficient je lastnost snovi in je odvisen od valovne dolžine, podaja pa se v Lmol^{-1} , dolžina optičnega žarka skozi kiveto pa se običajno podaja v cm. Enačba 2.3 velja v primeru, da merimo absorbanco čistega topljenca v raztopini oz., da pri določeni valovni dolžini absorbira svetlobo le en analit. V primeru, da je v raztopini več topljencev, ki absorbirajo svetlobo pri nastavljeni valovni dolžini, se enačba 2.3 razširi v enačbo 2.4:

$$A = \varepsilon_1 \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot l \cdot c_2 + \varepsilon_3 \cdot l \cdot c_3 + \dots \quad (2.4)$$

Ravnotežni kompleks $(\text{FeSCN})^{2+}$ absorbira svetlobo v vidnem območju elektromagnetnega spektra in ima absorpcijski vrh pri 460 nm v kislem mediju.

Odvisnost absorbance od količine topjenca v raztopini lahko uporabimo za kvantitativno določitev analita. Najbolj pogosto uporabljena metoda za kvantitativno določitev koncentracije čistega topjenca v raztopini s pomočjo izmerjene absorbance pri valovni dolžini absorpcijskega maksimuma čistega topjenca v raztopini, je določitev s pomočjo predhodno pripravljene umeritvene krivulje. Umeritvena krivulja predstavlja odvisnost absorbance raztopine čistega topjenca ali standarda, ki se zelo podobno obnaša kot merjen analit, v odvisnosti od koncentracije topjenca ali standarda. Raztopine topjenca ali standarda so pripravljene v koncentracijskem območju v katerem je izmerjena absorbanca še premosorazmerna s koncentracijo topjenca oz. standarda. Linearni odziv merjene absorbance je običajno v koncentracijskem območju analita med 1×10^{-5} mol/L in 1×10^{-3} mol/L. Na sliki 2.4 je prikazano, kako določimo količino topjenca iz umeritvene krivulje.



Slika 2.4: Umeritvena krivulja odvisnosti absorbance od koncentracije topjenca in kvantitativna določitev koncentracije merjenega vzorca x.

2.1.2 Izračun konstante ravnotežja, K_c

- Za izračun konstante ravnotežja, moramo napisati in urediti enačbo ravnotežne kemijske reakcije: $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C$
- Izračunamo začetne množine reaktantov, torej tiste količine reaktantov, preden so ti reagirali:

$$n_{A,0} = c_A \cdot V_A \quad (2.5)$$

$$n_{B,0} = c_B \cdot V_B \quad (2.6)$$

- Izračunamo ravnotežne množine produktov C v prostornini ravnotežne reakcijske mešanice $V = V_A + V_B$:

$$n_C = c_C \cdot V \quad (2.7)$$

- Izračunamo ravnotežne množine reaktantov. Pri izračunu ravnotežne množine reaktantov upoštevamo, da se začetna količina reaktantov zmanjša na račun nastalih produktov, zato ne smemo pozabiti na stehiometrična razmerja med reaktanti in produkti:

$$n_A = n_{A,0} - \frac{\alpha}{\gamma} n_C \quad (2.8)$$

$$n_B = n_{B,0} - \frac{\beta}{\gamma} n_C \quad (2.9)$$

- Iz ravnotežnih množin reaktantov izračunamo ravnotežne množinske koncentracije reaktantov, ki jih po dogovoru označimo z oglatim oklepajem [] in vedno izrazimo v enotah mol/L:

$$[A] = \frac{n_A}{V} \quad (2.10)$$

$$[B] = \frac{n_B}{V} \quad (2.11)$$

- Ravnotežne koncentracije produktov in reaktantov vstavimo v enačbo za konstanto ravnotežja, pri čemer upoštevamo tudi stehiometrične faktorje:

$$K_c = \frac{[C]^\gamma}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \quad (2.12)$$

Postopek izračuna konstante ravnotežja, K_c , si bomo ogledali za primer, ko zmešamo 5,00 mL raztopine železovega(III) nitrata(V) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) s koncentracijo $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L in 5,00 mL raztopine tiocianove kisline (HSCN) s koncentracijo $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Reakcija je potekla v prisotnosti prebitne količine vodikovih ionov ($0,500$ mol/L). Ravnotežna koncentracija kompleksnega iona (FeSCN^{2+}) je bila določena spektrofotometrično, njena izračunana vrednost pa je znašala $1,085 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

- Urejena enačba kemijske reakcije:

$$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{HSCN}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$$

- Zapišemo izraz za konstanto ravnotežja, K_c :

$$K_c = \frac{[(\text{FeSCN})^{2+}] \cdot [\text{H}^{+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{HSCN}]}$$

- Izračunamo začetne množine reaktantov:

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe}^{3+}} &= c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot V_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = \\ &= 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 5,000 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 10,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{HSCN}} &= c_{\text{HSCN}} \cdot V_{\text{HSCN}} = \\ &= 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 5,000 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 10,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

- Izračunamo ravnotežno množino produkta FeSCN^{2+} :

$$\begin{aligned} n_{\text{FeSCN}^{2+}} &= [(\text{FeSCN})^{2+}] \cdot V = \\ &= 1,085 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,085 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

- Izračunamo ravnotežne množine reaktantov:

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe}^{3+}} &= n_{\text{Fe}^{3+},0} - n_{\text{FeSCN}^{2+}} \\ &= 10,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} - 1,085 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 8,915 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{HSCN}} &= n_{\text{HSCN},0} - n_{\text{FeSCN}^{2+}} = \\ &= 10,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} - 1,085 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 8,915 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

- Izračunamo ravnotežne koncentracije reaktantov:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{V} = \frac{8,915 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{10,00 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = \\ &= 8,915 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{HSCN}] &= \frac{n_{\text{HSCN}}}{V} = \frac{8,915 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{10,00 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = \\ &= 8,915 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

- V izraz za konstanto ravnotežja, K_c , vstavimo ravnotežne koncentracije:

$$K_c = \frac{[(\text{FeSCN}^{2+})] \cdot [\text{H}^{+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{HSCN}]} = \frac{(1,085 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}) \cdot (0,500 \text{ mol/L})}{(8,915 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}) \cdot (8,915 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})} = 68,3$$

2.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Na vaji boste:

- spoznali instrument spektrofotometer,
- določili konstanto ravnotežja K_c za reakcijo:
$$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{HSCN}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$$

2.2.1 Materiali in oprema

- Železov(III) nitrat(V), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, pripravljen v 0,500 M raztopini HNO_3 ,
- 0,500 M HNO_3 ,
- tiocianova kislina, HSCN , pripravljena v 0,500 M raztopini HNO_3 ,
- bireta
- avtomatske pipete
- epruvete
- vrtinčnik
- stojalo za epruvete
- spektrofotometer
- polistirenske kivete

2.2.2 Postopek in rezultati

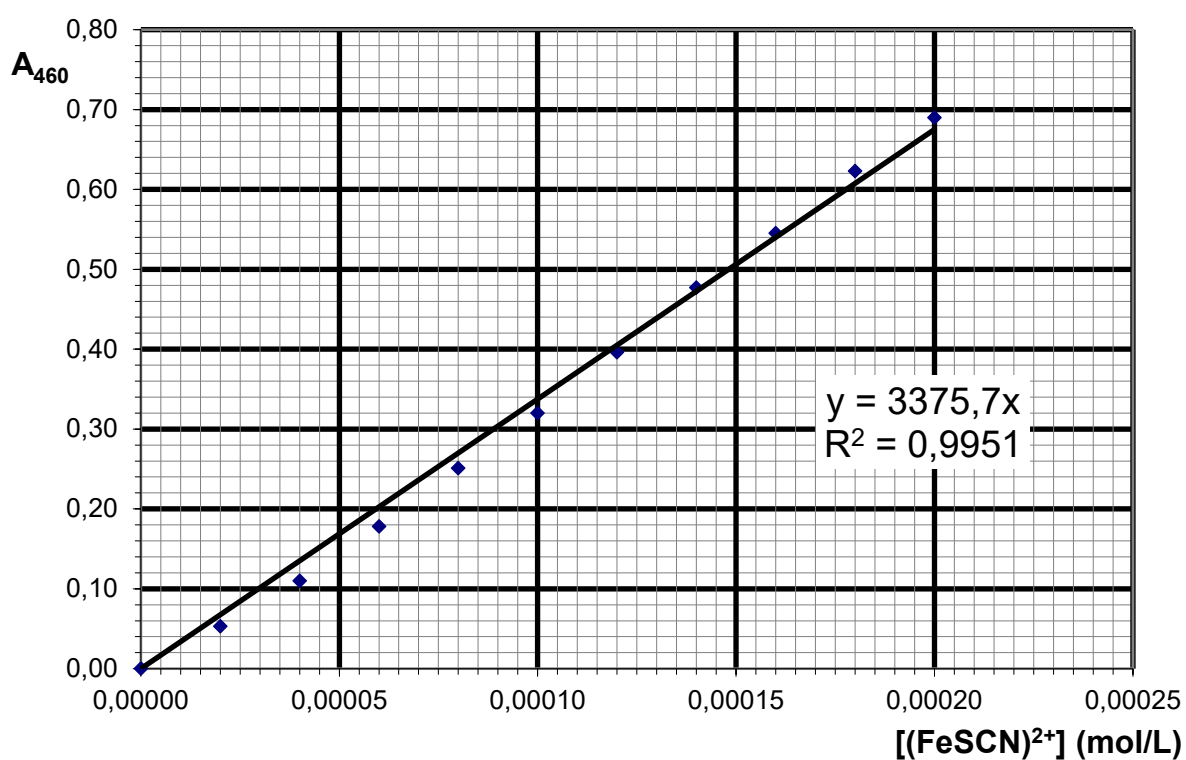
V stojalo za epruvete postavi 5 epruvet in jih označi s številkami od 1 do 5. V vse označene epruvete si iz birete odmeri 5,00 mL raztopine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ s koncentracijo $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L. K raztopini $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dodaj v epruveto ustrezno količino raztopine HSCN s koncentracijo $2,00 \times 10^{-3}$ mol/L (glej preglednico 3.1), premešaj vsebino na vrtinčniku in po potrebi dodaj še toliko 0,500 M raztopine HNO_3 , da bo končni volumen v epruveti 10,00 mL. Vsebino v epruveti ponovno premešaj na vrtinčniku ter prenesi epruveto za 5 min v temen prostor. Nato prelij vsebino epruvete v polistirenske kivete. Spektrofotometer umeri s slepim vzorcem (0,500 M raztopina HNO_3) pri 460 nm ter izmeri absorbanco vzorca tako, da kiveto z vzorcem postaviš v spektrofotometer na pot optičnega žarka. Zapri pokrov spektrofotometra ter odčitaj izmerjeno absorbanco topljenca, $[(\text{FeSCN}^{2+})]$, pri 460 nm. Izmerjene absorbance za vzorce v epruvetah od 1 do 5, vpišite preglednico 2.1. V primeru, da ste na vajah pripravili več paralelk istega vzorca, izračunajte povprečno vrednost iz izmerjenih absorbanc za dani vzorec.

Izračunaj konstanto ravnotežja K_c za vzorce od 1 do 5. Pri tem si pomagaj z umeritveno krivuljo prikazano na sliki 2.5.

Preglednica 2.1: Priprava reakcijskih mešanic za določanje konstante ravnotežja

Epruveta	1	2	3	4	5
$V_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3}$ (2,00 mM*) (mL)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
V_{HSCN} (2,00 mM*) (mL)	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
V_{HNO_3} (0,500 M) (mL)	4,00	3,00	2,00	1,00	0,00
Izmerjena absorbanca [(FeSCN) ²⁺]					
$\bar{A}$					

*enota mM je krajši zapis za enoto mmol/L



Slika 2.5: Umeritvena krivulja za spektrofotometrično določanje ravnotežne koncentracije $[(\text{FeSCN})^{2+}]$

Enačba kemijske reakcije:

Izraz za konstanto ravnotežja:

Izračuni za konstanto ravnotežja v vzorcih od 1 do 5:

- ravnotežna koncentracija produkta:

$$[(\text{FeSCN}^{2+})] =$$

- začetne množine reaktantov:

$$n_{\text{Fe}^{3+},0} =$$

$$n_{\text{HSCN},0} =$$

- ravnotežne množine reaktantov in produktov:

$$n_{\text{FeSCN}^{2+}} =$$

$$n_{\text{Fe}^{3+}} =$$

$$n_{\text{HSCN}} =$$

- ravnotežne koncentracije reaktantov:

$$[\text{Fe}^{3+}] =$$

$$[\text{HSCN}] =$$

- konstanta ravnotežja, K_c :

$$K_c =$$

Rezultati

Rezultate za vzorce od 1 do 5 zapiši v preglednico 2.2.

Preglednica 2.2: Konstante ravnotežja za vzorce od 1 do 5

Vzorec	1	2	3	4	5
K_c					

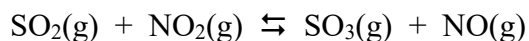
Komentar rezultatov:

2.3 NALOGE

1. V posodi s prostornino 2,00 L dodate 3,00 mol vodika in 1,58 mol dušika. Izračunajte ravnotežne koncentracije snovi in konstanto ravnotežja K_c za reakcijo $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, če je v ravnotežju nastalo 0,488 mol amonijaka. Reakcija je potekla pri 500 °C.

Rezultat: $[\text{H}_2] = 1,13 \text{ mol/L}$; $[\text{N}_2] = 0,668 \text{ mol/L}$; $[\text{NH}_3] = 0,244 \text{ mol/L}$; $K_c = 0,0618$

2. V ravnotežni reakciji žveplovega(IV) oksida z dušikovim(IV) oksidom nastaneta žveplov(VI) oksid in dušikov(II) oksid. Izračunajte ravnotežne koncentracije vseh snovi in konstanto ravnotežja K_c , če je bilo pri določenih pogojih v 1,00 litrski posodi pred reakcijo 12,0 g žveplovega(IV) oksida in 9,65 g dušikovega(IV) oksida. V ravnotežju je nastalo 14,0 g žveplovega(VI) oksida.



Rezultat: $[\text{SO}_2] = 0,0121 \text{ mol/L}$; $[\text{NO}_2] = 0,0349 \text{ mol/L}$; $[\text{SO}_3] = [\text{NO}] = 0,175 \text{ mol/L}$; $K_c = 72,5$

3. V posodi je zmes 1/5 vol.% kisika in 4/5 vol.% dušika. Pri temperaturi 3000 K reagirajo 3% dušika s kisikom, pri čemer nastane NO. Izračunaj konstanto ravnotežja, K_c .

Rezultat: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$; $K_c = 1,7 \cdot 10^{-2}$

4. Estri so organske spojine, ki nastanejo v reakciji med kislino in alkoholom. Izračunaj, ravnotežno množino estra, etil etanoata, ki nastane v kemijski reakciji s 3 moli etanola ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) in 1 molom etanojske kisline (CH_3COOH). Konstanta ravnotežja, K_c , je 4.

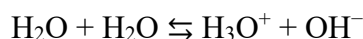
Rezultat: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $n_{\text{rav.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_3) = 0,9 \text{ mol}$

3 KISLINE IN BAZE

3.1 OSNOVE

S kislinami in bazami se srečujemo vsak dan, tako doma (npr. sadje, čistila, avtomobilski akumulator) kot v različnih bioloških sistemih (celični procesi so močno odvisni od kislosti/bazičnosti okolja - pH je ključen za pravilno delovanje encimov, strukturo proteinov), v farmacevtski industriji (proizvodnja zdravil praviloma poteka v zelo kontroliranimi pogojih, tudi kar se tiče kislosti/bazičnosti), v industriji gnojil, barvil in pesticidov (kisline in baze se uporabljajo kot katalizatorji in reagenti v proizvodnji).

O kislinah in bazah večinoma govorimo v povezavi z njihovimi vodnimi raztopinami. Voda je najpogostejše topilo, ki poleg molekul H_2O vsebuje tudi nekaj oksonijevih (H_3O^+) in hidroksidnih (OH^-) ionov. Ioni nastanejo pri protolitski reakciji (izmenjava vodikovega iona H^+ – protona) med molekulami vode, zato to reakcijo imenujemo avtoprotoliza vode.



Koncentracija oksonijevih in hidroksidnih ionov pa je nizka, saj je v čisti vodi pri 25 °C njihova koncentracija le 1×10^{-7} mol/L. Produkt koncentracij oksonijevih in hidroksidnih ionov v vodi imenujemo ionski produkt vode (K_w). Pri 25 °C ima vrednost:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ravnotežna množinska koncentracija oksonijevih ionov (v mol/L)

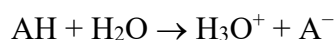
$[\text{OH}^-]$ ravnotežna množinska koncentracija hidroksidnih ionov (v mol/L)

Ionski produkt vode je pomemben, saj je njegova vrednost konstantna v večini razredčenih vodnih raztopin, ki jih obravnavamo v tem poglavju. V čisti vodi je koncentracija H_3O^+ enaka koncentraciji OH^- ionov in znaša $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

Vodne raztopine kislin imajo višje koncentracije H_3O^+ ionov in nižje koncentracije OH^- ionov, saj velja ionski produkt vode. Vsaka raztopina, ki ima koncentracijo H_3O^+ ionov višjo od $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L, je kislina. Raztopina, ki ima koncentracijo OH^- ionov višjo od $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L, je bazična. V čisti vodi je koncentracija obeh ionov enaka $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L, zato je ta raztopina nevtralna, kar pomeni, da ni niti kislina niti bazična.

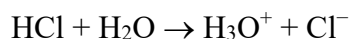
Po Bronsted-Lowryjevi definiciji iz leta 1923 je kislina (splošen zapis: HA) snov, ki lahko donira proton (vodikov ion, H^+), medtem ko je baza snov, ki sprejme proton. Ključni poudarek te teorije je na prenosu protonov med molekulami, ne pa na tvorbi ionskih raztopin, kot to velja pri starejši Arrheniusovi teoriji. Tako je definicija kislin in baz v okviru Bronsted-Lowryjeve teorije bolj splošna in vključuje širši spekter reakcij.

Splošna reakcija za kisline:



AH po Bronsted-Lowryjevi definiciji reagira kot kislina (odda proton), voda pa kot baza (sprejme proton). Kot produkt nastane oksonijev ion (H_3O^+), ki ga včasih poimenujemo tudi H^+ ion ali proton.

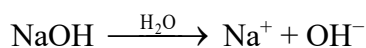
Tipičen primer reakcije kisline z vodo je naslednji:



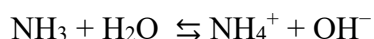
Kisline, ki lahko oddajo samo en proton, imenujemo monoprotične ali enoprotonske kisline (npr. HCl). Nekatere kisline lahko oddajo več kot 1 proton. Take kisline imenujemo diprotične ali diprotonske (npr. H_2SO_4), triprotične ali triprotonske (npr. H_3PO_4)...

Večina kislin pa vsebuje več vodikovih atomov, kot jih lahko v obliki protona (H^+) oddajo. Ocetna kislina (CH_3COOH) ima npr. 4 vodikove atome, a bo v vodni raztopini oddala samo tisti proton, ki je vezan na kisikov atom in je najšibkeje vezan v molekuli. Podobno velja za vse organske kisline.

Pri bazah pa imamo dve različni obliki reakcij. Kovinski hidroksidi (npr. KOH, NaOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) so ionske spojine. Pri raztapljanju v vodi se iz kristalne mreže sprostijo hidroksidni ioni:



Pri nekaterih bazah pa nastajajo hidroksidni ioni (OH^-) v reakciji z vodo, npr. pri amonijaku:



Hidroksidni ioni (OH^-) nastanejo tako, da amonijak odvzame proton (H^+) vodi. Na podoben način reagirajo amini, ki jih pogosto srečamo v organski kemiji in biokemiji.

3.1.1 Močne/šibke kisline in baze

Kisline in baze so različno močne. Močne kisline in močne baze (preglednica 3.1) skoraj popolnoma reagirajo z vodo, šibke pa ne.

Preglednica 3.1: Nekatere pogostejše močne kisline in močne baze

kisline		baze	
formula	ime	formula	ime
HCl	klorovodikova kislina	NaOH	natrijev hidroksid
HI	jodovodikova kislina	KOH	kalijev hidroksid
HBr	bromovodikova kislina	LiOH	litijev hidroksid
HClO ₄	klorova(VII) kislina perklorova kislina	Ba(OH) ₂	barijev hidroksid
H ₂ SO ₄	žveplova(VI) kislina		
HNO ₃	dušikova(V) kislina		

Vse močne kisline reagirajo podobno kot HCl, saj v vodi skoraj popolnoma disociirajo oz. ionizirajo (razpadejo na ione). Vse ostale kisline so šibke in tvorijo v vodni raztopini pri isti koncentraciji mnogo manj oksonijevih ionov (H₃O⁺). V tem primeru govorimo o ravnotežni reakciji (puščici sta obrnjeni v obe smeri). To pomeni, da reakcija ni potekla do konca, torej reaktanti niso povsem zreagirali, ampak so v končni (ravnotežni) raztopini prisotni tako reaktanti kot produkti. Primer take spojine je že prej omenjena očetna kislina:



Očetna kislina po Bronsted-Lowryjevi definiciji v tej reakciji reagira kot kislina (odda proton), voda pa kot baza (sprejme proton). Če ravnotežno reakcijo pogledamo z druge strani, vidimo, da acetatni ion (CH₃COO⁻) reagira kot baza (sprejme proton od H₃O⁺), zato ga imenujemo tudi konjugirana baza očetne kisline. Istočasno oksonijev ion (H₃O⁺) reagira kot kislina (odda proton acetatnemu ionu) in ga zato imenujemo konjugirana kislina vode.

Pri očetni kislini je ravnotežje močno pomaknjeno v levo, saj le majhen delež očetne kisline reagira z vodo. Mnogo kislin pa je še precej šibkejših kot očetna kislina.

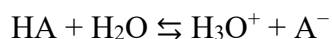
Podobno velja za baze. Nekatere močne baze so navedene v preglednici 1. Amonijak je tipičen primer šibke baze. Tudi tukaj je ravnotežje močno pomaknjeno v levo. Raztopina amonijaka tako vsebuje predvsem amonijak in vodo ter le manjši delež NH₄⁺ (konjugirana kislina amonijaka) in OH⁻ (konjugirana baza vode) ionov.



Zelo pomembno je razumeti, da moč kisline ali baze ni odvisna od njene koncentracije. HCl je močna kislina, ne glede na to, ali imamo pripravljeno visoko ali nizko koncentracijo le-te. Ocetna kislina pa je po drugi strani vedno šibka kislina, ne glede na svojo koncentracijo. V močno razredčeni raztopini HCl je tako lahko manjša koncentracija oksonijevih ionov (raztopina je manj kislja) kot v raztopini očetne kisline z visoko koncentracijo (raztopina je bolj kislja).

Konstante šibkih kislin

Da opišemo, kako močna je posamezna kislina, si pomagamo z izračunom njene konstante. Vsako kislino lahko zapišemo tudi kot HA. H^+ je proton, ki ga kislina odda vodi, A^- pa preostanek. Na ta način lahko zapišemo splošno enačbo reakcije šibke kisline z vodo. A^- predstavlja kislinski anion, v primeru očetne kisline je to acetatni ion (CH_3COO^-).



Za take reakcije lahko poenostavljeno zapišemo konstanto kemijskega ravnotežja (K_c), ki smo jo spoznali že v prejšnjem poglavju.

$$K_c = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[H_2O] \cdot [HA]} \quad (3.1)$$

Imenovalec količnika vsebuje koncentracijo vode. Voda je topilo, kar pomeni, da se njena koncentracija med reakcijo praktično ne spremeni, saj je njena koncentracija bistveno višja (približno 56 mol/L) kot koncentracije kisline in obeh ionov. Zato lahko predpostavimo, da je $[H_2O]$ konstantna in enačbo preuredimo ter dobimo novo konstanto, K_a , ki jo imenujemo konstanta disociacije kisline:

$$K_a = K_c \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (3.2)$$

Konstanta disociacije očetne kisline je:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Vrednosti konstant disociacije so za različne kisline različne: močnejše kisline imajo večjo, šibkejše pa manjšo. Izmed kislin v preglednici 2 je najšibkejša kislina fenol, najmočnejša pa fosforjeva(V) kislina. Za močne kisline (HCl, HNO_3 , H_2SO_4) konstant ne podajamo, saj so le-te zelo velike. Pogost je tudi zapis logaritmirane oblike konstante disociacije kisline, ki jo označujemo pK_a in jo izračunamo takole:

$$pK_a = -\log K_a \quad (3.3)$$

Poleg konstante disociacije včasih za posamezne raztopine kislin izračunavamo tudi stopnjo disociacije (ionizacije) kisline (α). Ta nam pove, kolikšen odstotek kisline je reagiral z vodo in ga izračunamo takole:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_{HA}} \cdot 100 \% \quad (3.4)$$

$[A^-]$ koncentracija disociirane oblike kisline

c_{HA} vsota koncentracij disociirane in nedisociirane oblike kisline

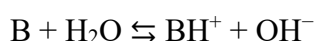
Če zanemarimo prispevek oksonijevih ionov, ki so že prisotni v vodi, je koncentracija disociirane oblike monoprotične kisline $[A^-]$ enaka koncentraciji oksonijevih ionov $[H_3O^+]$, saj iz enačbe disociacije vidimo, da tako H_3O^+ kot A^- nastajajo v enaki količini. Takrat lahko enačbo 3.4 zapišemo tudi takole:

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c_{HA}} \cdot 100 \% \quad (3.5)$$

V števcu imamo tako ravnotežno koncentracijo oksonijevih ionov, v imenovalcu pa celotno koncentracijo kisline. Tako K_a kot α opisujeta, s kako močno kislino imamo opravka. Višja kot je vrednost obeh količin, močnejša je kislina in obratno. Obe količini pa se med seboj pomembno razlikujeta, in sicer je K_a konstanta, ki se za posamezno kislino s koncentracijo ne spreminja. Stopnja disociacije (α) pa je odvisna tako od vrste kisline kot od njene koncentracije, zato se veliko bolj pogosto uporablja K_a .

Konstante šibkih baz

Podobno kot pri kislinah poznamo tudi konstante baz. Zopet lahko zapišemo splošno enačbo reakcije za šibke baze, pri čemer označimo bazo z B, BH^+ pa kation, ki nastane po reakciji z vodo. Pri reakciji amonijaka z vodo bi bil to amonijev ion (NH_4^+).



$$K_b = K_c \cdot [H_2O] = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]} \quad (3.6)$$

Za amonijak je K_b tako:

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Podobno kot pri kislinah je tudi pri bazah konstanta večja, kadar je baza močnejša in obratno (preglednica 3.2). Tudi pri bazah je pogosta uporaba logaritmirane oblike K_b (pK_b):

$$pK_b = -\log K_b \quad (3.7)$$

Preglednica 3.2: Konstante disociacij šibkih kislin in šibkih baz

šibke kisline			šibke baze		
ime	formula	pK_a	ime	formula	pK_b
etanojska ali ocetna kislina	CH_3COOH	4,74	amonijak	NH_3	4,74
metanojska ali mravljična kislina	HCOOH	3,74	metilamin	CH_3NH_2	3,35
fosforjeva(V) kislina	H_3PO_4	2,15	piridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	8,74
	H_2PO_4^-	7,20			
	HPO_4^{2-}	12,3			
fluorovodikova kislina	HF	3,18	anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	9,37
ogljikova kislina	H_2CO_3	6,37			
	HCO_3^-	10,3			
fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9,80			

Tudi pri bazah lahko izračunamo α (odstotek baze, ki reagira z vodo):

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{c_B} \cdot 100 \% \quad (3.8)$$

Tudi pri bazah velja podobno kot pri kislinah, višja kot je stopnja ionizacije, močnejša je baza in obratno. Stopnja ionizacije je odvisna tako od vrste baze kot od njene koncentracije v vodni raztopini, medtem ko je K_b odvisna od vrste baze in ni odvisna od koncentracije posamezne baze.

3.1.2 Vrednost pH in pOH

Koncentracija oksonijevih in hidroksidnih ionov v vodnih raztopinah je pomembna in se uporablja zelo pogosto ne samo pri kemiji, ampak tudi na drugih področjih in vsakdanjem življenju. Zelo nepraktično bi bilo koncentracije teh ionov v vodni raztopini podajati v obliki $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L ali $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, zato sta bili vpeljani novi količini, in sicer pH in pOH. Na ta način koncentracije oksonijevih in hidroksidnih ionov izražamo na bolj enostaven način. Matematični definiciji pH in pOH sta:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Zaradi konstantnega ionskega produkta vode velja:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Kadar je koncentracija oksonijevih ionov izražena v obliki $1 \cdot 10^{-X}$ mol/L, je pH raztopine enostavno enak vrednosti X .

Vrednost pH se torej uporablja za prikaz kislosti oziroma bazičnosti raztopin. Čim nižji je pH raztopine, tem bolj kislja je raztopina. Čim višji je pH, tem bolj bazična je raztopina. Čista voda ima pH 7, kisle raztopine imajo pH nižji od 7, bazične raztopine pa večjega od 7. Večina raztopin ima pH v območju med 0 in 14, poznamo pa tudi take, kjer je pH nižji od 0 (npr. koncentrirana raztopina HCl ima negativen pH) in take, ki imajo pH višji od 14.

3.1.3 Pufri

Pufri so raztopine, ki se jim ob dodatku majhnih količin kislin in baz pH le malo spremeni. Imajo zelo pomembno vlogo pri ohranjanju pH vrednosti pri različnih kemijskih reakcijah, pa tudi pri večini bioloških procesov, saj je stabilnost bioloških makromolekul (proteini, DNA, polisaharidi) močno odvisna od pH okolja, v katerem se nahajajo.

Pufri so sestavljeni iz mešanice šibke kisline in njene konjugirane baze (npr. CH_3COOH in CH_3COO^-) ali iz mešanice šibke baze in njene konjugirane kisline (npr. NH_3 in NH_4^+). Oba para sta preko ravnotežne reakcije povezana s prenosom enega protona. Če pufri dodamo kislino, proton reagira s konjugirano bazo, kar zmanjša učinek dodane kisline (pri reakciji nastane H_2O). Če pa pufri dodamo bazo, proton reagira s šibko kislino, kar zmanjša učinek dodane baze, saj pri reakciji ravno tako nastane H_2O . To ohranja relativno konstantno vrednost pH raztopine.



Kapaciteta pufra je definirana kot sposobnost pufra, da ohrani stabilno vrednost pH ob dodatku kisline ali baze. Odvisna je od koncentracije pufra ter od razmerja med koncentracijo šibke kisline in koncentracijo njene konjugirane baze.

Tudi za pufre velja naslednja zveza:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (3.9)$$

in njena logaritmirana oblika:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (3.9)$$

Kadar je $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, takrat je $\text{pH} = \text{p}K_a$

Pufri imajo največjo kapaciteto, kadar sta koncentraciji šibke kisline in njene konjugirane baze (ali šibke baze in njene konjugirane kisline) enaki. pH takega pufra je enak pK_a vrednosti šibke kisline (pri bazah je pOH enak pK_b šibke baze). Če je $pH < pK_a$ (koncentracija šibke kisline je večja od koncentracije njene konjugirane baze), potem bo pufer bolje deloval za baze (dodamo lahko več baze kot kisline, da se pH ne bo bistveno spremenil), če pa je $pH > pK_a$ (koncentracija šibke kisline je manjša od koncentracije njene konjugirane baze), potem bo pufer bolje deloval za kisline (dodamo lahko več kisline kot baze, da se pH ne bo bistveno spremenil).

3.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Na vaji boste spoznali nekatere predstavnike kislin in baz ter njihove lastnosti. Pripravili boste raztopine različnih koncentracij močne kisline (HCl), šibke kisline (CH₃COOH) in šibke baze (NH₃) ter izmerili njihove vrednosti pH s pH metrom. Izračunali boste tudi stopnje disociacije (α) v vseh raztopinah in ugotovili, od česa so le-te odvisne. Za raztopine šibke kisline boste izračunali še konstanto disociacije šibke kisline (K_a), za raztopine šibke baze pa konstanto disociacije šibke baze (K_b).

3.2.1 Materiali in oprema

Materiali:

- 0,100 M raztopine HCl, CH₃COOH, NH₃
- Pufri (1,68; 4,01; 7,00; 10,00)
- 0,1 M raztopina NaOH
- Indikator fenolftalein
- Destilirana voda

Oprema:

- 100 mL bučke
- 10 mL steklene pipete
- 50 mL steklena pipeta
- 50 mL čaše
- kapalke
- pH meter

3.2.2 Postopek in rezultati

S pH metrom (slika 3.1), ki vsebuje kombinirano stekleno elektrodo in potenciometer (meri napetost galvanskega člena), izmerimo vrednost pH najbolj natančno (v nekaterih primerih tudi na 0,01 enote natančno). Naprava meri električno napetost (napetost galvanskega člena), ki je odvisna od koncentracije oksonijevih ionov. pH meter je treba pred meritvami umerjati s standardnimi raztopinami pufrov, za katere poznamo točno vrednost pH. Za umerjanje

inštrumenta uporabimo vsaj 2 pufra različnih pH vrednosti, ki pa morata biti na območju meritev. Torej za merjenje pH kislin pH meter pred meritvijo umerimo s pufroma v kislem območju.



Slika 3.1: pH – meter

Določanje pH raztopinam kislin in baz

Pripravljene imate 0,100 M raztopine klorovodikove kisline (HCl), očetne kisline (CH_3COOH) in amonijaka (NH_3). Iz 0,100 M raztopin pripravite po 100 mL raztopin s koncentracijo 0,0100 M, iz njih pa po 100 mL raztopin s koncentracijo 0,00100 M. Vse raztopine prelijte v 50 mL čaše in jim s pH metrom izmerite pH.

pH meter pred meritvijo umerite z dvema pufroma, ki imata pH blizu pričakovane vrednosti posamezne raztopine. Pri tem elektrodo potopite v izbrani pufer in sledite navodilom za umerjanje (kalibracijo) inštrumenta. Pripravljenim raztopinam odčitajte pH, ko se vrednost na zaslonu umiri. Po vsakem merjenju elektrodo očistite z destilirano vodo. V preglednico 3.3 zapišite pH pufrov, ki smo jih uporabili za umerjanje inštrumenta, vrednosti pH posameznih raztopin ter izračunane stopnje disociacije/ionizacije (α) in konstante disociacije/ionizacije (K_a ali K_b) le-teh!

Pripravljanje pufra in ugotavljanje njegovih lastnosti

Za pripravo pufra v erlenmajerico odpipetirajte 50 mL 0,10 M raztopine očetne kisline, 2-3 kapljice fenolftaleina in ob stalnem mešanju s kapalko dodajajte 1,0 M raztopino NaOH do popolne nevtralizacije (raztopina se obarva rahlo rožnato). Nevtralizirani raztopini dodajte 50 mL 0,10 M raztopine očetne kisline in dobro premešajte. Pripravljeni pufer enakomerno razdelite v tri čaše, v eno dodajte 5 kapljic 0,10 M raztopine HCl, v drugo pa 5 kapljic 0,10 M NaOH. Vsem trem raztopinam pomerite pH. Enako storite tudi s čisto destilirano vodo, vodo, ki ste ji dodali 5 kapljic 0,10 M raztopine HCl, in vodo, ki ste ji dodali 5 kapljic 0,10 M NaOH. Rezultate meritev zapišite v preglednici 3.5 in 3.6.

Izračunajte in zapišite, kako boste pripravili raztopine z ustreznimi koncentracijami! Katere pripomočke boste pri tem potrebovali?

Izračuni:

Pripomočki: _____

Preglednica 3.3: Merjenje pH kislinskih in bazičnih raztopin

		0,10 mol/L	0,010 mol/L	0,0010 mol/L
HCl	pH			
	α			

CH₃COOH	pH			
	α			
	K_a			

NH₃	pH			
	α			
	K_b			

Izračuni:

V preglednico 3.4 pri vsaki izmed kislin/baz napišite enačbo reakcije z vodo in označite, ali gre za močno kislino (MK), šibko kislino (ŠK), močno bazo (MB) ali šibko bazo (ŠB).

Preglednica 3.4: Kemijske reakcije kislin in baz z vodo

	kemijska reakcija	MK/ŠK MB/ŠB
klorovodikova kislina		
ocetna kislina		
natrijev hidroksid		
amonijak		

Ugotovitve:

Preglednica 3.5: Lastnosti pufrske mešanice

pH pufrske mešanice		pH vode	
pH pufrske mešanice + NaOH		pH vode + NaOH	
pH pufrske mešanice + HCl		pH vode + HCl	

Preglednica 3.6: Priprava pufrske mešanice

pH pufrske mešanice	
$[H_3O^+]$ v pufrski mešanici [mol/L]	
Razmerje $\frac{[A^-]}{[HA]}$ v pufrski mešanici	

Ugotovitve:

3.4 NALOGE

1. Koncentracija oksonijevih ionov v raztopini nekega mila je $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Kolikšen je pH raztopine mila?

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1 \cdot 10^{-3}) = 3$$

2. Vrednost pH limoninega soka je 2,3. Kolikšna je koncentracija oksonijevih ionov?

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-2,3} \text{ mol/L} = 0,0050 \text{ mol/L}$$

3. Koncentracija hidroksidnih ionov je $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Kolikšen je pH?

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1 \cdot 10^{-5}) = 5$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5 = 9$$

4. Kolikšen je pH, če je koncentracija oksonijevih ionov $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L?

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2,3 \cdot 10^{-4}) = 3,6$$

5. Kolikšen je pH, če je koncentracija hidroksidnih ionov $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol/L?

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,3 \cdot 10^{-6}) = 5,9$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,9 = 8,1$$

6. Kolikšna je vrednost pH 0,037 M raztopine HCl, če predpostavimo popolno disociacijo?

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c (\text{HCl}) = 1 \cdot 0,037 \text{ mol/L} = 0,037 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log (0,037) = 1,4$$

7. Kolikšen je pH 0,0015 M raztopine NaOH, če je stopnja ionizacije 100 %?

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad [\text{OH}^-] = c (\text{NaOH}) = 0,0015 \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log (0,0015) = 2,8$$

$$\text{pH} = 14,0 - \text{pOH} = 14,0 - 2,8 = 11,2$$

8. Kolikšen je pH 0,021 M raztopine očetne kisline, če je $\alpha = 2,3 \%$?

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c(\text{HCl}) = 0,023 \cdot 0,21 \text{ mol/L} = 0,000483 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log (0,000483) = 3,3$$

9. Kolikšna je stopnja disociacije očetne kisline in konstanta disociacije šibke kisline, če smo v 0,100 M raztopini izmerili pH 2,89?

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,89} = 1,288 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Stopnja disociacije:

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot 100 \%$$

$$\alpha = \frac{1,288 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{0,100 \text{ mol/L}} \cdot 100 \% = 1,29 \%$$

Konstanta disociacije:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_a = \frac{(1,288 \cdot 10^{-3})^2}{0,100 - 1,288 \cdot 10^{-3}} = 1,68 \cdot 10^{-5}$$

10. Kolikšna sta stopnja in konstanta disociacije amonijaka, če smo v 0,080 M raztopini izmerili pH 11,0?

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = 14 - 11,0 = 3,0$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{c_{\text{NH}_3}} \cdot 100 \%$$

$$\alpha = \frac{1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{0,080 \text{ mol/L}} \cdot 100 \% = 1,0 \%$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]}$$

$$K_b = \frac{(1,0 \cdot 10^{-3})^2}{0,080 - 1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$$

11. Kolikšen bo pH pufrske raztopine, ki ste jo pripravili tako da ste zmešali 25 mL 0,15 M očetne kisline ($pK_a = 4,74$) in 30 mL 0,10 M natrijevega acetata? Napišite reakcijo, ki bo v taki raztopini potekla ob dodatku nekaj kapljic HCl in reakcijo, ki bo potekla ob dodatku nekaj kapljic NaOH! Ali bo pufer bolje deloval za kisline ali za baze?

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = pK_a + \log \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$\text{pH} = 4,74 + \frac{0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 25 \text{ mL}}{0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 30 \text{ mL}} = 4,74 + (-0,26) = 4,48$$

Bolje bo deloval za baze, ker je $\text{pH} < pK_a$.

12. Kako bi iz 100 mL 0,100 M raztopine očetne kisline ($pK_a = 4,74$) pripravili pufer s pH 4,95? Na voljo imate trden kalijev acetat. Ali bo pufer bolje deloval za kisline ali za baze?

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$4,95 - 4,74 = \log \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$\frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 10^{-0,21} = 1,622$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 1,622 \cdot 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,01622 \text{ mol}$$

$$m_{\text{KCH}_3\text{COO}} = 0,01622 \text{ mol} \cdot 98,142 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,59 \text{ g}$$

Bolje bo deloval za kisline, ker je $\text{pH} > pK_a$.

13. Izračunajte pH pufra, ki smo ga pripravili iz 200 mL raztopine amonijaka ($c = 0,100 \text{ mol/L}$; $pK_b = 4,74$) in 150 mL raztopine amonijevega klorida ($0,150 \text{ mol/L}$). Ali bo pufer bolje deloval za kisline ali za baze?

$$pOH = pK_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = pK_b + \log \frac{n_{NH_4^+}}{n_{NH_3}}$$

(NH_4^+ in NH_3 se nahajata v enaki prostornini)

$$pOH = 4,74 + \frac{0,150 \frac{\text{mol}}{\text{L}} 150 \text{ mL}}{0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} 200 \text{ mL}} = 4,74 + 0,05 = 4,79$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,79 = 9,21$$

Bolje bo deloval za baze, ker je $pOH > pK_b$.

4 KISLINSKO-BAZNA TITRACIJA

4.1 OSNOVE

Kislinsko-bazne titracije so pomembna analitska metoda, ki se uporablja za določanje koncentracije kislin ali baz v raztopini. Temeljijo na postopnem dodajanju raztopine s poznano koncentracijo (titranta) v vzorec znane količine in neznane koncentracije (analit), dokler ne dosežemo ekvivalentne točke. Ekvivalentna točka označuje trenutek, ko sta množini kisline in baze enaki:

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-} \quad (4.1)$$

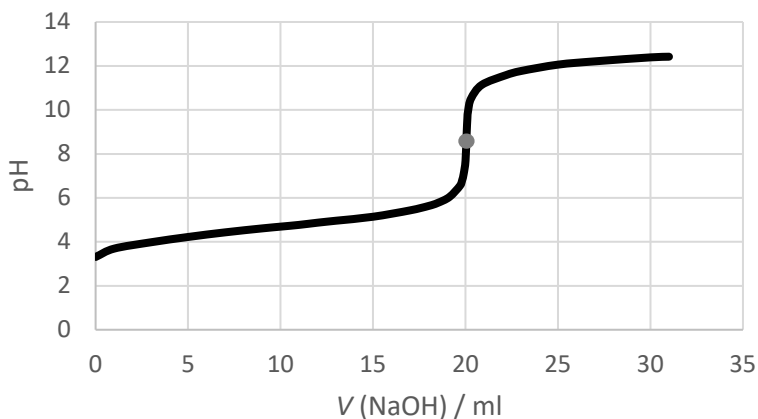
$$z_k \cdot c_k \cdot V_k = z_b \cdot c_b \cdot V_b \quad (4.2)$$

V enačbi 4.2 predstavlja z_k število molov protonov, ki jih odda en mol kisline, z_b pa predstavlja število molov protonov, ki jih veže en mol baze. Simbola c in V označujeta koncentracijo in volumen kisline/baze.

Ekvivalentno točko lahko določimo s pomočjo indikatorjev ali z merjenja pH v odvisnosti od volumna dodanega titranta. Kislinsko-bazni indikatorji so šibke kisline ali baze, ki so v protonirani (kislina ali konjugirana kislina) obliki drugačne barve kot v deprotonirani (baza ali konjugirana baza). Indikatorji vsebujejo aromatske obročje z delokaliziranimi elektroni. Ta delokalizacija omogoča absorpcijo svetlobe v specifičnem delu elektromagnetnega spektra, kar določa barvo spojine. Sprememba barve indikatorja je posledica spremembe strukture in razporeditve elektronov v molekuli.

Rdeča vina vsebujejo aromatske spojine antocianine, ki v ekvivalentni točki spremenijo barvo iz rdeče v zeleno. Zaradi svoje sposobnosti spreminjanja barve glede na pH-vrednost okolja, delujejo kot naravni indikatorji.

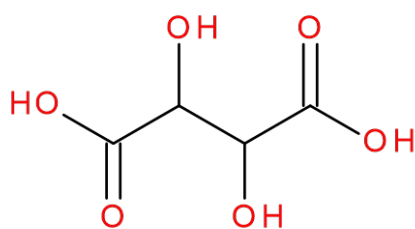
S pomočjo titracijske krivulje določimo ekvivalentno točko tako, da spremljamo spremembo merjene lastnosti (najpogosteje pH) med dodajanjem titranta v analit. Na grafu titracijske krivulje (slika 4.1) določimo ekvivalentna točka tako, da poiščemo najstrmejši del krivulje, kar pomeni, da se merjena lastnost raztopine hitro in izrazito spremeni.



Slika 4.1: Potek titracijske krivulje raztopine šibke kisline, ki ji dodajamo močno bazo NaOH. Na sliki je s sivim krogom označen približni položaj ekvivalentne točke.

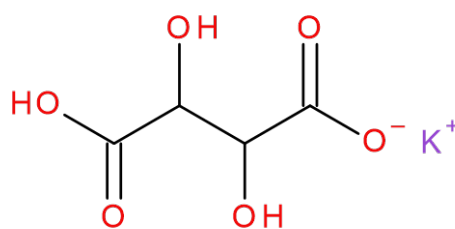
4.1.1 Vinska kislina

Vinska kislina je bela, kristalinična, dvoprotonska organska kislina. V naravi se nahaja v mnogih rastlinah, zlasti v grozdju, bananah in tamarindah. Kot že izhaja iz imena, igra vinska kislina pomembno vlogo pri proizvodnji vina. Vpliva na kemijsko stabilnost, barvo in okus vina. V grozdju je približno polovica vinske kisline prisotne v obliki proste kisline, polovica pa v obliki kalijevega hidrogentartrata.



Vinska kislina

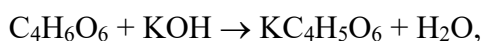
(2,3-dihidroksibutandiojska kislina)



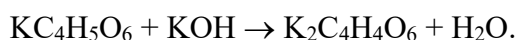
kalijev hidrogentartrat

Slika 4.1: Skeletni formuli vinske kisline in kalijevega hidrogentartrata.

Vinska kislina je dvoprotična kislina, torej lahko odda dva protona. Če jo titriramo s kalijevim hidroksidom, dobimo najprej kalijev hidrogentartrat:



če pa s titracijo nadaljujemo, dobimo dikalijev tartrat:



Vinski kamen je enotno poimenovanje za mešanico soli vinske kisline, ostankov dodatkov za bistrenje in fenolnih spojin (rdeče vino), ki se izloča med alkoholno fermentacijo mošta. Med nastajanjem vina se soli vinske kisline izločijo v obliki kristalov, saj z naraščanjem koncentracije alkohola topnost tartratov pada. Kristali, ki nastajajo, se združujejo v večje skupke, in se nabirajo na stenah soda. Največji delež vinskega kamna predstavlja kalijev hidrogentartrat. Iz vinskega kamna lahko kalijev hidrogentartrat pridobimo s pomočjo prekrystalizacije. Prekrystalizacija je postopek čiščenja snovi v trdnem agregatnem stanju. Snov najprej raztopimo v vročem topilu oz. mešanici topil, raztopino filtriramo in nato s postopnim ohlajevanjem snov ponovno kristaliziramo. V živilski industriji se kalijev hidrogentartrat skupaj s sodo bikarbono uporablja kot sredstvo za vzhajanje testa.

4.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Namen vaje je določiti ekvivalentno točko titracije raztopine »navadnega« in prekristaliziranega vinskega kamna, ter izračunati masni delež kalijevega hidrogentartrata v vinskem kamnu. Dobljene rezultate boste primerjali z rezultati titracije na avtomatskem titratorju.

4.2.1 Materiali in oprema

Pri vaji boste potrebovali naslednje reagente:

- vinski kamen ($m=1,2$ g)
- prekristaliziran vinski kamen ($m=1,2$ g)
- standardizirana raztopina HCl ($c=0,1$ mol/L)
- raztopina NaOH ($c=0,1$ mol/L)
- fenolftalein

4.2.2 Postopek in rezultati

Standardizacija 0,1 M NaOH

V erlenmajerico odpipetirajte 25,0 mL standardizirane raztopine HCl s koncentracijo okoli 0,1 mol/L (točno koncentracijo odčitajte z etikete). V raztopino dodate dve kapljici indikatorja fenolftaleina in titirate z raztopino NaOH, ki ima koncentracijo okoli 0,1 mol/L. Titirate do pojava obstojne, rahlo rožnate barve, odčitajte porabo NaOH in izračunate točno koncentracijo baze. To koncentracijo uporabite v vseh nadaljnjih računih.

Titracija neočiščenega vinskega kamna

Zatehtajte 1,20 g vinskega kamna rdečega vina in ga zdrobite v terilnici. Vzorec kvantitativno prenesite v 500 mL bučko ter dodajte toliko destilirane vode, da se nivo ustavi približno 3 cm pod oznako bučke. Bučko za 10 minut postavite v ultrazvočno kopel. Po 10 minutah vzemite bučko iz ultrazvočne kopeli, z destilirano vodo dopolnite vsebino do oznake in jo premešajte. V erlenmajerico odpipetirajte 50,0 mL pripravljene raztopine in jo titrirajte z 0,1 M NaOH. Ob spremembi barve odčitajte volumen porabljenega NaOH.

Titracija očiščenega vinskega kamna

Zatehtajte 1,20 g prekristaliziranega vinskega kamna rdečega vina in ga zdrobite v terilnici. Vzorec kvantitativno prenesite v 500 mL bučko ter dodajte toliko destilirane vode, da se nivo ustavi približno 3 cm pod oznako bučke. Bučko za 10 minut postavite v ultrazvočno kopel.

V erlenmajerico odpipetirajte 50,0 mL pripravljene raztopine, dodajte dve kapljici fenolftaleina in titrirajte z 0,1 M NaOH. Ob spremembi barve odčitajte volumen porabljenega NaOH.

Titracija s pomočjo avtomatskega titratorja

Iz 500 mL bučke, v kateri je raztopina vinskega kamna, odpipetirajte 50 mL v titracijsko celico, v katero dodate mešalo. Namestite jo na stojalo, v raztopino potopite kombinirano elektrodo in cevko za dovajanje NaOH. Vključite magnetni mešalnik in začnite z avtomatsko titracijo. Tekom titracije se na zaslonu izrisuje celotna titracijska krivulja (pH v odvisnosti od volumna dodane NaOH). S pomočjo grafa določite ekvivalentno točko.

Po enakem postopku izvedite še titracijo raztopine prekristaliziranega vinskega kamna.

Meritve in izračuni

Na osnovi določenih ekvivalentnih točk (ročna in avtomatizirana titracija) izračunajte masni delež kalijevega hidrogentartrata v vzorcu »navadnega« in prekristaliziranega vinskega kamna. Predpostavite, da se ves NaOH porabi samo za deprotonacijo kalijevega hidrogentartrata.

V prvo vrstico preglednice 4.1 vpišite volumen in koncentracijo HCl, ki ste jo uporabili tekom standardizacije raztopine NaOH. Vsaka izmed skupin naj na tablo zapiše odčitek porabljenega NaOH za titracijo raztopine HCl. Na podlagi zapisanih vrednosti izračunajte povprečni volumen in ga vpišite v preglednico 4.1.

S pomočjo enačb 4.1 in 4.2 izračunajte točno koncentracijo NaOH in jo vnesite v preglednico 4.1.

ZAPIS KEMIJSKE REAKCIJE IN RAČUNI

Preglednica 4.1: Določanje točne koncentracije raztopine NaOH s standardizirano raztopino HCl

raztopina	V (mL)	c (mol/L)
HCl		
NaOH		

Zatehti »navadnega« in prekristaliziranega vinskega kamna vpišite v preglednico 4.2. V isto tabelo vnesite tudi porabljene volumne NaOH pri titraciji raztopin »navadnega« in prekristaliziranega vinskega kamna.

S pomočjo enačbe $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6} = n_{\text{OH}^-}$ izračunajte množino kalijevega hidrogentartrata v 50 mL raztopine »navadnega« in prekristaliziranega vinskega kamna. Izračunajte maso kalijevega hidrogentartrata v založni raztopini ($V = 500$ mL) in izračunajte masni delež kalijevega hidrogentartrata v prvotnem vzorcu. Rezultate vpišite v preglednico 4.2.

ZAPIS KEMIJSKE REAKCIJE IN RAČUNI

Preglednica 4.2: Izračun masnega deleža kalijevega hidrogenetartrata v vzorcu

		bireta		titrator	
vzorec	m (g)	V_{NaOH} (mL)	$w_{\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6}$	V_{NaOH} (mL)	$w_{\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6}$
vinski kamen (navaden)					
vinski kamen (prekristaliziran)					

4.3 NALOGE

1. Kis je vodna raztopina očetne kisline. Za nevtralizacijo 5,54 g vzorca kisa smo potrebovali 30,10 ml 0,100 M NaOH. Kakšen je masni odstotek očetne kisline v kisu?

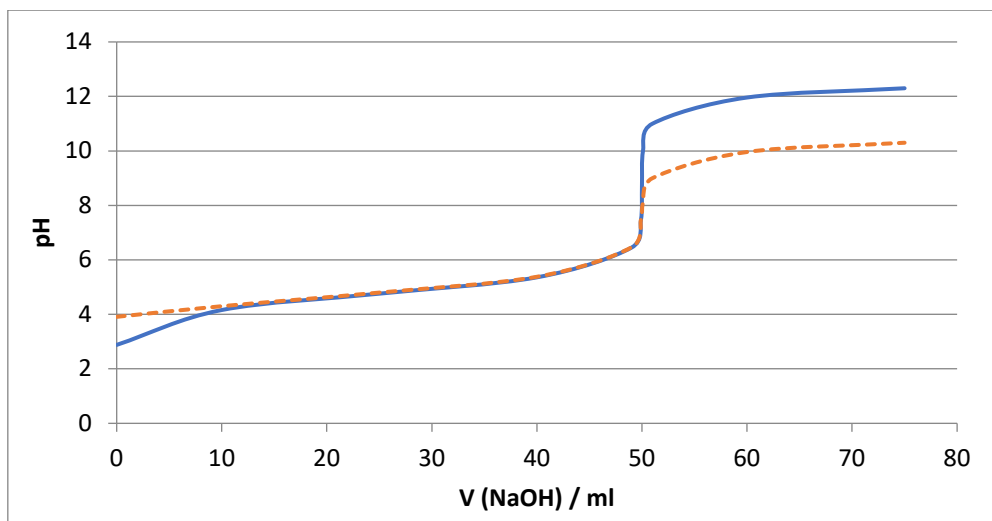
Rešitev: $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,26 \%$

2. Raztopina koncentrirane fosforjeve (V) kisline (H_3PO_4) vsebuje 85 masnih % kisline, njena gostota pa znaša $1,684 \text{ g ml}^{-1}$. Izračunaj volumen 5 M raztopine NaOH, ki ga potrebujemo za titracijo 10 ml kisline.

Rešitev: $V(\text{NaOH}) = 87,6 \text{ ml}$

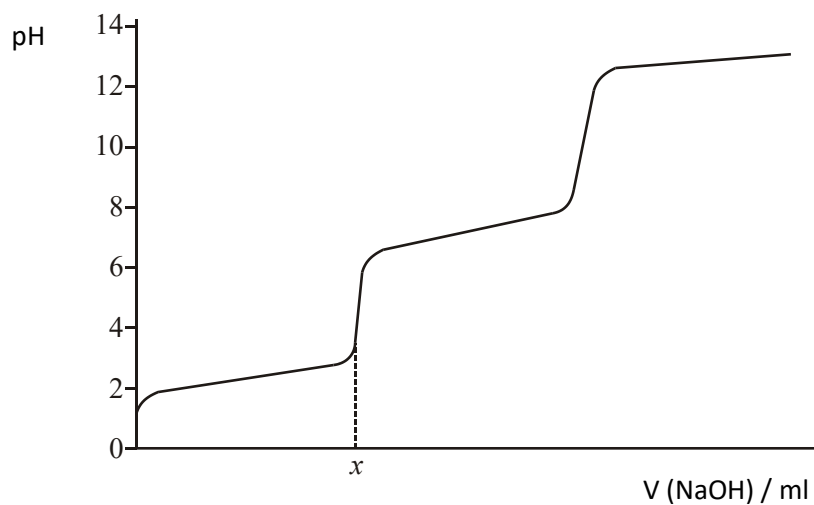
3. V dve erlenmajerici naliješ enak volumen 1 M NH_3 . V prvi erlenmajerici titraš bazo z 1 M HCl, v drugi erlenmajerici pa z 1 M CH_3COOH . Kakšna je razlika med uporabljenima kislinama? Kateri indikator bi uporabil za posamezno titracijo? Ali se bosta volumna dodanih kislin v ekvivalentni točki razlikovala? Na istem grafu skiciraj poteka obeh titracijskih krivulj (pH v odvisnosti od dodanega volumna kisline) in komentiraj razlike.

4. Izvedemo titracijo 0,10 M raztopine očetne kisline z 0,10 M raztopino NaOH in titracijo 0,0010 M raztopine očetne kisline z 0,0010 M raztopino NaOH. Ugotovi, kateri titraciji pripada posamezna krivulja na sliki na naslednji strani. Odločitev utemelji.



Rešitev: Modra krivulja prikazuje titracijo 0,10 M raztopine očetne kisline z 0,10 M raztopino NaOH.

5. Spodaj je prikazana sprememba pH med titracijo šibke diprotonične žveplove(IV) kisline natrijevim hidroksidom.



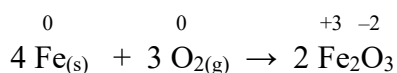
Zapiši in poimenuj sol, ki nastane, ko dodamo x ml NaOH. Zapiši kemijsko enačbo z reakcijo, ki poteka med obema ekvivalentima točkama.

Rešitev: Ob dodatku x ml NaOH imamo v raztopini raztopljeno sol NaHSO_3 .

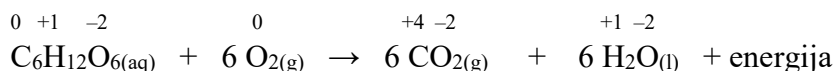
5 REAKCIJE OKSIDACIJE IN REDUKCIJE

5.1 OSNOVE

Oksidacijsko redukcijske reakcije kot so gorenje ali korozija sodijo med pogoste in pomembne reakcije, saj je v atmosferi na Zemlji kisik najbolj reaktiven element. Kadar vidite zarjavel žebelj ali počrnelo srebrno verižico vidite oksidirano kovino. Reakcijo za železo lahko napišemo z enačbo:



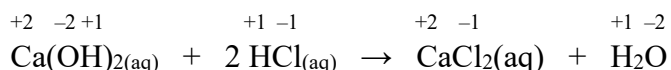
Kadar zaužijemo živilo bogato s škrobom, se škrob v telesu razgradi na glukozo. Z oksidacijo glukoze v celicah telo pridobiva energijo. Pri reakciji nastaneta ogljikov dioksid in voda, kisik za reakcijo dobimo z dihanjem.



Včasih so oksidacijo poimenovali spajanje s kisikom in redukcijo odvzem kisika. Danes povezujemo reakcije oksidacije in redukcije (redoks reakcije) s prenosom elektronov iz enega reaktanta na drug reaktant. Splošna definicija reakcij oksidacije in redukcije je vezana na spremembo oksidacijskih števil atomov elementov med reakcijo.

Reakciji oksidacije in redukcije sta povezani in vedno potekata sočasno; en reaktant odda elektrone, drugi veže elektrone; enemu reaktantu se oksidacijsko število zviša, drugemu zniža. Oksidacija ne more potekati brez spremljajoče redukcije in obratno.

Poleg reakcij oksidacij in redukcij poznamo še reakcije, pri katerih ni prenosa elektronov med reaktanti. Pri teh reakcijah se oksidacijska števila atomov med reakcijo ne spreminjajo. Primer je reakcija nevtralizacije:



5.1.1 Oksidacijska števila

Številke napisane nad atomi v spojinah v enačbah v prejšnjem podpoglavju so oksidacijska števila. Oksidacijska števila so merilo za ugotavljanje oksidacijskega stanja atoma v spojini in za ugotavljanje ali prihaja do prenosa elektronov med potekom reakcije. Izračunamo jih po naslednjih pravilih:

- oksidacijsko število elementa je enako 0 (npr. oksidacijsko število Fe, Cu, O₂, N₂ je enako 0);
- oksidacijsko število enoatomskega iona je enako naboju iona (npr. Ca²⁺ oksidacijsko število je +2 in Cl⁻ oksidacijsko število je -1);

- oksidacijsko število kisika v spojinah je običajno -2 (izjema so peroksidi kot H_2O_2 , kjer je oksidacijsko število kisika -1);
- oksidacijsko število vodika v spojinah je običajno $+1$ (izjema so hidridi, kjer je oksidacijsko število vodika -1 , npr. NaH);
- v spojinah se bolj elektronegativnemu atomu pripiše negativno oksidacijsko število skladno s pričakovanim nabojem iona in bolj elektropozitivnemu pozitivno oksidacijsko število;
- vsota oksidacijskih števil spojine je enaka 0 ;
- vsota oksidacijskih števil sestavljenega iona je enaka naboju iona.

Zgledi:

Koliko je oksidacijsko število P v P_2O_5 ?

Z upoštevanjem pravil, da je vsota oksidacijskih števil spojini 0 in da je oksidacijsko število kisika v spojini -2 , mora veljati: $2 \cdot (\text{oks. št. P}) + 5 \cdot (-2) = 0$. Izračunamo, da je oksidacijsko število fosforja v P_2O_5 enako $+5$.

Koliko je oksidacijsko število Mn v KMnO_4 ?

Z upoštevanjem pravil, da je vsota oksidacijskih števil spojini 0 in da je oksidacijsko število kisika v spojini -2 ter da je naboj kalijevega iona $+1$, mora veljati: $(+1) + (\text{oks. št. Mn}) + 4 \cdot (-2) = 0$. Izračunamo, da je oksidacijsko število Mn v KMnO_4 enako $+7$.

Koliko je oksidacijsko število N v NO_3^- ?

Z upoštevanjem pravil, da je vsota oksidacijskih števil v sestavljenem ionu enaka naboju iona in da je oksidacijsko število kisika v spojini -2 , mora veljati $(\text{oks. št. N}) + 3 \cdot (-2) = -1$. Izračunamo, da je oksidacijsko število dušika v NO_3^- enako $+5$.

Mnogi atomi se v različnih spojinah nahajajo v različnih oksidacijskih stanjih. Tako je lahko oksidacijsko število dušika v spojinah od -3 do $+5$ in ogljika od -4 do $+4$:

-3	$+1$	$+2$	$+3$	$+4$	$+5$
NH_3	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	HNO_3
-4	-2	0	$+2$	$+4$	
CH_4	CH_3OH	HCHO	HCOOH	CO_2	

Za atome vezane v spojinah z visokim oksidacijskim številom rečemo, da so v visokih oksidacijskih stanjih.

5.1.2 Oksidacija in redukcija, oksidanti in reducenti

Pri reakcijah oksidacije in redukcije se oksidacijsko število nekaterim atomom spremeni. Oksidacija je proces, pri katerem se oksidacijsko število atoma v spojini ali iona tekom reakcije poveča. Redukcija je proces, v katerem se oksidacijsko število atoma v spojini ali iona zmanjša.

Oksidanti so tisti reaktanti, ki se jim pri reakciji oksidacijsko število zniža. So akceptorji elektronov, tekom reakcije sprejemajo elektrone od drugih snovi in jih s tem oksidirajo. Oksidanti so praviloma zelo elektronegativni elementi (O_2 , Cl_2) in spojine, ki vsebujejo elemente v visokih oksidacijskih stanjih, (H_2O_2 z oks. št. O -1 , MnO_4^- oks. št. Mn $+7$, CrO_3 ali $Cr_2O_7^{2-}$ z oks. št. Cr $+6$).

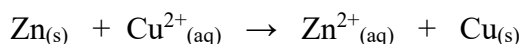
Nasprotno so reducenti tisti reaktanti, ki se jim oksidacijsko število poviša. Reducenti so donorji elektronov, oddajajo elektrone drugim snovem in jih s tem reducirajo. Reducenti so elektropozitivne kovine (Li, Na, Fe, Zn, ...), kovinski hidridi ($NaBH_4$, $LiAlH_4$), in plinasti vodik (H_2) v kombinaciji s katalizatorjem.

Preglednica 5.1: Oksidacija in redukcija, oksidant in reducent

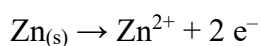
oksidacija	delna reakcija oddajanja elektronov
redukcija	delna reakcija sprejemanje elektronov
reducent	je snov, ki oddaja elektrone njegovo oksidacijsko število se poveča
oksidant	je snov, ki sprejema elektrone njegovo oksidacijsko stanje se zmanjša

Zgledi:

Oksidacija cinka z bakrovimi ioni:



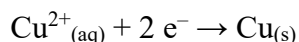
Pri tej reakciji se element cink Zn, ki ima oksidacijsko število 0, spremeni v ion Zn^{2+} . Zn je oddal elektrone, to delno reakcijo imenujemo oksidacija. Zn je reducent, ker se mu je oksidacijsko število tekom reakcije povišalo.



OKSIDACIJA Zn, Zn odda elektrone, Zn je REDUCENT.

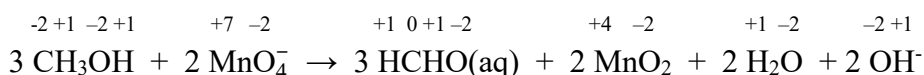
Sočasno bakrovi ioni Cu^{2+} sprejemajo elektrone od cinka, pri tem se bakrovi ioni Cu^{2+} spremenijo v elementarni baker Cu, ki ima oksidacijsko število 0. Cu^{2+} je sprejel elektrone,

to delno reakcijo imenujemo redukcija. Bakrov ion Cu^{2+} je oksidant, ker se mu je oksidacijsko število tekom reakcije znižalo.



REDUKCIJA Cu^{2+} , Cu^{2+} sprejme elektrone, Cu^{2+} je OKSIDANT

Oksidacija metanola (CH_3OH) v metanal (HCHO) s kalijevim manganatom(VII) (KMnO_4) v alkalnem:



V reakciji se manganu oksidacijsko število zniža s +7 na +4 zato je MnO_4^{-} oksidant, medtem ko se oksidacijsko število ogljiku zviša z -2 na 0 in metanol je reducent.

Pri oksidaciji cinka lahko elektrone, ki jih cink oddaja vodimo do bakrovih ionov tudi po električnem vodniku v galvanskem členu. V organski kemiji in biokemiji pa je reakcija oksidacije pogosto povezana z vezavo elektronegativnega atoma (kisika) ali z oddajanjem elektropozitivnega atoma (vodika). Reakcija redukcije pa z vezavo vodika ali z oddajanjem kisika.

Zgled: Metabolizem metanola - oksidacija metanola v metanal in metanojsko kislino



5.1.3 Oksidacijska števila in poimenovanje spojin

Različno oksidacijsko stanje atoma v različnih spojinah zapisujemo tudi v imenu spojine, tako da oksidacijsko število zapišemo v oklepaju z rimsko številko za imenom atoma elementa, ki mu oksidacijsko število pripada. Več si preberite v gradivu Povzetek kemijske nomenklature.

Preglednica 5.2: Poimenovanje spojin

poimenovanje spojine	formula spojine	oksidacijsko število atoma
binarne spojine		
železov(II) oksid	FeO	oksidacijsko število Fe je +2
železov(III) oksid	Fe ₂ O ₃	oksidacijsko število Fe je +3
srebrov(I) bromid,	AgBr	oksidacijsko število Ag je +1
fosforjev(III) klorid	PCl ₃	oksidacijsko število P je +3
kislina		
žveplova(VI) kislina	H ₂ SO ₄	oksidacijsko število S je +6
fosforjeva(III) kislina	H ₃ PO ₃	oksidacijsko število P je +3
klorova(VII) kislina	HClO ₄	oksidacijsko število Cl je +7
dušikova(V) kislina	HNO ₃	oksidacijsko število N je +5
sol		
natrijev sulfat(IV)	Na ₂ SO ₃	oksidacijsko število S je +4
kalijev karbonat(IV)	K ₂ CO ₃	oksidacijsko število C je +4
kalcijski ferat(VI)	K ₂ FeO ₄	oksidacijsko število C je +6

5.1.4 Železo in njegova oksidacijska stanja

Železo uvrščamo med prehodne kemijske elemente. Tako kot za večino teh elementov je tudi za železo značilno, da obstaja v različnih oksidacijskih stanjih. Poznamo elementarno železo, kovino, ki jo v različnih zlitinah pogosto uporabljamo v vsakdanjem življenju. V živih organizmih in v kamninah pa se železo običajno nahaja v oksidacijskem stanju +2 (Fe²⁺) ali v oksidacijskem stanju +3 (Fe³⁺). Poznamo tudi spojine z oksidacijskim stanjem železa +6, npr. natrijev ferat(VI), Na₂FeO₄).

Železo je esencialni element, vsa živa bitja ga nujno potrebujemo. V rastlinah se železo nahaja v nekaterih encimih in pigmentih in sodeluje pri pretvarjanju energije. V živalskem tkivu se najpogosteje omenja železo, vezano v hemoglobinu, ki je ključen za prenos kisika v organizmu, in v mioglobinu, za skladiščenje kisika v organizmu.

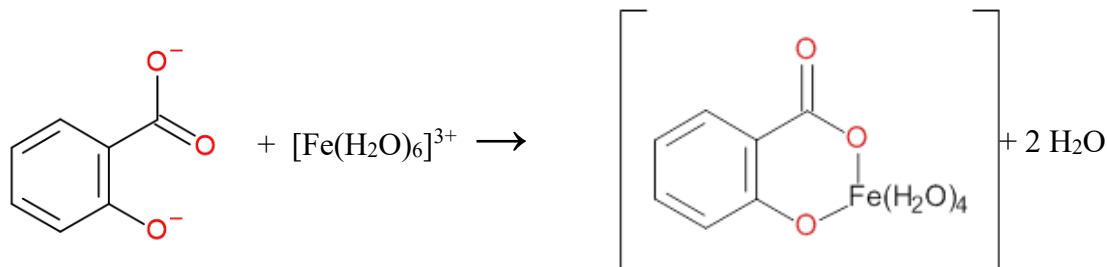
Za oksidacijo Fe²⁺ v Fe³⁺ potrebujemo ustrezen oksidant. Oksidanti so lahko različni: na primer raztopini kalijevega manganata(VII) (KMnO₄) ali kalijevega dikromata(VI) (K₂Cr₂O₇) v močno kislem se pogosto uporabljata kot reagenta pri analizah reducentov. Pri vaji boste za oksidacijo železovega(2+) iona v železov(3+) ion uporabili vodikov peroksid. Reakcija je zapisana v ionski obliki:



Oksidacija železovih(2+) ionov v železove(3+) ione poteka tudi spontano s kisikom iz zraka:



Ioni prehodnih kovin pogosto tvorijo kompleksne spojine. Tako železov(3+) ion reagira z ionom salicilne kisline. Nastala spojina je vijolično obarvana z absorpcijskim vrhom pri 520 nm. Pri reakciji se oksidacijsko stanje železovih ionov ohranja in to ni reakcija oksidacije in redukcije (slika 5.1).



Slika 5.1: Nastanek obarvanega kompleksnega iona med heksaakvaželezovimi(III) ioni in salicilatnimi ioni

5.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Na vaji boste določili masni odstotek železa v umetnem gnojilu “tekoče železo”, v katerem se železo nahaja pretežno v obliki železovih(2+) ionov. Pri analizi boste uporabili oksidacijo železa iz oblike Fe^{2+} v Fe^{3+} . Koncentracijo Fe^{3+} boste določali spektrofotometrično s tvorbo obarvanega kompleksa železovega(3+) iona s salicilno kislino. Določali boste masni odstotek celotnega železa v gnojilu in masni odstotek železa v obliki Fe^{3+} , ki je nastal s spontano oksidacijo Fe^{2+} s kisikom iz zraka.

5.2.1 Materiali in oprema

- analitska tehnika,
- UV/VIS spektrofotometer,
- vrtinčnik,
- železov(III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),
standardna raztopina železovega(III) nitrata, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (2,0 mmol/L),
- salicilna kislina,
raztopina salicilne kisline (7,25 mmol/L) in očetne kisline (0,267 mol/L),
- vodikov peroksid,
raztopina vodikovega peroksida H_2O_2 (0,018 mol/L),
- etanojska (očetna) kislina,
raztopina očetne kisline s koncentracijo 0,20 mol/L,
- umetno gnojilo z imenom »Tekoče železo«
z deklarirano vsebnostjo železovih ionov 6 %,
- merilna bučka (100 mL),
- avtomatske pipete ustreznih prostornin z nastavki,
- epruvete,
- polistirenske (PS) kivete za enkratno uporabo.

5.2.2 Postopek in rezultati

Priprava umeritvene krivulje

Iz osnovne raztopine železovega(III) nitrata s koncentracijo 2,0 mmol/L pripravite bolj razredčene raztopine tako, da pri pripravi sledite navodilom v preglednici 5.1. Ustrezni prostornini standardne raztopine železovega(III) nitrata dodajte ustrezno prostornino 0,20 M raztopine očetne kisline in nato še 3,0 mL raztopine salicilne kisline in dobro premešajte. Po 5 minutah najprej s slepim vzorcem umerite spektrofotometer na nič pri 520 nm (epruveta z oznako 0). Nato izmerite absorbance vseh standardnih raztopin pri isti valovni dolžini in rezultate zberite v preglednici 5.3. Pri delu uporabljajte zaščitna očala.

Izračunajte koncentracijo Fe^{3+} pri posamezni standardni raztopini v reakcijski zmesi s salicilno kislino (v kivetih) in rezultate vpišite v preglednico 5.3. Pri računu predpostavite aditivnost prostornin, kar pomeni, da prostornine vseh raztopin seštejete.

Izračuni:

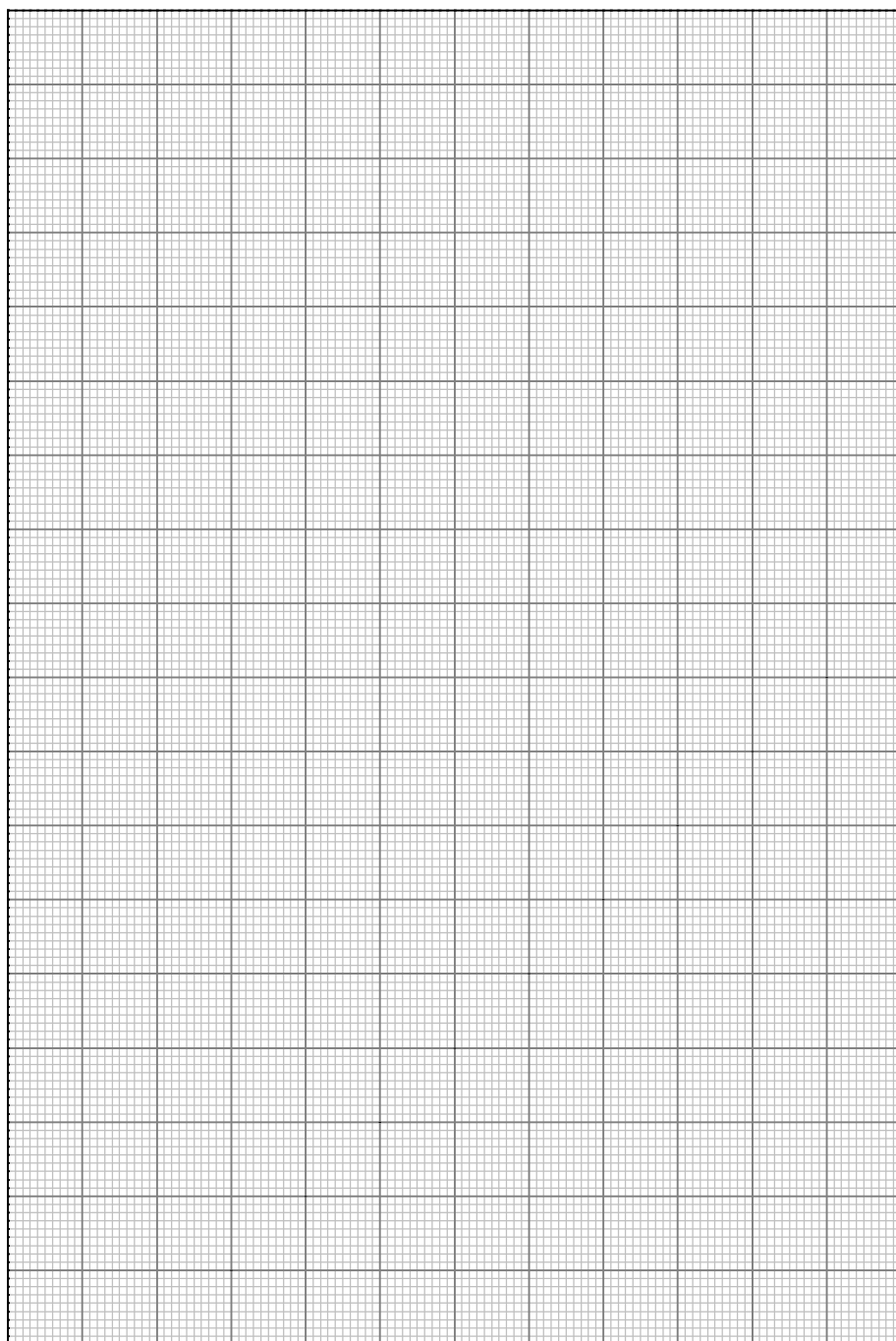
Preglednica 5.3: Podatki za umeritveno krivuljo

Oznaka epruvete	Prostornina standarda Fe^{3+} s konc. 2,0 mmol/L (mL)	Prostornina 0,2M CH_3COOH (mL)	Prostornina raztopine salicilne kisline (mL)	Množinska koncentracija Fe^{3+} (mmol/L)	Absorbanca pri 520 nm A_{520}
0	0,00	1,00	3,0		
1	0,10	0,90	3,0		
2	0,20	0,80	3,0		
3	0,30	0,70	3,0		
4	0,40	0,60	3,0		
5	0,50	0,50	3,0		
6	0,60	0,40	3,0		
7	0,70	0,30	3,0		
8	0,80	0,20	3,0		
9	0,90	0,10	3,0		
10	1,00	0	3,0		

Iz podatkov v preglednici 5.3 narišite graf odvisnosti A_{520} od koncentracije železovih (3+) ionov v kivetih.

Funkcija odvisnosti je linearna s formulo: $y = kx$; kjer je y – absorbanca pri 520 nm, k – naklon premice in x – koncentracija v reakcijski zmesi s salicilno kislino (mmol/L). Umeritveno krivuljo lahko podate tudi z enačbo, če izračunate naklon premice.

Izračun naklona premice:



Določitev masnega odstotka železa v gnojilu »tekoče železo«

V merilni bučki pripravite raztopino gnojila, tako da razredčite približno 1,0 g gnojila (točno maso zapišite) na 100,0 mL z 0,2 M raztopino očetne kisline. Gnojilo po deklaraciji vsebuje železov(II) sulfat(VI).

Masa gnojila: _____

Določanje masnega odstotka Fe^{3+} v gnojilu – poskus brez oksidacije Fe^{2+} v Fe^{3+}

V prvem delu poskusa boste določili tisto železo, ki se v gnojilu nahaja v oksidacijskem stanju +3 in je posledica »neželene« oksidacije.

V epruveti zmešate 0,9 mL raztopine gnojila, 0,1 mL 0,2 M raztopine očetne kisline in 3,0 mL raztopine salicilne kisline. Tako dobljeno reakcijsko zmes premešajte na vrtničniku in po 5 minutah izmerite absorbanco pri 520 nm in vrednost vpišite v preglednico 5.2.

Preglednica 5.4: Podatki za določitev količine železa v obliki ionov z nabojem 3+, Fe^{3+} , v vzorcu

Oznaka epruvete	Prostornina raztopine vzorca (mL)	Prostornina 0,2M CH_3COOH (mL)	Prostornina raztopine H_2O_2 (mL)	Prostornina raztopine salicilne kisline (mL)	Absorbanca pri 520 nm A_{520}	$c(\text{Fe}^{3+})^a$ (mmol/L)
	0,90	0,10	0	3,0		

^av reakcijski zmesi z raztopino salicilne kisline (v kivetu)

Izračun Fe^{3+} v gnojilu

Iz umeritvene krivulje določite koncentracijo železovih ionov v reakcijski zmesi s salicilno kislino in podatek vpišite v preglednico 5.4. Izračunajte masni odstotek železa v obliki železovih(3+) ionov v gnojilu. Pomagate si lahko z naslednjimi koraki:

- Koncentracija železa v obliki železovih(3+) ionov v raztopini gnojila: _____
- Masa železovih(3+) ionov v 100 mL raztopine gnojila: _____
- Masni odstotek železa v obliki železovih(3+) v gnojilu: _____

Določanje masnega odstotka celotnega železa v gnojilu – poskus z oksidacijo Fe^{2+} v Fe^{3+}

V drugem delu poskusa boste železove($2+$) ione oksidirali v železove($3+$) ione z vodikovim peroksidom (H_2O_2) in ta način določili masni odstotek celotnega železa v gnojilu.

Iz bučke prenesite v epruveto 0,1 mL raztopine gnojila, dodajte 0,8 mL 0,2 M raztopine očetne kisline, 0,1 mL raztopine vodikovega peroksida (H_2O_2) in 3,0 mL raztopine salicilne kisline ter premešajte na vrtničniku. Po 5 minutah izmerite absorbanco pri 520 nm in vrednost vpišite v preglednico 5.5.

Z dodatkom vodikovega peroksida oksidirate železove($2+$) ione v železove($3+$) ione:



Množinsko razmerje $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Fe}^{3+})$:

Preglednica 5.5: Podatki za določitev količine železa v obliki Fe^{3+} po oksidaciji v vzorcu

Oznaka epruvete	Prostornina raztopine vzorca (mL)	Prostornina 0,2M CH_3COOH (mL)	Prostornina raztopine H_2O_2 (mL)	Prostornina raztopine salicilne kisline (mL)	Absorbanca pri 520 nm A_{520}	$c(\text{Fe}^{3+})^a$ (mmol/L)
	0,10	0,80	0,10	3,0		

^av reakcijski zmesi z raztopino salicilne kisline (v kivetu)

Izračun masnega odstotka celotnega železa v gnojilu – poskus z oksidacijo Fe^{2+} v Fe^{3+}

Iz umeritvene krivulje določite koncentracijo železovih ionov v reakcijski zmesi s salicilno kislino in podatek vpišite v preglednico 5.5. Izračunajte masni odstotek železa v gnojilu. Pomagajte si lahko z naslednjimi koraki:

- Koncentracija železovih ionov v raztopini gnojila: _____

- Masa železovih ionov v 100 mL raztopine gnojila:

- Masni odstotek železa (železovih ionov) v gnojilu:

- Masni odstotek železa – podatek z embalaže:

Ugotovitve:

5.3 NALOGE

1. Za naslednje atome ugotovite, v kateri spojini je atom v najbolj oksidiranem stanju:

- | | | | |
|-----------|----------------------------------|------------------|---|
| a) klor: | KClO ₄ | Cl ₂ | CaCl ₂ |
| b) fosfor | Na ₂ HPO ₃ | PCl ₃ | KH ₂ PO ₄ |
| c) krom | CrCl ₃ | Cr | H ₂ Cr ₂ O ₇ |

Rezultat: a) KClO₄, oks. št Cl je +7; b) KH₂PO₄, oks. št P je +5; c) H₂Cr₂O₇ oks. št Cr je +6.

2. Za naslednji dve reakciji ugotovite ali sta reakciji oksidacije in redukcije:

- | | | | | | | | | | | | |
|----|-------------------------------|---|--------------------|---|----------------------------------|---|-------------------|---|---|---|--------------------|
| a) | N ₂ H ₄ | + | 4 CrO ₃ | + | 6 H ₂ SO ₄ | → | 2 NO ₂ | + | 2 Cr ₂ (SO ₄) ₃ | + | 8 H ₂ O |
| b) | BaCO ₃ | → | BaO | + | CO ₂ | | | | | | |

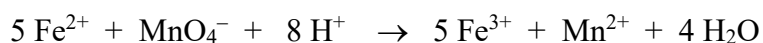
Rezultat: a) da; b) ne.

3. Pri poskusu uporabite 0,3 mL raztopine železovih(2+) ionov ($c = 2,0$ mmol/L), ki jih oksidirate z vodikovim preoksidom. Izračunajte, kolikšno množino vodikovega peroksida in kolikšno prostornino 0,02 M raztopine vodikovega peroksida potrebujete, da zreagirajo vsi železovi ioni. Pri tem poteče naslednja reakcija:



Rezultat: $3,0 \cdot 10^{-7}$ mol, 0,015 mL

4. Železov(II) sulfat(VI) raztopite in v merilni bučki razredčite na 0,500 L. V elenmajerico odpipetirate 25,0 mL te raztopine, reakcijsko zmes nakisate in titirate z raztopino kalijevega manganata(VII) s koncentracijo 0,0171 mol/L. Kolikšno masa železovega(II) sulfata(VI) je bila raztopljena v merilni bučki, če za titracijo porabite 25,8 ml raztopine kalijevega manganata(VII)? Urejena enačba reakcije je:

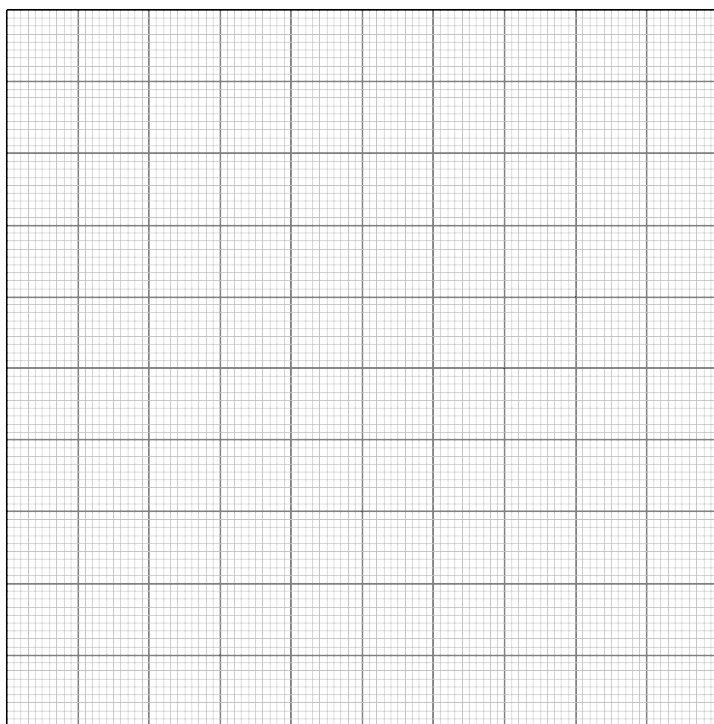


Rezultat: 6,67 g

5. Koncentracijo bakrovih ionov v vzorcu smo določili na osnovi obarvane spojine, ki nastane med bakrovimi ioni in ustreznim reagentom. Za umeritveno krivuljo smo reakcijo izvedli z različno koncentriranimi raztopinami Cu^{2+} in reakcijski zmesi izmerili absorbanco (A) pri ustreznem λ . Podatki koncentracij bakrovih ionov v kivetih in pripadajočih absorbanc so zbrani v preglednici:

γ (mg/mL)	A_λ
0,24	0,075
0,82	0,264
1,25	0,496

- Narišite umeritveno krivuljo.
- Iz grafa odčitajte koncentracijo bakrovih ionov v kiveti za vzorec z $A_\lambda=0,35$
- Kolikšna je A_λ pri koncentraciji 0,20 mg/mL?
- V katerem območju absorbanc in koncentracij lahko uporabljamo umeritveno krivuljo?



Rezultat: 0,94 mg/mL; 0,075

6. Kolikšen je masni odstotek Fe^{2+} v gnojilu, če smo 0,85 g gnojila raztopili v 50,0 mL in smo za analizo uporabili 0,6 mL raztopine gnojila ter sta bili koncentracija in prostornina vseh reagentov v vijoličasti reakcijski zmesi 5,0 mL in koncentracija Fe^{2+} 0,270 mmol/L?

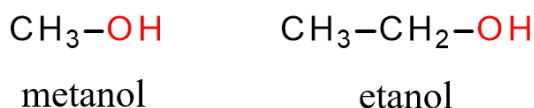
Rezultat: 0,74%

6 ALKOHOLI

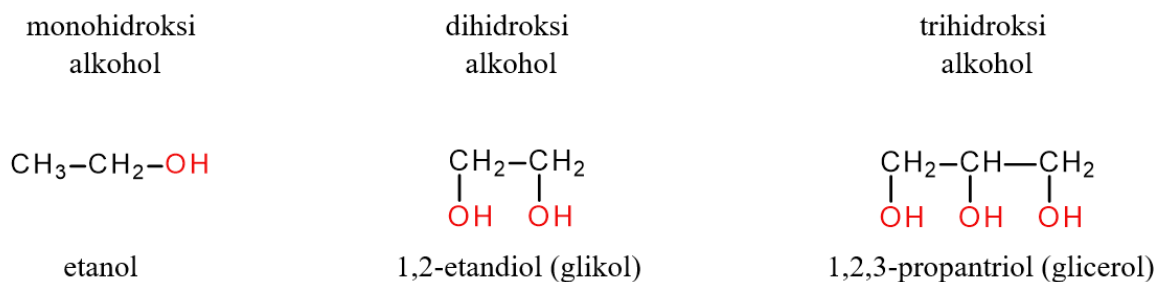
6.1 OSNOVE

6.1.1 Razdelitev alkoholov

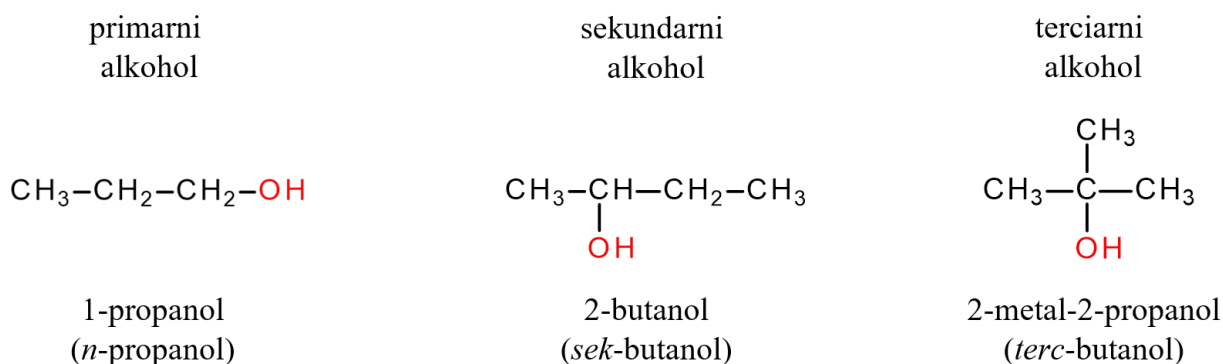
Alkoholi (alkanoli) so hidroksi derivati ogljikovodikov, v katerih je en ali več vodikovih atomov nadomeščenih s hidroksilno skupino, na primer:



Glede na število hidroksilnih skupin v molekuli alkanola poznamo monohidroksi alkohole, dihidroksi alkohole, trihidroksi alkohole ter polihidroksi alkohole, pri čemer je na en ogljikov atom lahko vezana ena sama hidroksilna skupina. Na primer:



Glede na vrsto ogljikovega atoma, na katerega je vezana hidroksilna skupina, delimo alkohole na primarne, sekundarne in terciarne:



6.1.2 Fizikalne lastnosti alkoholov

Fizikalne lastnosti alkoholov se močno razlikujejo od fizikalnih lastnosti ustreznih ogljikovodikov, kar je posledica prisotnosti hidroksilne skupine v molekuli alkohola. Kakor velja, da so alkoholi hidroksi derivati ogljikovodikov, velja tudi, da so alkoholi derivati vode,

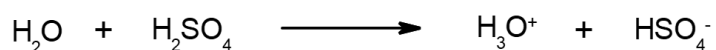
pri čemer je en vodikov atom v molekuli vode nadomeščen z alkilno skupino. Ker lahko, podobno kot pri vodi, pride med molekulami alkohola do vodikovih vezi, so vrelišča alkoholov precej višja od vrelišč alkanov s podobno molekulsko maso. Do vodikove vezi lahko pride tudi med molekulo vode in molekulo alkohola, posledično so alkoholi topni v vodi. Tako so na primer nižji monohidroksi alkoholi (metanol, etanol in propanol) za razliko od ustreznih alkanov (metana, etana, in propana) popolnoma topni v vodi. Z naraščanjem števila ogljikovih atomov v molekuli pa topnost alkoholov pada (topnost *n*-butanola v vodi znaša pri 20 °C le še 7,9 g na 100 g vode, topnost pentanola pa le 2,7 g na 100 g vode), tako da so srednji in višji alkoholi v vodi praktično netopni. Na splošno je topnost alkoholov v vodi odvisna od razmerja med številom ogljikovih in kisikovih atomov v molekuli, pri čemer so dobro topni tisti alkoholi, pri katerih to razmerje ni višje od 3 : 1. Topnost je odvisna tudi od razvejanosti radikala in se z njo povečuje (*tert*-butanol je popolnoma topen v vodi). Tudi polihidroksi alkoholi, pri katerih to razmerje ni preseženo, so dobro topni v vodi. Po drugi strani pa so alkoholi podobni tudi ogljikovodikom, saj se vsi dobro raztapljajo v nepolarnih organskih topilih.

6.1.3 Kemijske lastnosti alkoholov

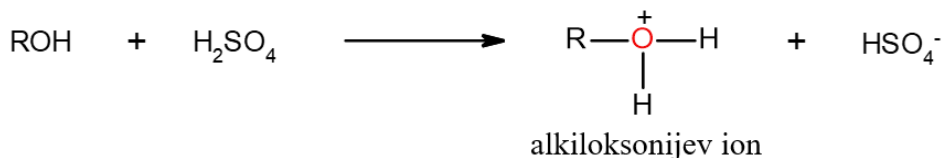
Alkoholi imajo zaradi prisotnosti kisikovega atoma v molekuli značilne kemijske lastnosti. Podobno kot voda, se lahko tudi alkoholi do neke mere obnašajo kot baze ali kot kisline.

Bazični značaj alkoholov

Voda reagira z močnimi kislinami tako, da se proton, ki se sprosti z molekule kisline, veže na kisikov atom vode, pri čemer nastane oksonijev ion:



Podobno reagirajo tudi alkoholi, pri čemer nastane ustrezen substituiran oksonijev ion:



Zaradi tega se na primer višji alkoholi, ki so sicer v vodi netopni, raztapljajo v koncentrirani žveplovi kislini, medtem ko se ogljikovodiki ne.

Kislinski značaj alkoholov

Vodikov atom hidroksilne skupine je bolj reaktiven kot ostali vodikovi atomi v molekuli alkohola, kar je posledica velike elektronegativnosti kisikovega atoma, na katerega je vezan. Ker je vezni elektronski par pomaknjen bolj proti kisikovemu atomu, je vodikov atom OH-skupine šibkeje vezan in se zato lažje odcepi kot proton (kaže torej določen kislinski značaj). Seveda pa je ta kislinski značaj le šibko izražen in so zato alkoholi šibkejše kisline **kot voda** (K_a je velikostnega reda 10^{-16}). Iz istega razloga alkoholi ne reagirajo z bazami, kot je na primer natrijev hidroksid, pač pa reagirajo z alkalijskimi kovinami podobno kot voda.

6.1.4 Reakcije alkoholov

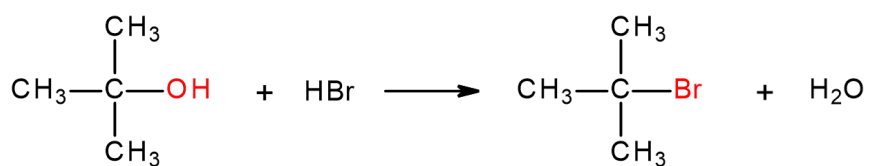
Za alkohole so značilne v glavnem štiri vrste kemijskih reakcij:

- zamenjava vodikovega atoma v OH-skupini
- zamenjava OH-skupine
- dehidracija (odcepitev vode)
- oksidacija

Pri laboratorijski vaji bomo izvedli reakcije zamenjave OH-skupine ter oksidacije alkoholov.

Zamenjava OH-skupine

Alkoholi reagirajo s halogenovodikovimi kisljinami (HCl, HBr, ali HI), pri čemer nastane ustrezen halogenoalkan in voda:



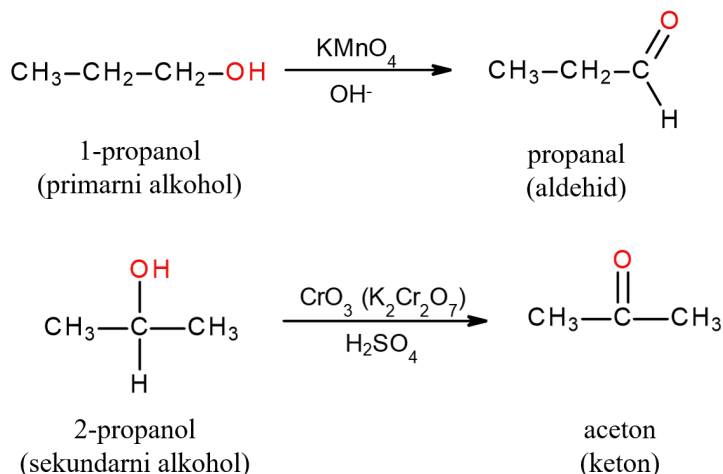
Reaktivnost alkoholov pada v naslednjem zaporedju:

terciarni alkohol > sekundarni alkohol > primarni alkohol

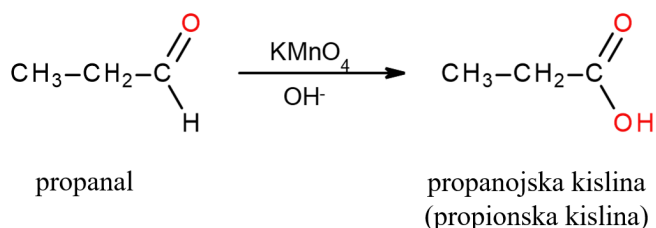
Razlika v reaktivnosti primarnih, sekundarnih in terciarnih alkoholov je osnova za t.i. *Lucasov test*, pri katerem poteka reakcija med alkoholom in koncentrirano klorovodikovo kislino (HCl) v prisotnosti cinkovega klorida (ZnCl_2) kot katalizatorja. V tem primeru reagirajo terciarni alkoholi že pri sobni temperaturi takoj, sekundarni počasneje (v nekaj minutah), primarni pa tudi ob segrevanju praktično ne reagirajo. Halogenoalkan, produkt reakcije, v vodnih raztopinah ni topen, torej lahko uspešno reakcijo zaznamo s spremljanjem motnosti reakcijske mešanice.

Oksidacija alkoholov

Primarni in sekundarni alkoholi se zlahka oksidirajo do ustreznih aldehydov oziroma ketonov, na primer:



Aldehyd, ki nastane pri oksidaciji primarnega alkohola, se zlahka dalje oksidira do karboksilne kisline:



Terciarni alkoholi se oksidirajo šele v prisotnosti močnih oksidantov in pri ostrejših reakcijskih pogojih (višja temperatura, daljši čas reakcije), pri čemer pride do razcepa molekule alkohola na manjše fragmente - nastanejo kisline z manjšim številom ogljikovih atomov v molekuli.

Za ugotavljanje vrste alkohola lahko uporabimo raztopino kromovega(VI) oksida, CrO_3 , v žveplovni kislini, H_2SO_4 . Ob oksidaciji alkohola se kromov(VI) ion, Cr^{6+} , reducira do kromovega(III) iona, Cr^{3+} . Ob redukciji Cr^{6+} v Cr^{3+} se barva tega iona spremeni iz rumene v zeleno; tako lahko ugotovimo ali je oksidacija alkohola potekla.

Kot oksidant lahko uporabimo tudi raztopino kalijevega dikromata, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, v dušikovi kislini, HNO_3 . Ob oksidaciji alkohola se dikromatni ion, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, reducira do kromovega(III) iona, Cr^{3+} . Kromovi ioni Cr^{3+} s HNO_3 tvorijo barvni kompleks, ki absorbira svetlobo valovne dolžine 570 nm. Omenjeni oksidant lahko uporabimo na primer pri kvantitativnem določanju koncentracije etanola, pri čemer pripravimo umeritveno krivuljo (absorbanca pri 570 nm v odvisnosti od začetne koncentracije etanola v vzorcu) s standardnimi raztopinami etanola. Iz naklona umeritvene krivulje ter izmerjene absorbance reakcijske mešanice z analiziranim vzorcem lahko nato izračunamo koncentracijo etanola v tem vzorcu.

6.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Pri vaji boste opravili naslednje naloge:

- **kvalitativna** analiza topnosti različnih alkoholov v vodi,
- **kvalitativna** določitev vrste alkohola glede na položaj hidroksilne skupine v molekuli,
- **kvantitativna** določitev koncentracije etanola v vodni raztopini.

6.2.1 Materiali in oprema

Materiali:

- dH₂O
- metanol
- etanol
- butan-1-ol
- propan-1,2,3-triol
- propan-1-ol
- propan-2-ol
- 2-metilpropan-2-ol
- *Lucasov* reagent (ZnCl₂ v vodni raztopini HCl)
- CrO₃ v H₂SO₄
- K₂Cr₂O₇ v HNO₃
- standardne raztopine etanola (20 g/L, 40 g/L, 60 g/L, 80 g/L)

Oprema:

- avtomatski pipeti in ustrezni nastavki za pipetiranje volumnov do 5 mL oz. do 1 mL
- plastične kapalke
- polistirenske kivete
- puhalke in čaša, napolnjene z dH₂O
- steklene bučke (25 mL) z zamaški
- steklene epruvete
- spektrofotometer
- stojalo za epruvete
- vrtničnik

6.2.2 Postopek in rezultati

Kvalitativna analiza topnosti alkoholov v vodi

S kapalko v štiri ločene epruvete prenesite približno po 1 - 2 mL metanola, etanola, butan-1-ola oziroma propan-1,2,3-triola (glicerola). V vsako epruveto s kapalko nato dodajte približno enak volumen vode (1 - 2 mL) ter vsebino premešajte s pomočjo vrtinčnika. Opazujte raztapljanje in rezultate vnesite v preglednico 6.1. V preglednico zapišite tudi strukturne formule analiziranih alkoholov.

Preglednica 6.1: Topnost alkoholov v vodi.

	alkohol			
	metanol	etanol	butan-1-ol	propan-1,2,3-triol
Topnost v H ₂ O				
Strukturna formula alkohola				

Utemeljite rezultate:

Kvalitativno določanje primarnih, sekundarnih in terciarnih alkoholov

Vrsto alkoholov glede na položaj OH-skupine v molekuli boste določili na dva načina, in sicer z *Lucasovim* testom (zamenjava OH-skupine s Cl) ter z reakcijo z oksidantom. Pri izvedbi te naloge delajte posebno previdno, saj tako *Lucasov* reagent, kot tudi oksidant vsebujeta koncentrirano močno kislino.

Lucasov test

S kapalko v tri epruvete prenesite približno po 1 - 2 mL *Lucasovega* reagenta. Nato v vsako epruveto s kapalko dodajte po nekaj kapljic ustreznega alkohola (glejte preglednico 6.2) ter vsebino epruvete premešajte s stresanjem. Opazujte motnost vsebine epruvete. V primeru potekle reakcije (zamenjava OH-skupine s Cl) vsebina epruvete pomotni. Če motnost nastopi takoj, gre za terciarni alkohol, če pa vsebina pomotni šele po nekaj minutah, pa gre za sekundarni alkohol. V primeru primarnega alkohola vsebina epruvete ostane bistra, saj reakcija ne poteče. Opažanja vpišite v preglednico 6.2. Takojšnjo pomotnitev označite z dvema križcema (++), počasno pomotnitev z enim križcem (+), odsotnost reakcije pa s črtico (-).

Oksidacija alkoholov

S kapalko v tri epruvete prenesite približno po 1 – 2 mL ustreznega alkohola (glejte preglednico 6.2) ter enak volumen acetona (inertno topilo). Nato v vsako epruveto dodajte 1 – 2 kapljici raztopine CrO_3 v H_2SO_4 . Če oksidacija poteče, se vsebina epruvete obarva zeleno. Pri terciarnih alkoholih reakcija ne poteče. Opažanja vpišite v preglednico 6.2, pri čemer poteklo reakcijo označite s plusom (+), odsotnost reakcije pa s črtico (-).

Preglednica 6.2: Lucasov test in oksidacija alkoholov.

	alkohol		
	propan-1-ol	propan-2-ol	2-metilpropan-2-ol
<i>Lucasov test</i>			
Oksidacija s CrO_3			
Vrsta alkohola			

Napišite enačbe reakcij analiziranih alkoholov z *Lucasovim* reagentom. Reaktante in produkte tudi poimenujte.

Napišite enačbe oksidacij analiziranih alkoholov. Reaktante in produkte tudi poimenujte.

Kvantitativna določitev etanola

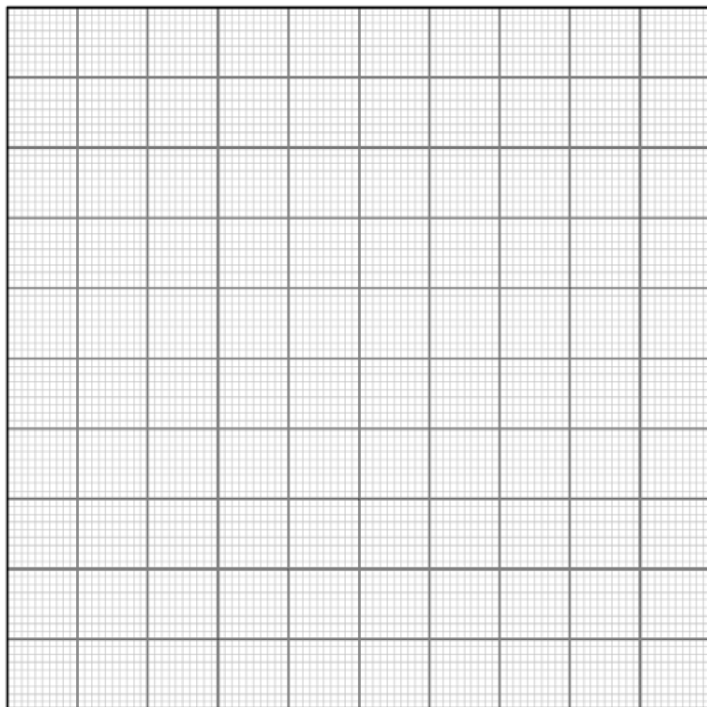
Pri tej nalogi boste uporabili oksidant $K_2Cr_2O_7$ v HNO_3 . Gre za močno kislino, zato bodite pri rokovanju z oksidantom posebno previdni.

Označite šest 25-mililitrskih bučk ter kivet tako, kot je navedeno v preglednici 6.3. V bučke z avtomatsko pipeto odpipetirajte po 5 mL oksidanta. Nato v vsako bučko z avtomatsko pipeto dodajte po 0,25 mL ustreznega vzorca (glejte preglednico 6.3). Bučko zaprite z zamaškom in njeno vsebino krožno pomešajte. Bučke pustite na laboratorijskem pultu 5 min, da reakcije potečejo. Nato vsebino v vsaki bučki razredčite z dH_2O do končnega volumna 25 mL. Za dodajanje dH_2O uporabite puhalko ter kapalko. Po dodatku dH_2O bučko zaprite z zamaškom in njeno vsebino temeljito premešajte z obračanjem. Nato del vsebine iz bučke s kapalko prenesite v ustrezno kiveto, pri čemer kiveto napolnite do približno treh četrtin višine kivete. Spektrofotometer, nastavljen na valovno dolžino 570 nm, umerite na vrednost 0 s slepim vzorcem (kiveta z oznako »0«), ki ne vsebuje etanola. Nato izmerite absorbance ostalih vzorcev pri isti valovni dolžini in jih zapišite v preglednico 6.3.

Preglednica 6.3: Kvantitativna določitev etanola.

Oznaka bučke	Vzorec	A ₅₇₀
0	dH_2O	
20	standardna raztopina etanola s koncentracijo 20 g/L	
40	standardna raztopina etanola s koncentracijo 40 g/L	
60	standardna raztopina etanola s koncentracijo 60 g/L	
80	standardna raztopina etanola s koncentracijo 80 g/L	
(št. neznanega vzorca)	vzorec z neznano koncentracijo etanola	

Iz izmerjenih absorbanc reakcijskih mešanic s standardnimi raztopinami etanola ter znanih začetnih koncentracij etanola v teh standardnih raztopinah (preglednica 6.3) narišite umeritveno krivuljo, vrednost A_{570} v odvisnosti od koncentracije etanola v standardnih raztopinah.



Zapišite enačbo umeritvene krivulje:

S pomočjo naklona umeritvene krivulje in absorbance reakcijske mešanice z neznanim vzorcem izračunajte koncentracijo etanola v tem vzorcu:

6.3 NALOGE

1. Napišite reakcijo oksidacije etanola ter poimenujte produkte. Katero spojino bi uporabili kot oksidant? Pojasnite, kako bi ovrednotili ali je oksidacija etanola uspešno potekla?
2. Z *Lucasovim* testom lahko ločimo med (obkrožite pravilni/a/e odgovor/a/e):
 - a) etanolom in propan-1-olom
 - b) propan-2-olom in 2-metilpropan-2-olom
 - c) propan-2-olom in butan-2-olom
 - d) metanolom in 2-metilpropan-2-olom
3. V steklenici je raztopina glicerola s koncentracijo 230 g/L. Iz steklenice v merilno bučko prenesemo 40 mL raztopine glicerola in jo razredčimo z dodatkom H₂O do volumna 100 mL. Nato iz merilne bučke v epruveto prenesemo 10 mL razredčene raztopine glicerola. Izračunajte množino hidroksilnih skupin v epruveti.

Rezultat: 0,030 mol

4. Koncentracijo propan-2-ola v vzorcu smo določili tako, da smo 1 mL vzorca prenesli v bučko in dodali 10,0 mL oksidanta. Po poteku oksidacije smo mešanico v bučki razredčili s H₂O do volumna 50,0 mL. Del vsebine smo iz bučke prenesli v »kiveto A« in izmerili absorbanco pri 570 nm (A_{570}), ki je znašala 0,260. Izmerili smo tudi absorbance reakcijskih mešanic s standardnimi raztopinami propan-2-ola, pri čemer smo postopali enako kot z vzorcem (1 mL standardne raztopine + 10 mL oksidanta + H₂O do 50 mL). Iz izmerjenih vrednosti A_{570} reakcijskih mešanic smo pripravili umeritveno krivuljo (vrednost A_{570} v odvisnosti od masne koncentracije propan-2-ola v standardnih raztopinah). Naklon umeritvene krivulje je znašal $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ L g}^{-1}$. Izračunajte naslednje:
 - a) masno koncentracijo propan-2-ola v vzorcu;
 - b) masno koncentracijo acetona v »kiveti A«, pri čemer predpostavite, da se je v bučki oksidirala celotna množina propan-2-ola iz vzorca.

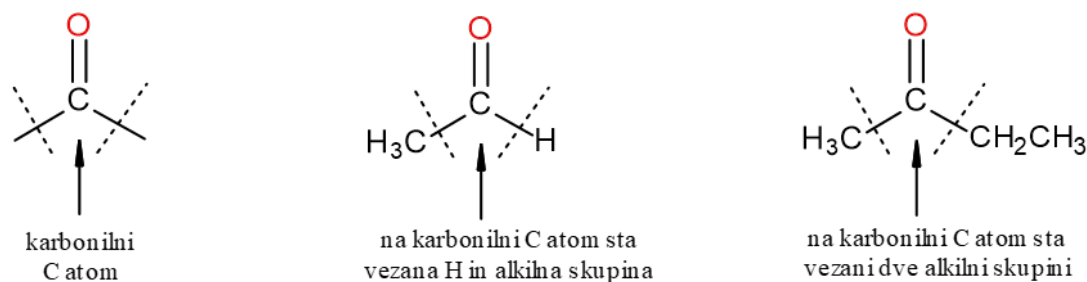
Rezultat: a) 65,0 g/L; b) 1,26 g/L

7 ALDEHIDI IN KETONI TER ENOSTAVNI SLADKORJI

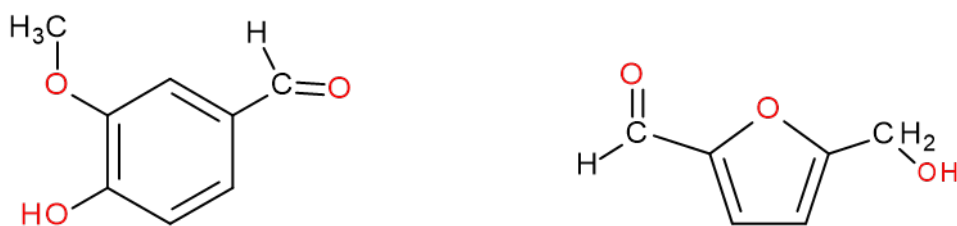
7.1 OSNOVE

Aldehidi in ketoni

Aldehidi in ketoni imajo v svoji strukturi karbnilno skupino, v kateri je atom kisika vezan na atom ogljika z dvojno vezjo (slika 7.1). V aldehidih je na karbnilno skupino vezan vsaj en atom vodika in ena alkilna, cikloalkilna ali arilna skupina (slika 7.1). Krajše aldehidno (formilno) skupino zapišemo -CHO. Spojine poimenujemo tako, da ogljikovodiku z istim številom C atomov dodamo končnico -al. V ketonih sta na karbnilno skupino vezani dve alkilni, cikloalkilni ali arilni skupini (slika 7.1). Ketone poimenujemo tako, da imenu za ogljikovodik dodamo končnico -on in oštevilčimo položaj karbnilne skupine. Nekateri aldehidi, ki jih boste srečali v živilstvu so na sliki 7.2.



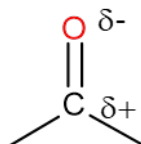
Slika 7.1: Karbnilna skupina, aldehid etanal (acetaldehid) in keton butanon



Slika 7.2: Aldehidi pomembni v živilstvu: 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (vanilin) in 5-hidroksimetil-furfural

7.1.1 Fizikalne lastnosti aldehydov in ketonov

Karbonilna skupina je močno polarna. Kisik je bolj elektronegativen od ogljika, zato kisik bolj pritegne elektrone v dvojni vezi. Gostota elektronov je ob kisikovem atomu večja kot ob ogljikovem, pri kisiku označimo delni negativen naboj (δ^-). Bolj elektropozitivni ogljik manj pritegne elektrone v karbonilni vezi, gostota elektronov ob ogljiku je manjša kot ob kisiku, kar označimo kot delni pozitivni naboj (δ^+) (slika 7.3)



Slika 7.3: Polarna karbonilna skupina

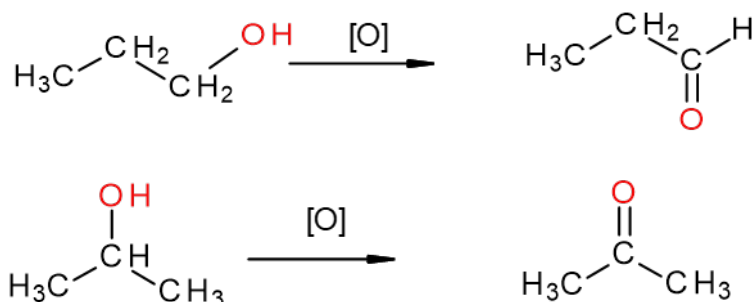
Karbonilna skupina je močno polarna, zato je za te molekule značilen močnejši privlak med molekulami kot pri ogljikovodikih, a šibkejši kot pri alkoholih. Polarna karbonilna skupina omogoča interakcijah med dipoli, to je orientacijske medmolekulske sile. Za ogljikovodike so značilne disperzijske medmolekulske sile, za alkohole pa vodikove vezi. To se odraža pri temperaturi vrelišča in tališča teh spojin, ki je višja kot temperatura vrelišča in tališča ogljikovodikov in nižja kot temperatura vrelišča in tališča alkoholov s podobno molsko maso.

Molekule vode pa lahko s karbonilno skupino tvorijo vodikovo vez, v kateri je karbonilna skupina donor elektronov. Tako so aldehidi in ketoni podobno topni v vodi kot alkoholi s podobno strukturo.

7.1.2 Kemijske lastnosti aldehydov in ketonov

Sinteza aldehydov in ketonov

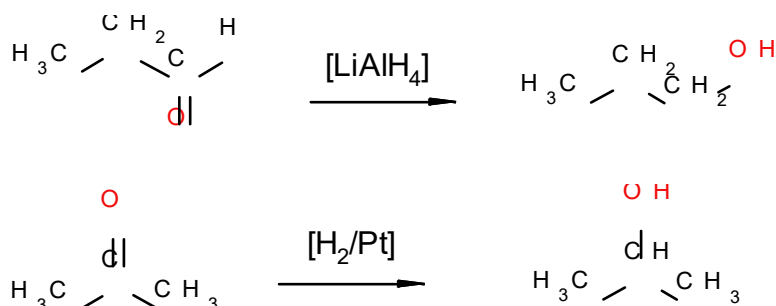
Aldehyde in ketone lahko sintetiziramo z oksidacijo ustreznih alkoholov: primarne alkohole oksidiramo v aldehide, sekundarne alkohole pa v ketone (slika 7.4).



Slika 7.4: Oksidacija propan-1-ola v propanal in propan-2-ola v propanon

Redukcija aldehydov in ketonov

Aldehyde in ketone lahko reduciramo: aldehyde v primarne alkohole in ketone v sekundarne alkohole (slika 7.5).

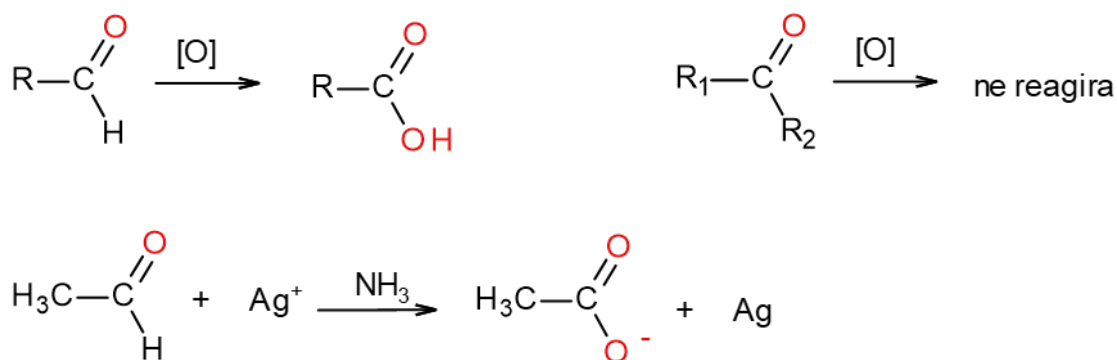


Slika 7.5: Redukcija propanala v propan-1-ol in propanona v propan-2-ol

Oksidacija aldehydov

Aldehyde oksidiramo v karboksilne kisline ali njihove soli. Za oksidante lahko uporabimo oksidante, kot smo jih uporabili pri alkoholih (CrO_3 v H_2SO_4 ali $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v HNO_3). Aldehydi so močni reducenti in se oksidirajo tudi s šibkejšimi oksidanti, na primer z raztopino srebrovih ionov z dodatkom amonijaka (*Tollensov* reagent) ali z alkalno raztopino bakrovih ionov (reagenti: *Thronerjev*, *Fehlingov*...). Ioni kovin prehodnih elementov v alkalnem so specifični: oksidirajo aldehydno skupino, ne pa dvojnih vezi ali hidroksilne skupine (slika 7.6).

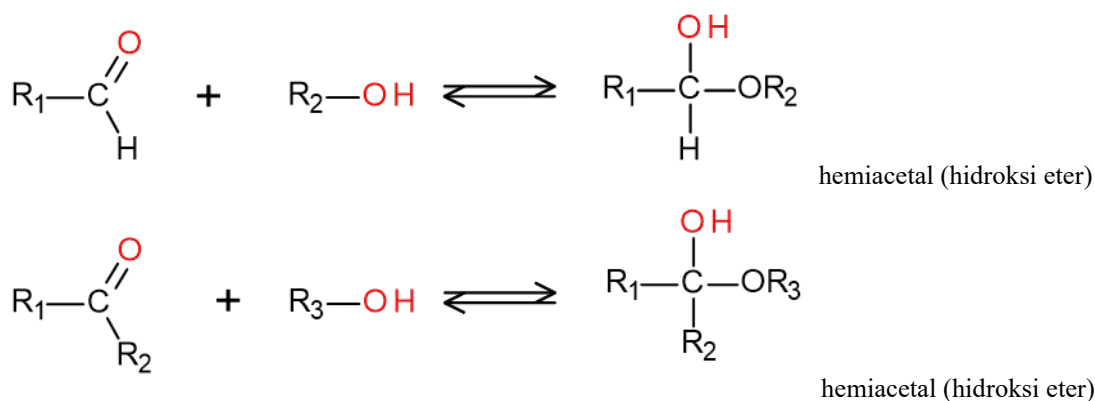
Ketonov ne moremo oksidirati v spojine s podobno molsko maso (slika 7.6).



Slika 7.6: Oksidacija aldehydov in oksidacija etanala s *Tollensovim* reagentom ($\text{Ag}^+/\text{NH}_3(\text{aq})$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$)

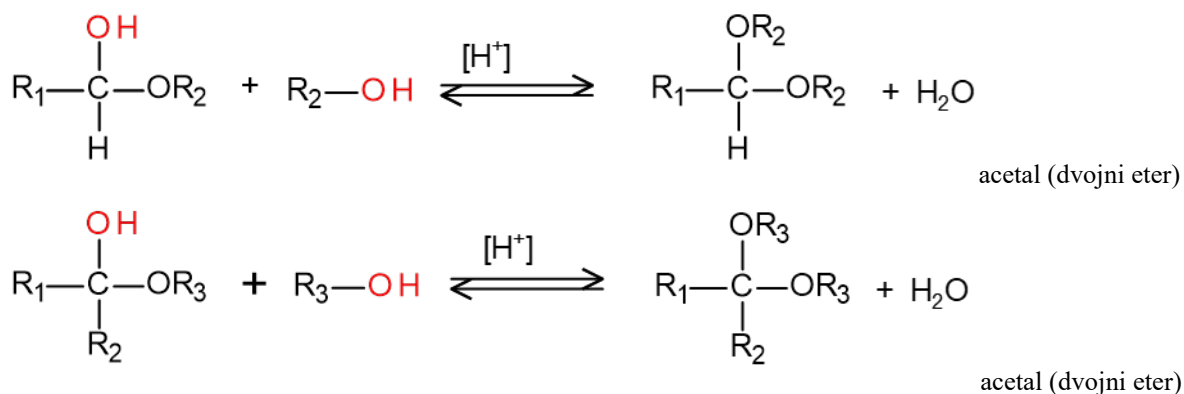
Adicija alkoholov na aldehide ali ketone

Na polarno dvojno vez ($\text{C}=\text{O}$) se lahko adirajo različne polarne molekule z nukleofilnimi lastnostmi, kot so HCN , voda, alkoholi, amini... Reakcija z alkoholi poteka v dveh korakih, v prvem koraku se na karbonilno skupino adira ena molekula alkohola in nastane hemiacetal ali hidroksi eter. Reakcija je ravnotežna z nizko konstanto ravnotežja. (slika 7.7).



Slika 7.7: Adicija alkohola na aldehyd ali keton, nastanek hemiacetala

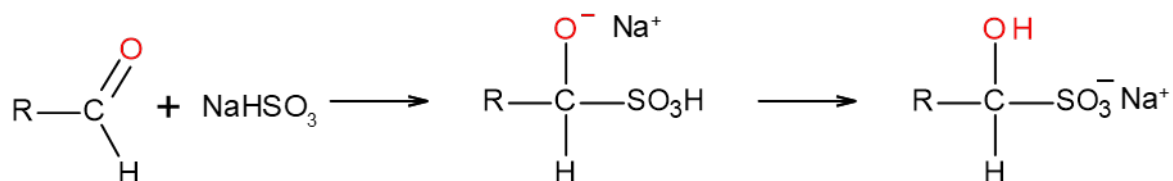
V drugem koraku poteka ob prisotnosti katalizatorja (kisline) substitucija, hemiacetal reagira naprej s še eno molekulo alkohola v bolj stabilen acetal ali dvojni eter (Slika 7.8).



Slika 7.8: Substitucija $-\text{OH}$ skupine v hemiacetalu, nastanek acetala

Adicija natrijevega hidrogen sulfita na karbonilno skupino

Pri adiciji natrijevega hidrogen sulfita (natrijevega hidrogensulfata(IV), NaHSO_3) na karbonilno skupino dobimo slabo topne adicijske produkte (slika 7.9):

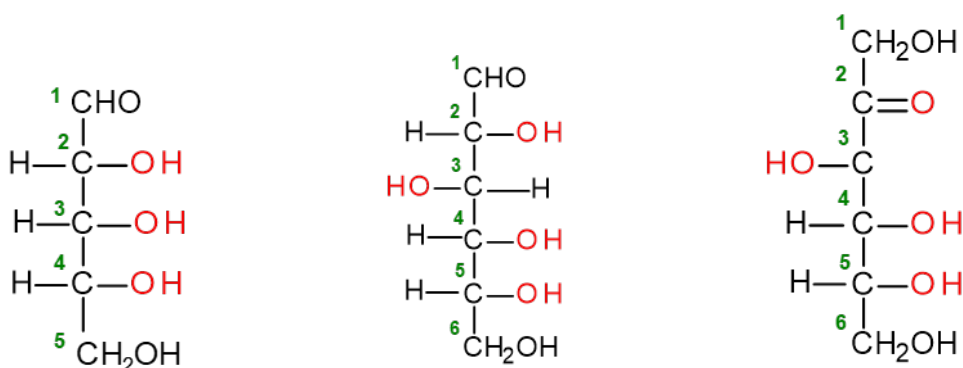


Slika 7.9: Adicija natrijevega hidrogensulfita na aldehyd

7.1.3 Monosaharidi, disaharidi in polisaharidi

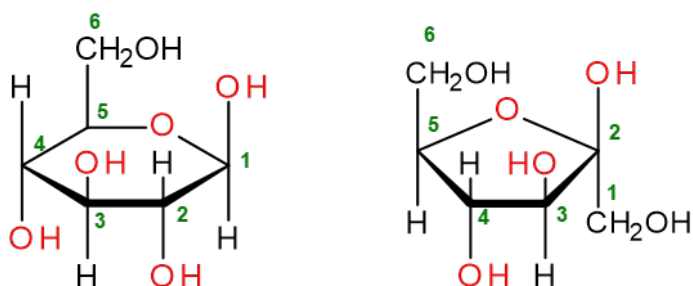
Enostavni sladkorji

Monosaharidi, najenostavnejši ogljikovi hidrati, so polihidroksi aldehydi s karbnilno skupino na C atomu št. 1 (aldoze) ali polihidroksi ketoni s karbnilno skupino na C atomu št. 2 (ketoze). Imajo lahko od 3 do 6 C atomov, v naravi so najpogostejši tisti s 5 in 6 C atomi (pentoze in heksoze). Na sliki 7.10 so riboza, glukoza in fruktoza .



Slika 7.10: Aldopentoza D-riboza (levo), aldohexsoza D-glukoza (sredina) in ketoheksoza D-fruktoza (desno)

Monosaharidi z vsaj 5 C atomi se v naravi nahajajo v ravnotežju s cikličnimi, hemiacetalnimi oblikami. Ciklična oblika nastane z intramolekularno adicijo eno izmed hidroksilnih skupin na karbnilno skupino. Če je v nastalem obroču 5 atomov, obliko imenujemo furanoza, v primeru 6 atomov pa piranoza (Slika 7.11).



Slika 7.11: Primer ciklične oblike glukoze (β -D-glukopiranoza) in fruktoze (β -D-fruktofuranosa)

Glede na velikost delimo ogljikove hidrate na monosaharide, oligosaharide (disaharide) in polisaharide. S hidrolizo monosaharidov ne moremo razgraditi na manjše enote, medtem ko lahko oligosaharide in polisaharide razgradimo na monosaharide.

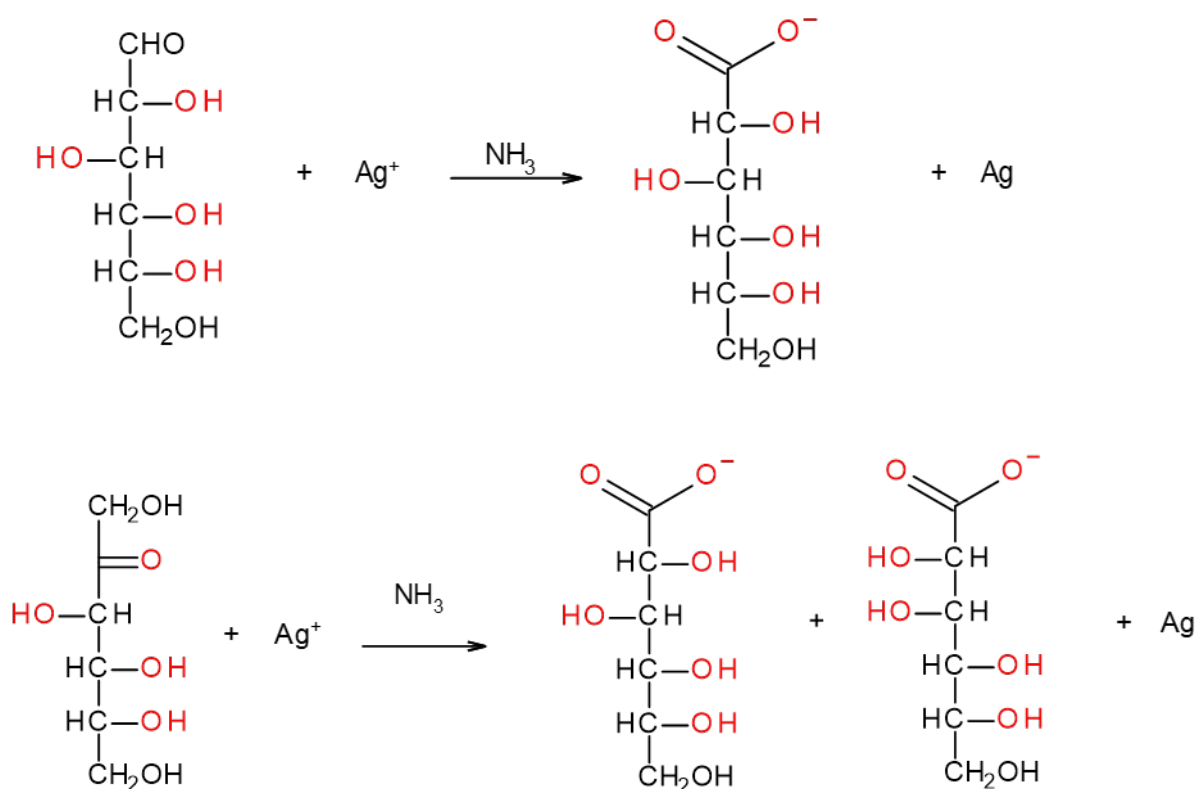
Monosaharidi se med seboj povezujejo v večje ogljikove hidrate s kovalentno, glikozidno vezjo. V oligosaharidih se med seboj poveže 2 do 10 monosaharidov, polisaharidi pa so makromolekule.

Fizikalne in kemijske lastnosti monosaharidov in disaharidov

Monosaharidi in disaharidi so brezbarvne kristalinične spojine pogosto sladkega okusa. Dobro se topijo v vodi, z molekulami vode tvorijo vodikove vezi.

Oksidacije monosaharidov

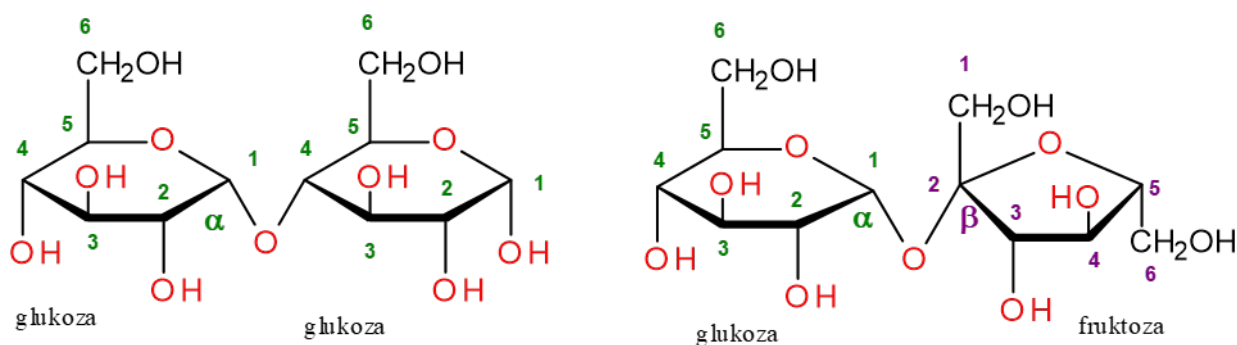
Monosaharidi so, podobno kot aldehidi, močni reducenti. Ker imajo v strukturi poleg aldehydne še vrsto hidroksilnih skupin prihaja pri oksidaciji z različno močnimi oksidanti do različnih oksidacijskih produktov. Oksidacija v alkalnem mediju poteka tudi s ketozami zaradi premestitve karbonylne skupine z drugega na prvi C atom preko endiola. Oksidacija s *Tollensovimi* reagentom je na sliki 7.12.



Slika 7.12: Oksidacija aldoze in ketoze z amonijakalno raztopino srebrovih ionov

Nastanek glikozidne vezi

Monosaharidi se povezujejo med seboj z glikozidno vezjo, pri čemer nastanejo v prvem koraku disaharidi. Na sliki 7.13 je maltoza, sestavljena iz dveh molekul glukoze povezanih z $\alpha(1\rightarrow4)$ glikozidno vezjo in saharoza iz glukoze in fruktoze, ki sta povezani z $\alpha,\beta(1\rightarrow2)$ glikozidno vezjo.



Slika 7.13: Manosa - 2 molekuli glukoze sta povezani z $\alpha(1 \rightarrow 4)$ glikozidno vezjo in saharoza - molekuli glukoze in fuktoze povezani z $\alpha, \beta(1 \rightarrow 2)$ glikozidno vezjo.

7.1.4 Splošen opis postopka povratne titracije

Pri običajni titraciji analit titriramo s titrantom. Pri posredni ali povratni titraciji dodamo raztopini, v kateri analiziramo množino ali koncentracijo želene snovi (analita), znan volumen standardne raztopine reagenta. Počakamo, da snov, ki ji določamo količino, kvantitativno zreagira z reagentom. Po reakciji preostane nekaj reagenta v prebitku, a snovi, ki ji določamo količino (analita), ni več. Prebitno količino reagenta titriramo z drugim reagentom, titrantom. Poiščemo tudi način za določanje končne točke titracije – npr. primeren indikator.

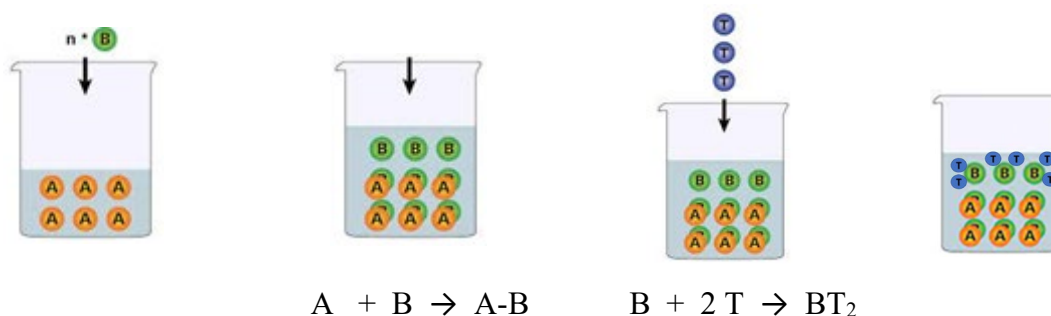
Povratno titracijo uporabljamo:

- če je analit hlapna spojina (npr. NH_3) ali netopna sol (npr. CaCO_3),
- če je reakcija med analitom A in reagentom B prepočasna za neposredno titracijo,
- če je v titracijo vključena reakcija med šibko kislino in šibko bazo,
- kadar ni na voljo ustrezne metode za določitev končne točke direktne titracije.

Značilni primeri povratnih titracij so analize organskih spojin, kot so acetilsalicilna kislina, nekateri aldehidi in analize maščob.

Kako izpeljemo povratno titracijo

Poglejmo si na sliki 7.14. Določamo množino analita A. K neki prostornini raztopine analita A dodamo reagent B v presežku – poznati moramo točno množino dodanega reagenta B. Reagent B kvantitativno zreagira v produkt A-B, kar zahteva določen čas ali povišano temperaturo. Po reakciji med A in B moramo določiti, koliko reagenta B je preostalo in ni zreagiralo s snovjo A v produkt A-B. Prebitno količino reagenta B določamo s titracijo s titrantom T. Kot pri vsaki titraciji morata biti obe vključeni reakciji kvantitativni z znanimi stehiometričnimi faktorji.



Snovi A določamo koncentracijo, dodamo prebitek reagenta B

Ustvarimo pogoje, da A in B kvantitativno reagirata v A-B

Prebitno količino reagenta B določamo s titracijo s titrantom T

Titrimo do končne točke

Slika 7.14: Prikaz povratne titracije

Znano množino dodanega reagenta B zagotovimo z določitvijo slepega vzorca, to je enak postopek kot je postopek povratne titracije, a ne dodamo analita A, ali pa raztopino reagenta B standardiziramo. Tudi za titrant potrebujemo standardno raztopino. Koraki pri povratni titraciji s slepim vzorcem so:

- Standardizacija raztopine titranata - določimo c_T .
- Povratna titracija slepega vzorca - po izvedenih vseh korakih v protokolu z birete odčitamo prostornino raztopine titranta T, porabljeno do končne točke titracije pri titraciji slepega vzorca (poskus, pri katerem ne dodamo analita A); oznaka prostornine $V_{sl.v.}$.
- Povratna titracija vzorca z analitom A - po izvedenih vseh korakih v protokolu z birete odčitamo prostornino raztopine titranta T pri titraciji vzorca z analitom (poskus, pri katerem dodamo analit A); oznaka prostornine V_v .

Izračun povratne titracije

Za izračun povratne titracije moramo neobhodno poznati stehiometrične faktorje obeh reakcij (slika 7.14). Titrant T in reagent B reagirata z množinskim razmerjem, $n_T : n_B = 2 : 1$:

- Množina dodanega reagenta B ($n_{B,ves}$) je množina reagenta B določena pri poskusu slepi vzorec:

$$n_{B,ves} = \frac{n_{T,sl.v.}}{2} = \frac{V_{sl.v.} \cdot c_T}{2} \quad (7.1)$$

- Množina reagenta B, ki ni zreagirala z analitom A, ($n_{B,preb}$), je množina reagenta B določena pri poskusu z dodanim analitom A:

$$n_{B,preb} = \frac{n_{T,v.}}{2} = \frac{V_v \cdot c_T}{2} \quad (7.2)$$

- Reagent B, $n_{B,ves}$ je tako reagiral na dva načina: en del z analitom A, $n_{B,analit\ A}$ in del s titrantom T, $n_{B,preb}$

$$n_{B,ves} = n_{B,analit\ A} + n_{B,preb} \quad (7.3)$$

$$n_{B,analit\ A} = n_{B,ves} - n_{B,preb} = \frac{1}{2} \cdot c_T \cdot (V_{sl.v.} - V_{v.}) \quad (7.4)$$

- Iz reakcije med analitom A in reagentom B (slika 7.14) vidimo, da reagirata z množinskim razmerjem, $n_A : n_B = 1 : 1$:

$$n_A = n_{B,analit\ A} \quad (7.5)$$

V zadnjem koraku premislimo, kako bomo podali količino analita A: kot masno koncentracijo, masni odstotek ali množinsko koncentracijo. Za izračun koncentracije potrebujemo podatek o prostornini raztopine analita A, ki ga uporabimo za analizo.

7.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Na vaji boste spoznali:

- Kvalitativne lastnosti karbonilnih spojin (oksidacija karbonilnih spojin in enostavnih sladkorjev)
- Kvantitativno določanje nekaterih aldehydov s povratno titracijo

7.2.1 Materiali in oprema

- metanal
- etanal
- propanon
- propan-2-ol
- glukoza
- fruktoza
- maltoza
- saharoza
- *Tollensov* reagent
- raztopina natrijevega hidrogensulfita
- jodovica
- škrob
- epruvete, erlenmajerice z obrusom, bireta

7.2.2 Postopek in rezultati

Oksidacije aldehydov (kvalitativna določitev)

V epruveto dajte 2 mL *Tollensovega* reagenta in nekaj kapljic vodne raztopine metanala in epruveto nekoliko segrejte.. Na stenah epruvete se izloči srebro v obliki zrcala. Poskus ponovite še z drugimi spojinami v preglednici 7.1. Rezultate vpišite v preglednico, pozitivno reakcijo označite s + in negativno s – in odgovorite na vprašanja pod preglednico.

Tollensov reagent je 2 % raztopine srebrovega nitrata, ki smo ji dodajali amonijak tako dolgo, da se je oborina raztopila.

Preglednica 7.1: Oksidacija spojin s *Tollensovim* reagentom (srebrovi ioni v raztopini amonijaka)

Spojina	Oksidacija z $\text{Ag}^+/\text{NH}_3(\text{aq})$	Opombe
metanal		
aceton		
propan-2-ol		

Katere karbonilne spojine so reducenti?

Zakaj alkoholi ne reagirajo?

Napišite sheme kemijskih reakcij:

Oksidacije monosaharidov in disaharidov (kvalitativna določitev)

Pripravite si raztopine glukoze, fruktoze, saharoze in laktoze, tako da za nožev konico saharida raztopite v 0,5 mL vode. V epruveto dajte 2 mL raztopine *Tollensovega* reagenta in nekaj kapljic raztopine saharida in nekoliko segrejte na vodni kopeli. Kadar reakcija poteče, se na stenah epruvete ali v raztopini izloči elementarno srebro.

Preglednica 7.2: Oksidacija karbonilnih spojin s Tollensovim reagentom (srebrovi ioni v raztopini amonijaka)

Spojina	Oksidacija z $\text{Ag}^+/\text{NH}_3(\text{aq})$	Opombe
glukoza		
fruktoza		
maltoza		
saharoza		

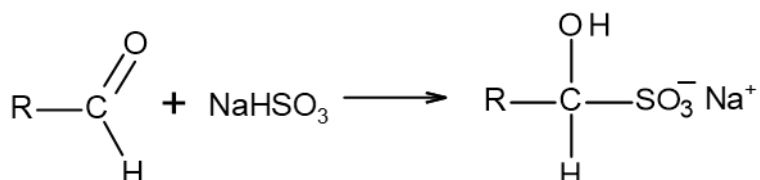
Pojasnite, kateri enostavni sladkorji v preglednici 7.2 so reducenti in zakaj. Reaktivni del molekule saharida obkrožite na slikah 7.11 in 7.13.

Napišite shemo oksidacije glukoze

Kvantitativna določitev aldehydov in metil ketonov

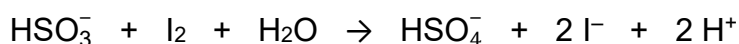
Kvantitativno določevanje aldehydov temelji na reakciji aldehyda s prebitno množino natrijevega hidrogensulfita (Slika 7.15)

Metoda je primerna za določanje koncentracije tistih karbonilnih spojin z veliko konstanto ravnotežja za reakcijo karbonilne spojine z NaHSO_3 , kot so metanal, etanal, benzaldehid, vanilin, fulfural.



Slika 7.15: Adicija natrijevega hidrogensulfita na aldehyd

Množino natrijevega hidrogensulfita določamo z raztopino joda, jodovico. Adicijski produkt aldehyda in NaHSO_3 z jodom ne reagira. Za indikator končne točke titracije uporabimo škrobovico, ki tvori s prvim prebitkom joda vijolično obarvan kompleks:



Postopek

10,0 mL vodne raztopine aldehyda odpipetiramo v 200 mL erlenmajerico z brušenim zamaškom, dodamo 25,0 mL raztopine natrijevega hidrogensulfita, zamašimo, pomešamo in postavimo v temo za 15 minut. Nato vzamemo erlenmajerico iz teme, notranje stene speremo z destilirano vodo, dodamo 3 mL indikatorja škrobovice in titriramo s standardno raztopino jodovice do vijoličnega obarvanja joda s škrobom. Vzoredno naredimo slepi vzorec, pri katerem titriramo 25,0 mL natrijevega hidrogensulfita. Zapišite podatke v preglednico 7.3.

Koncentracija raztopine aldehyda je približno 0,05 mol/L, koncentracija natrijevega hidrogensulfita približno 0,05 mol/L in jodovice približno 0,05 mol/L.

Preglednica 7.3: Volumni porabljene jodovice pri povratni titraciji slepega poskusa in raztopine aldehyda

		zap št.					
		1	2	3	4	5	povprečje
slepi poskus	$V_{\text{sl.v.}}$						
aldehyd	$V_{\text{v.}}$						
	$V_{\text{v.}}$						

Koncentracija jodovice: $c_{I_2} =$

Enačbe kemijskih reakcij in izračuni:

Rezultat:

Sinteza adicijskega produkta aldehida z natrijevim hidrogensulfitom

V erlenmajerico dajte 5,0 mL ledeno hladne raztopine natrijevega hidrogensulfita z masnim odstotkom 39 % in po kapljicah dodajajte 2,5 mL acetona ob stalnem mešanju. Mešajte še 10 minut. Za hitrejšo kristalizacijo produkta dodajte 10,0 mL etanola in 10 minut ohlajajte na ledu. Z vakuumsko filtracijo zberite kristale. Poskušene kristale stehtajte in izračunajte izkoristek.

Enačba kemijske reakcije:

Preglednica 7.4: Volumen (V), molska masa (M), gostota (ρ), masa (m), in množina (n) vseh snovi pri poskusu sinteze adicijskega produkta acetona

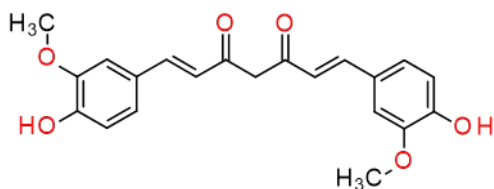
	snov		
količina	NaHSO ₃	aceton	produkt
V			
w			
M			
ρ			
m			
n			
opombe			

Izračun izkoristka:

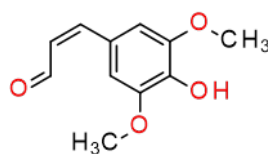
Rezultat:

7.3 NALOGE

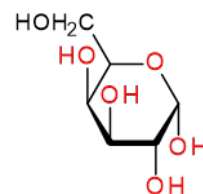
1. Spojinam napišite, v katero skupino spojin sodijo in obkrožite:



a)



b)

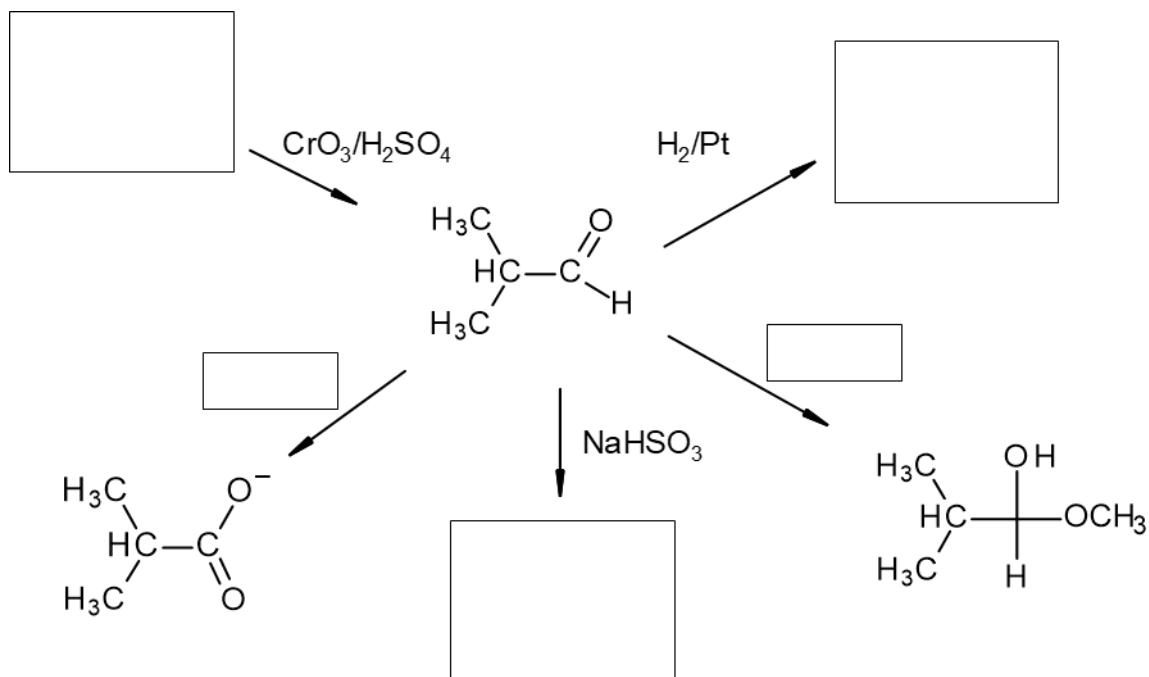


c)

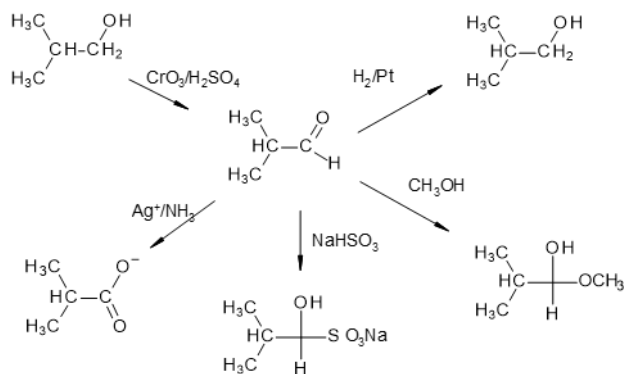
- a) v monosaharidu anomerni C atom,
- b) v aldehydu hidroksilno skupino,
- c) v ketonu karbonilni ogljikov atom

Rezultat: a) keton; b) aldehyd, c) monosaharid

2. V spodnji shemi dopolnite snovi v označenih mestih



Rešitev:



3. Količino vanilina v napitku določamo s povratno titracijo: 50,0 mL napitka dodamo 20,0 mL raztopine natrijevega hidrogensulfata(IV) neznane koncentracije, postavimo v temo, da vanilin kvantitativno zreagira z reagentom. Prebitek reagenta titriramo z raztopino jodovice s koncentracijo 0,0872 mol/L in porabimo 14,2 mL. Vzporedno titriramo slepi vzorec: za 50,0 mL raztopine natrijevega hidrogensulfata(IV) porabimo 48,7 mL jodovice. Napišite enačbe kemijskih reakcij. Kolikšna sta molarna in masna koncentracija vanilina v napitku.

Rezultat: 0,00921 mol/L in 1,40 g/L

4. Vzorcu nečistega kalcijevega karbonata ($m = 1,3415 \text{ g}$) dodamo prebitek dušikove(V) kisline ($V = 150,0 \text{ mL}$ $c = 0,2105 \text{ mol/L}$). Ko poteče reakcija:



prebitek dušikove(V) kisline titriramo z raztopino natrijevega hidroksida s koncentracijo $0,1055 \text{ mol/L}$ in ko porabimo $75,5 \text{ mL}$ dosežemo končno točko.

a) Napišite enačbo titracije dušikove(V) kisline z natrijevim hidroksidom.

b) Kaj je primeren indikator za titracijo?

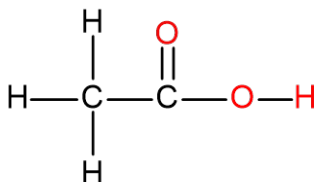
c) Kolikšen je masni odstotek kalcijevega karbonata v vzorcu?

Rezultat: a) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; b) titracija močne kisline z močno bazo, lahko fenolftalein pa tudi metil oranž itd.; c) $88,07 \%$

8 KARBOKSILNE KISLINE IN SINTEZA ACETILSALICILNE KISLINE

8.1 OSNOVE

Karboksilne kisline do del našega vsakodnevnega življenja. Z očetno kislino (slika 8.1) si okisamo solato, mlečno kislino najdemo v jogurtu, jabolčno v jabolčnem soku, citrsko v agrumih, palmitinska in stearinska kislina pa sta del živalskih in rastlinskih maščob.



Slika 8.1: Strukturna formula očetne kisline (etanojska kislina; CH_3COOH)

Funkcionalna skupina karboksilnih kislin je karboksilna skupina, kjer sta na isti C-atom vezana karbonilna ($\text{C}=\text{O}$) in hidroksilna skupina ($-\text{OH}$):



Karboksilne kisline pri poimenovanju dobijo končnico -ojska kislina. Pogosto pa jih poimenujemo tudi s trivialnimi imeni, ki so bila v uporabi, še preden se je začelo uporabljati poimenovanje po IUPACu (preglednica 8.1). Pogosto se navezujejo na naravni izvor kisline.

Preglednica 8.1: Poimenovanje karboksilnih kislin

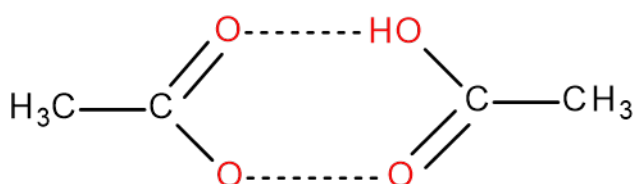
Formula	Trivialno ime	IUPAC poimenovanje	$T_{\text{vrelišča}} (^{\circ}\text{C})$	Topnost v vodi
$\text{H}-\text{COOH}$	mravljična kislina	metanojska kislina	101	dobra
CH_3-COOH	očetna kislina	etanojska kislina	118	dobra
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	propionska kislina	propanojska kislina	141	dobra
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	maslena kislina	butanojska kislina	164	delna
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	valerianska kislina (baldrian)	pentanojska kislina	186	delna

8.1.1 Fizikalne lastnosti karboksilnih kislin

Karboksilne kisline so bolj polarne od alkoholov in karbonilnih spojin, ki smo jih spoznali do sedaj. Tako karbonilni del kot hidroksilni del karboksilne funkcionalne skupine sta polarna in omogočata tvorbo vodikovih vezi, kar vpliva na njihove fizikalne lastnosti.

Temperatura vrelišča

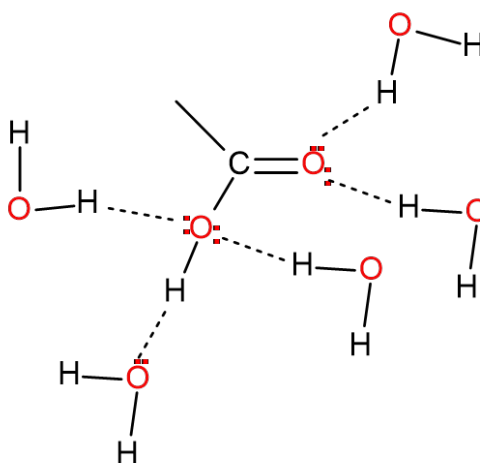
Med vsemi do sedaj obravnavanimi spojinami imajo karboksilne kisline najvišje temperature vrelišča (preglednica 8.1), saj med seboj tvorijo po dve vodikovi vezi in tako nastane dimer (slika 8.2), kar zviša temperaturo vrelišča v primerjavi z molekulami s podobno molekulsko maso.



Slika 8.2: Dimer etanojske kisline

Topnost v vodi

Tako karbonilni del kot hidroksilni del karboksilne funkcionalne skupine omogočata tvorbo vodikovih vezi z vodo (vsaka karboksilna skupina po 5; slika 8.3). Karboksilne kisline z manjšim številom C-atomov (1–4) so zato dobro topne v vodi, medtem ko je topnost tistih z daljšimi verigami precej slabša (preglednica 1). K boljši topnosti podobno kot pri alkoholih pripomore večje število karboksilnih skupin na posamezni molekuli.



Slika 8.3: Vodikove vezi v vodni raztopini karboksilne kisline

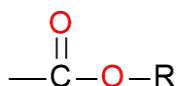
8.1.2 Kemijske lastnosti karboksilnih kislin

Kljub temu, da je karboksilna funkcionalna skupina kombinacija karbonilne in hidroksilne funkcionalne skupine, karboksilne kisline nimajo niti lastnosti karbonilnih spojin (aldehidi, ketoni) niti lastnosti alkoholov. V 2. poglavju (Kisline in baze) ste že spoznali, da so karboksilne kisline šibke kisline in jih lahko nevtraliziramo z bazami. Pri tej vaji pa boste spoznali reakcijo substitucije, pri kateri se hidroksilna skupina zamenja z drugo skupino (alkoholno skupino) in pri tem nastane ester, ki sodi med derivate karboksilnih kislin.

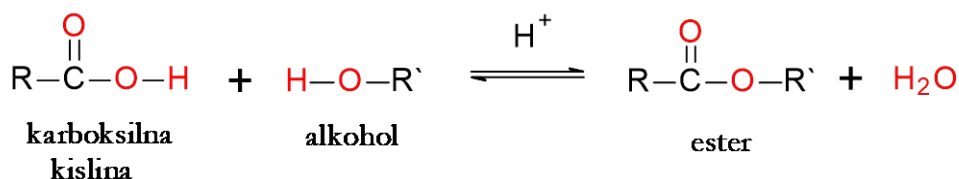
8.1.3 Derivati karboksilnih kislin

Estri

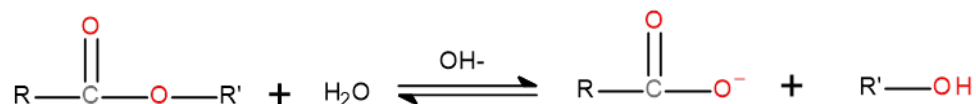
Estri so derivati karboksilnih kislin, pri kateri je $-OH$ skupina zamenjana z $-OR$ skupino. Estrska funkcionalna skupina je:



Estri nastajajo pri esterifikaciji. Esterifikacija je reakcija med karboksilno kislino in alkoholom. Reakcija ponavadi poteka ob prisotnosti močne kisline (npr. H_2SO_4) kot katalizatorja. Splošno reakcijo zapišemo takole:

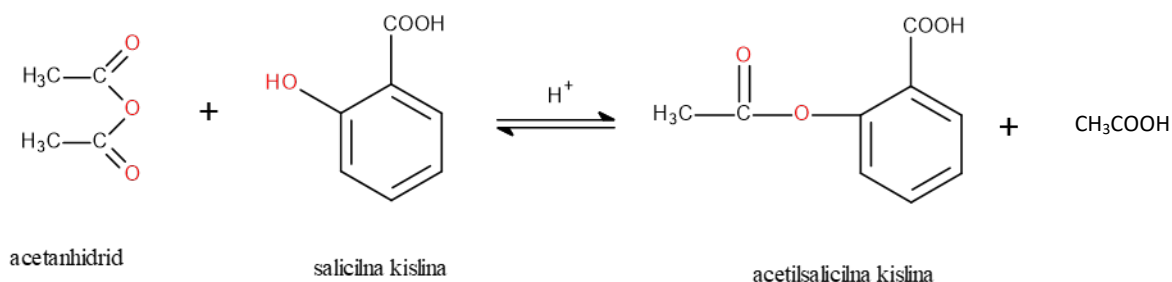


Ta reakcija sodi med reakcije kondenzacije. Ker je reakcija ravnotežna, poteka tudi reakcija v obratni smeri, kjer molekula estra reagira z vodo in pri tem nastane karboksilna kislina in alkohol. Tako reakcijo imenujemo hidroliza (reakcija z vodo). Hidroliza lahko poteka v kislem (kislá hidroliza) ali v bazičnem mediju (bazična hidroliza). Splošno reakcijo za bazično hidrolizo zapišemo takole:



Mnogo estrov ima značilen, pogosto prijeten vonj in so odgovorni za značilne vonje in okuse številnih sadežev in cvetov. Velikokrat jih uporabljamo kot arome v prehrabneni in kozmetični industriji. Poleg tega se estri uporabljajo kot topila, sodelujejo pa tudi pri sintezi različnih organskih spojin. Najpomembnejši estri, ki so gradniki bioloških makromolekul, so estri fosforjeve(V) kisline (fosfatni estri), ki nastanejo pri reakciji med alkoholom in fosforno kislino in jih najdemo v molekulah DNA in v fosfolipidnih membranah.

Zanimiv ester je tudi acetilsalicilna kislina, ki jo poznamo pod komercialnim imenom Aspirin. Nastane pri reakciji med salicilno kislino in očetno kislino, pri čemer sodeluje hidroksilna skupina salicilne kisline in ne karboksilna. Da povečamo izkoristek sinteze, namesto očetne kisline uporabljamo bolj reaktiven acetanhidrid, ki tudi sodi med derivate karboksilnih kislin. Nastane pri reakciji kondenzacije med dvema molekulama očetne kisline. Reakcija sinteze acetilsalicilne kisline je ravnotežna in hitreje poteka v kislem mediju ter pri povišani temperaturi.

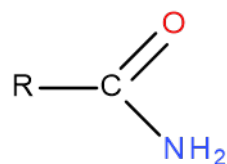


Aktivna snov Aspirina je pravzaprav salicilna kislina, a zaradi svoje kislosti povzroča razjede na želodcu, z esterifikacijo pa škodljive učinke zmanjšamo. V želodcu poteče kislidroliza in iz acetilsalicilne kisline ponovno nastane salicilna kislina.

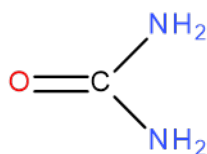
Aspirin sodi v skupino nesteroidnih protivnetnih zdravil in ima analgetične (protibolečinske), antipiretične (znižuje telesno temperaturo) in protivnetne učinke. Poleg tega ima tudi antitrombotične lastnosti, zaradi česar se pogosto uporablja za preprečevanje nastanka krvnih strdkov.

Kislinski amidi

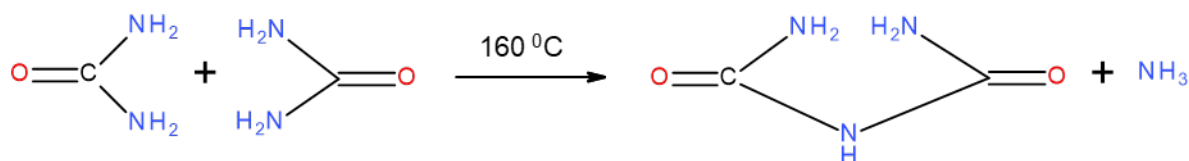
Kislinski amidi so derivati karboksilnih kislin, pri katerih je hidroksilna skupina zamenjana z amino skupino ($-NH_2$). Splošna formula je naslednja:



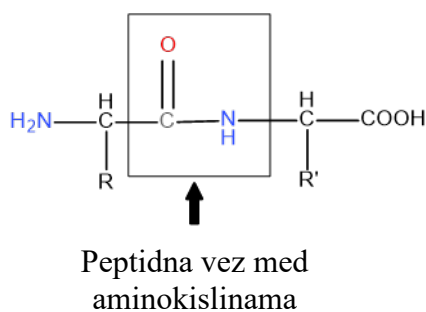
Med kislinske amide sodi tudi sečnina, ki je diamid ogljikove kisline in jo bomo uporabili pri tej vaji. Njena strukturna formula je naslednja:



Sečnina v bazični raztopini hidrolizira, pri čemer se sprošča amonijak. Če segrevamo sečnino na 160 °C, se po dve molekuli ob oddajanju amonijaka med seboj povežeta v amid, imenovan biuret.



Ioni Cu^{2+} z biuretom v bazičnem mediju dajejo vijolično obarvan kompleksni ion. Podobno reagirajo vsi amidi, med drugim tudi proteini, v katerih se aminokisline med seboj povezujejo s peptidno vezjo, ki ravno tako sodi med amidne vezi. Ker je količina nastalega obarvanega kompleksa premo sorazmerna s količino peptidnih vezi in s tem povezano vsebnostjo proteinov, reakcijo v biokemiji pogosto uporabljamo za spektrofotometrično kvantitativno analizo proteinov.



8.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Na vaji boste spoznali tri kemijske reakcije, in sicer esterifikacijo karboksilnih kislin, hidrolizo estrov in biuretsko reakcijo. Izvedli boste tudi sintezo acetilsalicilne kisline (aspirin) in izračunali izkoristek sinteze.

8.2.1 Materiali in oprema

Materiali:

- očetna kislina
- etanol
- koncentrirana H_2SO_4
- raztopina benzojske kisline v etanolu
- etil acetat
- 10 % raztopina NaOH
- sečnina
- 1 % raztopina CuSO_4

- salicilna kislina
- acetanhidrid
- koncentrirana H_3PO_4 (85 %)
- destilirana voda
- led

Oprema:

- epruvete
- kapalke
- električna kuhalna plošča
- vodna kopel
- 50 mL erlenmajerica
- avtomatska pipeta (1 - 5 mL)
- stojalo s prižemami
- filter papir
- presesalna buča
- tehtnica

8.2.2 Postopek in rezultati

Esterifikacija očetne kisline

V epruveto odmerite pbl. 1 mL očetne kisline in pbl. 1 mL etanola ter previdno dodajte pbl. 2 mL konc. H_2SO_4 . Epruveto segrejte na vreli vodni kopeli. Produkt esterifikacije ima značilen vonj. Med rezultate zapišite kemijsko reakcijo, ki je pri tem potekla. Napišite tudi, na kakšen način ste zaznali potek te reakcije!

Esterifikacija benzojske kisline

V epruveto odmerite pbl. 1 mL benzojske kisline v etanolu in previdno dodajte pbl. 1 mL konc. H_2SO_4 . Epruveto segrejte na vreli vodni kopeli. Produkt esterifikacije ima značilen vonj. Med rezultate zapišite kemijsko reakcijo, ki je pri tem potekla. Napišite tudi, na kakšen način ste zaznali potek te reakcije!

Hidroliza etil acetata

V epruveto odmerite pbl. 1 mL etil acetata in dodajte pbl. 5 mL raztopine NaOH ter stresajte. Med rezultate zapišite kemijsko reakcijo, ki je pri tem potekla. Napišite tudi, na kakšen način ste zaznali potek te reakcije!

Biuretska reakcija

V epruveto dajte toliko kristalčkov sečnine, da bo pokrito dno. Segrevajte neposredno na plošči štedilnika, dokler se kristalčki ne stalijo in začnejo izhajati mehurčki amonijaka. Vsebino epruvete ohladite pod tekočo vodo, nastali biuret pa raztopite v pbl. 1 mL destilirane vode.

Raztopini dodajte pbl. 1 mL raztopine NaOH in kapljico raztopine CuSO₄. Med rezultate zapišite kemijsko reakcijo, ki je pri tem potekla. Napišite tudi, na kakšen način ste zaznali potek te reakcije!

Sinteza acetilsalicilne kisline

V 50 mL erlenmajerico odtehtajte pbl. 2 g salicilne kisline (natančno maso zabeležite v preglednico 2). Z avtomatsko pipeto dodajte 5 mL acetanhidrida in 5 kapljic konc. H₃PO₄. Dobro premešajte, tako da imate vse kristalčke salicilne kisline v reakcijski mešanici. Erlenmajerico postavite v vodno kopel, ki ste jo predhodno segreli na pbl. 75 °C. Ob občasnem mešanju s stekleno palčko reakcijsko mešanico segrevajte 15 minut. Potem v erlenmajerico z avtomatsko pipeto dodajte 2 mL destilirane vode, da poteče hidroliza presežnega acetanhidrida. Ko pare očetne kisline prenehajo izhajati, dvignete erlenmajerico nad vodno kopel, z merilnim valjem dodajte 20 mL destilirane vode in ohladite pod tekočo vodo. Erlenmajerico nato postavite v ledeno kopel in drgnite s palčko ob steno erlenmajerice, da se kristali acetilsalicilne kisline čimprej izločijo.

Medtem pripravite papirnat pladenj s filter papirjem, ga označite in stehtajte. Ko se kristali prenehajo izločati (po pbl. 10 minutah), vsebino erlenmajerice prelijte preko filter papirja, ki ste ga rahlo omočili. Pazite, da v erlenmajerici ostane čim manj kristalov produkta. Da pospešite filtracijo, uporabite presesalno bučo, ki ste jo priklopili na vodno črpalko, ki pod filtrom ustvari podtlak. Preostalo vsebino erlenmajerice samo enkrat splaknete z majhno količino vode (< 5 mL). Potem odstranite filter papir s kristali acetilsalicilne kisline na papirnat podstavek. Kristale sušite na sobni temperaturi 1-2 dneva, stehtajte posušeno acetilsalicilno kislino in maso produkta zapišite v preglednico 8.2. Iz podatka o masi salicilne kisline izračunajte teoretični dobitek acetilsalicilne kisline, iz dejanske mase produkta pa izkoristek sinteze.

Esterifikacija očetne kisline

Reakcija:

Opažanja: _____

Esterifikacija benzojske kisline

Reakcija:

Opažanja: _____

Hidroliza etil acetata

Pri izvedbi sledite navodilom v skriptih Laboratorijske vaje iz kemije, zapišite enačbo kemijske reakcije in svoja opažanja.

Reakcija:

Opažanja: _____

Biuretska reakcija

Pri izvedbi sledite navodilom v skriptih Laboratorijske vaje iz kemije, zapišite enačbo kemijske reakcije in svoja opažanja.

Reakcija:

Opažanja: _____

Sinteza acetilsalicilne kisline

Preglednica 8.2: Izkoristek sinteze aspirina

Masa salicilne kisline [g]	
Prostornina acetanhidrida [mL]	
Masa acetanhidrida ($\rho = 1,08 \text{ g/cm}^3$) [g]	
Teoretični dobitek (masa) acetilsalicilne kisline [g]	
Dejanski dobitek (masa) acetilsalicilne kisline [g]	
Izkoristek sinteze [%]	

8.3 NALOGE

1. Napišite reakcijo, ki poteče med fenolom in očetno kislino! Kako imenujmo to kemijsko reakcijo?

Esterifikacija

2. Napišite reakcijo bazične hidrolize acetilsalicilne kisline!
3. Acetilsalicilno kislino smo pripravili iz 3,50 g salicilne kisline (2-hidroksibenzojske kisline), 4,2 g acetanhidrida (anhidrida etanojske kisline) in 3 kapljic katalizatorja (85 % H_3PO_4). Dobili smo 4,03 g produkta.
 - a) Kako imenujemo reakcijo, ki poteče?
 - b) Kaj vse vpliva na izkoristek sinteze? Kako ga povečamo?
 - c) Kateri izmed reagentov in koliko bi ga ostalo v prebitku tudi če bi reakcija potekla popolnoma? Utemeljite z izračunom!
 - d) Kolikšen je teoretičen dobitek acetilsalicilne kisline?
 - e) Izračunajte dejanski izkoristek sinteze!

Odgovori:

- a) esterifikacija
- b) temperatura sinteze, temperatura obarjanja, katalizator
- c) 1,61 g acetanhidrida bi ostalo v presežku
- d) 4,57 g
- e) 88,3 %

9 LIPIDI

9.1 OSNOVE

Lipidi ali maščobe predstavljajo strukturno raznoliko skupino spojin, ki jim je skupno to, da so netopne ali slabo topne v vodi ter topne v nepolarnih organskih topilih. Med lipide sodijo maščobne kisline, triacilgliceroli, fosfolipidi (glicerofosfolipidi in sfingofosfolipidi), glikolipidi (gliceroglikolipidi in sfingoglikolipidi), voski in steroidi (npr. holesterol, steroidni hormoni, žolčne kisline). V organizmu imajo lipidi različne vloge. Triacilgliceroli predstavljajo zalogo energije. Fosfolipidi, glikolipidi in holesterol so del celičnih membran. Voski predstavljajo površinsko zaščitno snov. Steroidni hormoni delujejo kot signalne molekule. Med lipide uvrščamo tudi nekatere vitamine, kot so vit. A, D, E in K.

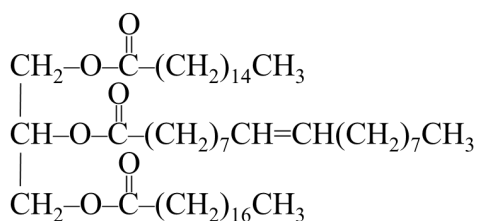
Maščobne kisline so monokarboksilne kisline (ena $-\text{COOH}$ skupina) z nerazvejano ogljikovodikovo verigo. V molekuli vsebujejo sodo število C-atomov (4 in več C-atomov). Glede na to jih delimo na kratkoverižne (manj kot 6 C-atomov), srednjeverižne (6 do 12 C-atomov) in dolgoverižne maščobne kisline (14 in več C-atomov). Največ je takih, ki vsebujejo 16 in 18 C atomov. Glede na prisotnost dvojne vezi v ogljikovodikovi verigi razlikujemo nasičene in nenasičene maščobne kisline. V ogljikovodikovi verigi nasičenih maščobnih kislin so C-atomi povezani samo z enojnimi vezmi. Pri nenasičenih maščobnih kislinah so C-atomi povezani tudi z eno dvojno vezjo (enkrat nenasičene oz. mononenasičene maščobne kisline) ali z dvema oz. več dvojnimi vezmi (večkrat nenasičene oz. polinenasičene maščobne kisline). Med njimi sta dve esencialni maščobni kislini, linolna (18:2) in α -linolenska (18:3) kislina. Posamezne dvojne vezi v ogljikovodikovi verigi večkrat nenasičenih maščobnih kislin so običajno med seboj ločene z metilensko skupino ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$). Glede na konfiguracijo ob dvojni vezi ločimo *cis*- in *trans*- izomere maščobnih kislin. V bioloških sistemih se nahajajo v glavnem *cis* maščobne kisline. V industrijsko predelanih maščobah, v mlečni maščobi prežvekovalcev ter še v nekaterih bioloških sistemih se nahajajo tudi *trans* maščobne kisline.

Med večkrat nenasičenimi maščobnimi kislinami je skupina večkrat nenasičenih $\omega 3$ maščobnih kislin, ki so zaradi svoje biološke vloge v prehrani še posebno zaželeni. Na drugi strani pa naj bi bila prehrana z visokim deležem nasičenih maščobnih kislin povezana s tveganjem za nastanek srčno-žilnih bolezni. Vsebnost *trans* maščobnih kislin v živilih je zakonsko omejena, saj povečujejo tveganje za nastanek srčno-žilnih bolezni, pojavnost vnetnih procesov ter motnje v presnovi.

Struktura maščobnih kislin vpliva na njihove fizikalne lastnosti, kot sta npr. temperatura tališča ($T_{\text{tališča}}$) in gostota. $T_{\text{tališča}}$ je odvisna od dolžine ogljikovodikove verige in stopnje nenasičenosti. Daljša ogljikovodikova veriga pomeni višjo $T_{\text{tališča}}$. Npr. $T_{\text{tališča}}$ lavrinske kisline (14:0) je 43 °C in $T_{\text{tališča}}$ stearinske kisline (18:0) je 70 °C. $T_{\text{tališča}}$ nasičenih maščobnih kislin je višja od $T_{\text{tališča}}$ nenasičenih maščobnih kislin. Več kot je dvojnih vezi, nižja je $T_{\text{tališča}}$. Npr. $T_{\text{tališča}}$ oleinske kisline (18:1) je 14 °C in $T_{\text{tališča}}$ α -linolenske kisline (18:3) je -11 °C. $T_{\text{tališča}}$ *cis* maščobnih kislin je nižja od *trans*- izomer. Gostota nasičenih maščobnih kislin je večja od gostote nenasičenih maščobnih kislin.

Nenasičene maščobne kisline ob ustreznih pogojih razmeroma hitro vstopajo v reakcije oksidacije. V organizmu oz. v celici so posledice oksidativnega stresa vezane tako na lipidno oksidacijo kot tudi na reakcije oksidacije, ki poškodujejo molekule proteinov in DNA. V živilih so oksidativne spremembe vezane predvsem na lipidno oksidacijo, ki vodi v poslabšanje arome (tvorba karbonilnih spojin z neprijetno aromo po žarkem - oksidativna žarkost), prehranske vrednosti (oksidacija esencialnih maščobnih kislin, reakcije pretvorbenih produktov lipidne oksidacije s proteini in vitamini), varnosti (nastanek toksičnih spojin) in videza.

Maščobne kisline so v bioloških sistemih večinoma del kompleksnejših molekul. Voski so zmes različnih spojin, med katerimi prevladujejo estri maščobnih kislin in višjih alkoholov. V acilglicerolih (mono-, di- in triacilgliceroli) so maščobne kisline z estrsko vezjo povezane z glicerolom. V glicerofosfolipidih sta maščobni kislini z estrsko vezjo vezani na dveh –OH skupinah v molekuli glicerola in na tretjo –OH skupino je z estrsko vezjo vezana fosfatna skupina z zaestrenim amino alkoholom. Sfingofosfolipidi imajo v svoji strukturi amino dialkohol sfingozin, na katerega je z amidno vezjo vezana maščobna kislina in z estrsko vezjo fosfatna skupina z zaestrenim amino alkoholom. Pri sfingoglikolipidih je na sfingozin namesto fosfatne skupine z glikozidno vezjo vezan mono- ali oligosaharid.



Slika 9.1: Palmitoil-oleoil-stearoil-glicerol

V triacilglicerolih so maščobne kisline vezane na vseh treh –OH skupinah glicerola. Na sliki 9.1 je kot primer prikazan triacilglicerol, ki vsebuje palmitinsko, oleinsko in stearinsko kislino. V primeru, da so na molekulo glicerola vezane tri enake maščobne kisline, govorimo o enostavnem triacilglicerolu. Če so vezane različne maščobne kisline, govorimo o mešanem triacilglicerolu. Masti in olja so zmes različnih mešanih triacilglicerolov. Pri sobni temperaturi (25 °C) so masti v trdnem ali poltrdnem agregatnem stanju in olja v tekočem agregatnem stanju. Razlika je posledica tega, da masti sestavljajo triacilgliceroli, ki vsebujejo večinoma nasičene maščobne kisline. Olja sestavljajo triacilgliceroli, ki vsebujejo večinoma enkrat- in večkrat nenasičene maščobne kisline. Čista olja in masti so brez barve, vonja in okusa.

V masteh in oljih le manjši del maščobnih kislin ni vezan na glicerol. To so t.i. proste maščobne kisline. Prisotnost prostih maščobnih kislin v masteh in oljih je posledica hidrolize estrske vezi v molekuli acilglicerola. Njihova prisotnost ni zaželena, saj povzročajo neprijetno aromo (hidrolitska žarkost), zmanjšano oksidativno stabilnost in še vrsto drugih pomanjkljivosti.

Lastnosti maščob (fizikalne in kemijske lastnosti, biološka vloga, prehranska vrednost) so odvisne od maščobnokislinske sestave (od tega, katere in koliko posamezne maščobne kisline je prisotne). Uveljavljena metoda za njihovo določitev je plinska kromatografija.

9.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Pri vaji boste rastlinskim oljem, ki so različnega botaničnega porekla, določili nekaj značilnih maščobnih števil: kislinsko število, saponifikacijsko število in jodovo število.

9.2.1 Materiali in oprema

- rastlinska olja različnega botaničnega porekla (sončnično, repično, oljčno, ...)
- standardna vodna raztopina kalijevega hidroksida (KOH) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)
- standardna vodna raztopina klorovodikove kisline (HCl) ($c = 0,5 \text{ mol/L}$)
- standardna vodna raztopina natrijevega tiosulfata(VI) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)
- etanolna raztopina KOH ($c = 0,5 \text{ mol/L}$)
- vodna raztopina kalijevega jodida (KI) ($w_{\text{KI}} = 15 \%$)
- raztopina jodovega bromida (IBr) v očetni kislini ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)
- zmes etanola in etra ($V_{\text{etanol}}:V_{\text{eter}} = 1:1$)
- kloroform
- indikator fenolftalein
- škrobovica
- destilirana voda
- erlenmajerice (300 mL)
- erlenmajerice z brušenim zamaškom (300 mL)
- merilni valji (10, 20 mL)
- čaše (50, 100 mL)
- polnilne pipete (25 mL)
- nagibne pipete po Kippu
- polavtomatske birete
- povratni hladilnik
- analitska tehtnica

9.2.2 Postopek in rezultati

Kislinsko število

Kislinsko število je podatek o vsebnosti prostih maščobnih kislin v maščobi. Definirano je kot masa KOH, ki nevtralizira vse proste maščobne kisline v 1 g maščobe:

$$K\check{S} = \frac{m_{\text{KOH nevtralizac.}}}{m_{\text{olje}}} \quad (9.1)$$

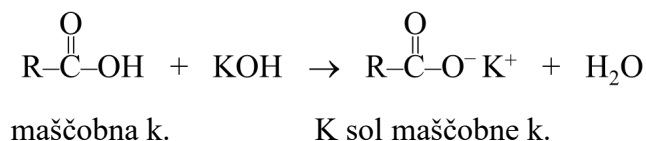
kjer je:

$K\check{S}$ kislinsko število

$m_{\text{KOH nevtralizac.}}$ masa KOH, ki nevtralizira vse proste maščobne kisline (mg)

m_{olje} masa olja (g)

Določitev temelji na reakciji nevtralizacije prostih maščobnih kislin, ki poteče, ko raztopino olja titriramo z raztopino KOH:



Pri tem velja, da je množina prostih maščobnih kislin enaka množini KOH, ki je potrebna za nevtralizacijo:

$$n_{\text{proste mašč. kisline}} = n_{\text{KOH nevtralizac.}} \quad (9.2)$$

Množino KOH oz. maso KOH, ki je potrebna za nevtralizacijo, izračunamo iz prostornine raztopine KOH pri titraciji do končne točke:

$$n_{\text{KOH nevtralizac.}} = c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{raztopina KOH}} \quad (9.3)$$

$$m_{\text{KOH nevtralizac.}} = n_{\text{KOH nevtralizac.}} \cdot M_{\text{KOH}} \quad (9.4)$$

Postopek

V erlenmajerico zatehtate od 2,0 g do 5,0 g olja, z merilnim valjem dodate 10 mL zmesi etanola in etra ($V_{\text{etanol}}:V_{\text{eter}} = 1:1$) in raztopite. Dodate nekaj kapljic indikatorja fenolftaleina in titirate s standardno vodno raztopino KOH (vrednost za točno koncentracijo KOH boste dobili v laboratoriju) do končne točke, to je do preskoka barve indikatorja v rožnato.

Meritve

masa olja, $m_{\text{olja}} = \dots\dots\dots$

koncentracija KOH, $c_{\text{KOH}} = \dots\dots\dots$

prostornina KOH pri titraciji do končne točke, $V_{\text{raztopina KOH}} = \dots\dots\dots$

Izračuni

Rezultat

Kislinsko število olja, $K\check{S}$ =

Saponifikacijsko (estrsko) število

Saponifikacijsko (estrsko) število je podatek o dolžini ogljikovodikovih verig maščobnih kislin (molski masi maščobnih kislin), zaestrenih v triacilglicerolih. Definirano je kot masa KOH, ki je potrebna za popolno hidrolizo estrskih vezi v triacilglicerolih v 1 g maščobe:

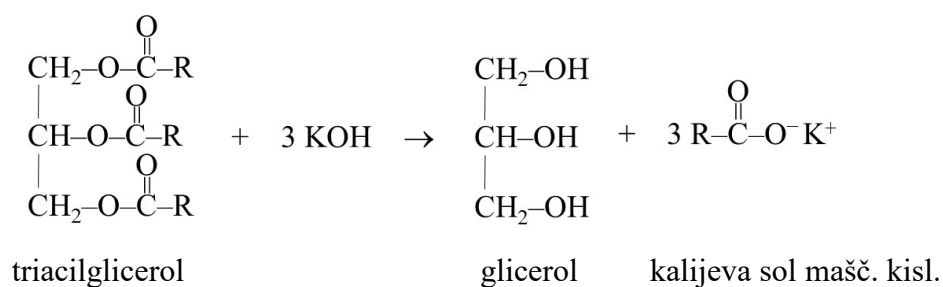
$$S\check{S} = \frac{m_{\text{KOH hidroliza}}}{m_{\text{olje}}} \quad (9.5)$$

kjer je:

$S\check{S}$	saponifikacijsko število
$m_{\text{KOH hidroliza}}$	masa KOH za popolno hidrolizo estrskih vezi (mg)
m_{olje}	masa olja (g)

Krajše ogljikovodikove verige maščobnih kislin v 1 g maščobe pomenijo več molekul maščobnih kislin, ki so z estrsko vezjo povezane z glicerolom, torej več estrskih vezi in večje $S\check{S}$. $S\check{S}$ je obratno sorazmerno z molsko maso zaestrenih maščobnih kislin.

Določitev temelji na reakciji alkalne hidrolize estra (saponifikacija):



Izvedemo povratno titracijo, tako da k olju dodamo prebitno (presežno) množino KOH. Množino KOH, preostalega po saponifikaciji, določimo s titracijo z raztopino HCl; to je analiza vzorca. Celotno množino dodanega KOH, ki je na voljo, določimo tako, da vzporedno izvedemo analizo slepega vzorca.

Pri tem velja, da je množina KOH, preostalega po saponifikaciji, enaka množini HCl, ki jo izračunamo iz prostornine raztopine HCl pri titraciji v analizi vzorca:

$$n_{\text{KOH preostali}} = n_{\text{HCl vz.}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{raztopina HCl vz.}} \quad (9.6)$$

Množina KOH, dodanega olju, je enaka množini HCl, ki jo izračunamo iz prostornine raztopine HCl pri titraciji v analizi slepega vzorca:

$$n_{\text{KOH celotni}} = n_{\text{HCl sl.vz.}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{raztopina HCl sl.vz.}} \quad (9.7)$$

Množina KOH oz. masa KOH, ki je potrebna za hidrolizo estrskih vezi, predstavlja razliko:

$$n_{\text{KOH hidroliza}} = n_{\text{KOH celotni}} - n_{\text{KOH preostali}} = c_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{raztopina HCl sl.vz.}} - V_{\text{raztopina HCl vz.}}) \quad (9.8)$$

$$m_{\text{KOH hidroliza}} = n_{\text{KOH hidroliza}} \cdot M_{\text{KOH}} \quad (9.9)$$

Postopek

Analiza vzorca: v erlenmajerico z brušenim zamaškom zatehtate 2,0 g olja, s polnilno pipeto dodate 25,0 mL etanolne raztopine KOH, priklopite na povratni hladilnik in segrevate na vodni kopeli dokler se zmes ne zbistri (pribl. 30 min). Ohladite, notranje stene erlenmajerice sperete z destilirano vodo, dodate nekaj kapljic indikatorja fenolftaleina in titrirate s standardno vodno raztopino HCl do končne točke, to je do razbarvanja in na bireti odčitajte $V_{\text{raztopina HCl vz.}}$.

Analiza slepega vzorca: izvedete jo na enak način kot analizo vzorca, le da v tem primeru ne dodate olja; pri titraciji s standardno vodno raztopino HCl do končne točke na bireti odčitajte $V_{\text{raztopina HCl sl.vz.}}$.

Meritve

masa olja, $m_{\text{olja}} = \dots\dots\dots$

koncentracija HCl, $c_{\text{HCl}} = \dots\dots\dots$

prostornina HCl pri titraciji v analizi vzorca, $V_{\text{raztopina HCl vz.}} = \dots\dots\dots$

prostornina HCl pri titraciji v analizi slepega vzorca, $V_{\text{raztopina HCl sl.vz.}} = \dots\dots\dots$

Izračuni

Rezultat

Saponifikacijsko število olja, $S\check{S}$ =

Jodovo število

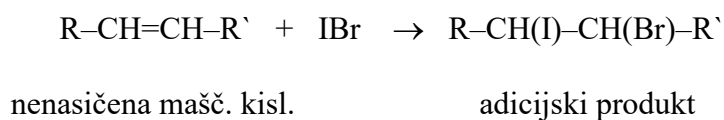
Jodovo število je podatek o stopnji nenasičenosti maščobnih kislin v maščobi. Definirano je kot masa joda, ki se adira na maščobne kisline v 100 g maščobe:

$$I\check{S} = \frac{m_{I_2 \text{ adicija}}}{m_{\text{olje}}} \cdot 100 \quad (9.10)$$

kjer je:

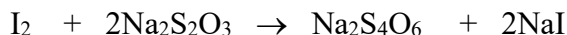
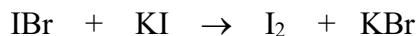
$I\check{S}$	jodovo število
$m_{I_2 \text{ adicija}}$	masa joda, ki se adira na maščobne kisline (g)
m_{olje}	masa olja (g)

Čeprav izrazimo število z maso adiranega I_2 , temelji določitev na reakciji adicije jodovega bromida na dvojne vezi:



Več nenasičenih maščobnih kislin predstavlja več dvojnih vezi (večja stopnja nenasičenosti) in pomeni večjo množino adiranega jodovega bromida in večje $I\dot{S}$.

Izvedemo povratno titracijo, tako da k olju dodamo prebitno (presežno) množino IBr. Množino I_2 , ki se ob dodatku KI sprosti iz preostalega IBr, določimo s titracijo z raztopino $Na_2S_2O_3$; to je analiza vzorca. Množino I_2 , ki se sprosti iz celotne množine dodanega IBr, določimo tako, da vzporedno izvedemo analizo slepega vzorca.



Kot je razvidno iz urejene enačbe reakcije, je množinsko razmerje $I_2 : Na_2S_2O_3 = 1 : 2$.

Množino I_2 , ki se sprosti iz IBr, preostalega po adiciji, izračunamo iz prostornine raztopine $Na_2S_2O_3$ pri titraciji v analizi vzorca:

$$n_{I_2 \text{ preostali}} = \frac{n_{Na_2S_2O_3 \text{ vz.}}}{2} = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{\text{raztopina } Na_2S_2O_3 \text{ vz.}}}{2} \quad (9.11)$$

Množino I_2 , ki se sprosti iz celotne množine dodanega IBr, izračunamo iz prostornine raztopine $Na_2S_2O_3$ pri titraciji v analizi slepega vzorca:

$$n_{I_2 \text{ celotni}} = \frac{n_{Na_2S_2O_3 \text{ sl.vz.}}}{2} = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{\text{raztopina } Na_2S_2O_3 \text{ sl.vz.}}}{2} \quad (9.12)$$

Množina I_2 oz. masa I_2 za adicijo predstavlja razliko:

$$n_{I_2 \text{ adicija}} = n_{I_2 \text{ celotni}} - n_{I_2 \text{ preostali}} = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \cdot (V_{\text{raztopina } Na_2S_2O_3 \text{ sl.vz.}} - V_{\text{raztopina } Na_2S_2O_3 \text{ vz.}})}{2} \quad (9.13)$$

$$m_{I_2 \text{ adicija}} = n_{I_2 \text{ adicija}} \cdot M_{I_2} \quad (9.14)$$

Postopek

Analiza vzorca: v erlenmajerico z brušenim zamaškom zatehtate 0,5 g olja, z merilnim valjem dodate 15,0 mL kloroforma in raztopite. Z nagibno pipeto po Kippu dodate 30 mL raztopine IBr v očetni kislini, premešate in postavite v temo za 30 min. Zatem z nagibno pipeto po Kippu dodate 20,0 mL raztopine KI, premešate, notranje stene erlenmajerice sperete z destilirano vodo in titirate s standardno vodno raztopino $Na_2S_2O_3$ do bledorumene barve. Dodate nekaj mL škrobovice (raztopina se obarva temno modro), nadaljujete s titracijo dokončne točke, to je do razbarvanja in na bireti odčitajte $V_{\text{raztopina } Na_2S_2O_3 \text{ vz.}}$.

Analiza slepega vzorca: izvedete jo na enak način kot analizo vzorca, le da v tem primeru ne dodate olja; pri titraciji do končne točke s standardno vodno raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na bireti odčitajte $V_{\text{raztopina Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ sl.vz.}}$.

Meritve

masa olja, $m_{\text{olje}} = \dots\dots\dots$

koncentracija $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \dots\dots\dots$

prostornina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pri titraciji v analizi vzorca, $V_{\text{raztopina Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ vz.}} = \dots\dots\dots$

prostornina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pri titraciji v analizi slepega vzorca, $V_{\text{raztopina Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ sl.vz.}} = \dots\dots\dots$

Izračuni

Rezultat

Jodovo število olja, $I\check{S} = \dots\dots\dots$

9.3 NALOGE

1. Kislinsko število neke maščobe je 2,2. Koliko mg KOH potrebujemo za nevtralizacijo prostih maščobnih kislin v 1,5 g te maščobe? Kolikšna množina prostih maščobnih kislin je prisotna v dani masi maščobe?

Odgovor: Potrebujemo 3,3 mg KOH. V dani masi maščobe je $5,9 \cdot 10^{-5}$ mol prostih maščobnih kislin.

2. Katero olje je z vidika kakovosti ustrežnejše: olje s kislinskim številom 0,3 ali olje s kislinskim številom 1,3?

Odgovor: Prisotnost prostih maščobnih kislin v olju ni zaželena, zato je po kakovosti ustrežnejše olje s kislinskim številom 0,3.

3. V maščobi s saponifikacijskim številom 100 je povprečna molska masa zaestrenih maščobnih kislin večja ali manjša od maščobe s saponifikacijskim številom 180?

Odgovor: Povprečna molska masa zaestrenih maščobnih kislin je večja v maščobi s saponifikacijskim številom 100.

4. V maščobi z jodovim številom 78 je stopnja nenasičenosti maščobnih kislin večja ali manjša od maščobe z jodovim številom 95?

Odgovor: Stopnja nenasičenosti maščobnih kislin je manjša v maščobi z jodovim številom 78.

5. Saponifikacijsko število neke maščobe je 154. Kolikšno množino KOH potrebujemo za popolno hidrolizo estrskih vezi v 2,2 g te maščobe? Kolikšna množina glicerola pri tem nastane?

Odgovor: Za popolno hidrolizo potrebujemo $6,0 \cdot 10^{-3}$ mol KOH. Nastane $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol glicerola.

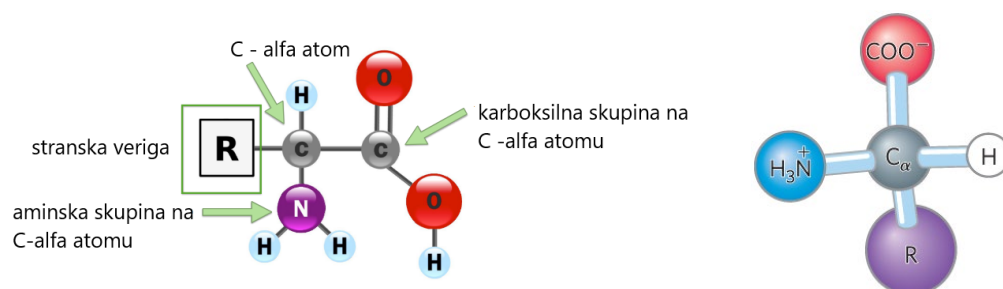
6. Jodovo število neke maščobe je 78. Kolikšna množina dvojnih vezi ($-\text{CH}=\text{CH}-$) je v 1,5 g te maščobe?

Odgovor: V dani masi maščobe je $4,6 \cdot 10^{-3}$ mol dvojnih vezi.

10 AMINOKISLINE

10.1 OSNOVE

Aminokisline so spojine, ki imajo na alfa-ogljikov atom vezano aminske (-NH₃⁺) in karboksilno (-COO⁻) skupino, stransko verigo (-R) in vodikov atom (-H) (slika 10.1). Naboj na amski in karboksilni skupini ter stranski verigi je odvisen od pH raztopine aminokisline. Skupine in vodikov atom, ki so vezani na alfa-C atom, so v prostoru razporejeni v obliki tetraedra.



Slika 10.1: Splošna strukturna in kroglična formula aminokislin

Večina aminokislin, ki so gradniki proteinov v organizmih, ima L-konfiguracijo (slika 10.2). Najbolj enostavna aminokislina je glicin, v kateri je stranska veriga vodikov atom in je edina aminokislina, ki ni optično aktivna, ker alfa-C atom ni stereogeni center. Stranske verige v aminokislinah so lahko nepolarne, polarne brez naboja pri fiziološkem pH in polarne z nabojem pri fiziološkem pH (preglednica 10.1).



Slika 10.2: Prikaz L- in D- enantiomerov za aminokislino alanin

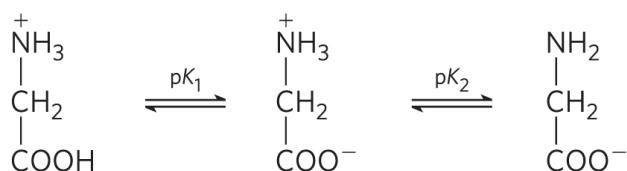
Preglednica 10.1: Delitev aminokislin glede na strukturo stranske verige, R

nepolarne	-OH v R	-COOH v R	-NH ₂ v R	aromatske	S v R	druge
glicin	serin	asparaginska kislina	lizin	fenilalanin	cistein	asparagin
alanin	treonin	glutaminska kislina	arginin	tirozin	metionin	glutamin
levcin	tirozin		histidin	triptofan		selenocistein
izolevcin						
valin						
prolin						

10.1.1 Fizikalno kemijske lastnosti aminokislin

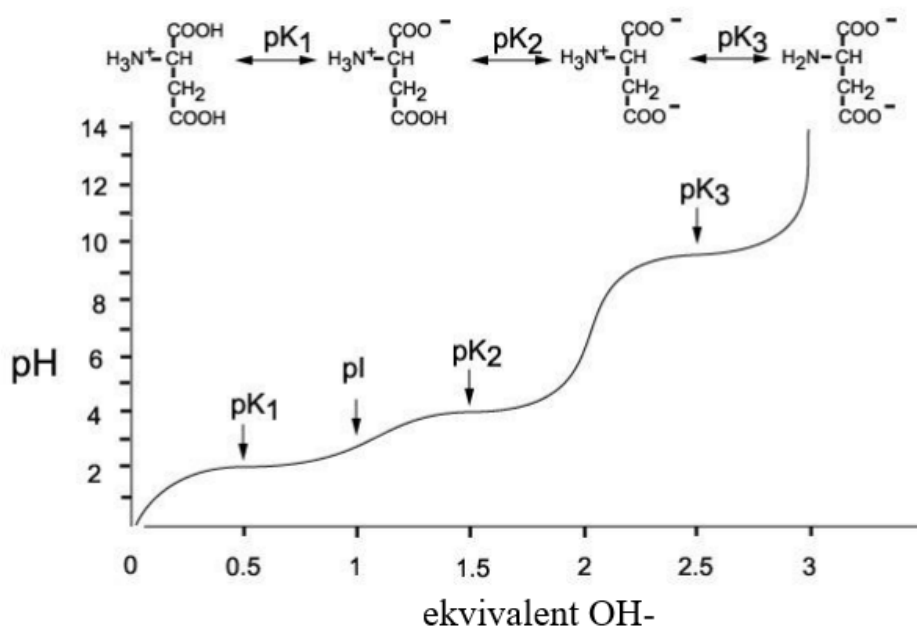
Vse aminokisline, z izjemo prolina in hidroksiprolina, so dokaj dobro topne v vodi in praktično netopne v etanolu in drugih organskih topilih.

Aminokisline so ionske spojine. V trdnem stanju obstajajo aminokisline v dipolarni obliki, v obliki iona dvojčka ali s tujko zwitteriona. V vodnih raztopinah aminokislin je prevladujoča ionska oblika odvisna od pH raztopine. pK_a karboksilne (α -COOH) skupine je v aminokislinah od 2 do 2,5, pK_a aminske skupine (α -NH₃⁺) pa se giblje okoli 9 do 10. Tako v raztopinah v zelo kislem mediju prevladujejo kationske oblike aminokislin, v zelo bazičnem mediju pa anionske oblike. pH vrednost, pri kateri prevladuje struktura aminokisline z 0 neto nabojem, se imenuje izoelektrična točka, pI (slika 10.3). Pri nevtralnih aminokislinah je pI okoli 6, pri aminokislinah z dodatno kisló ali bazično skupino pa je premaknjena k nižjemu ali višjemu pH. Aminokisline lahko reagirajo s kisljinami in bazami, so torej amfoterne spojine.



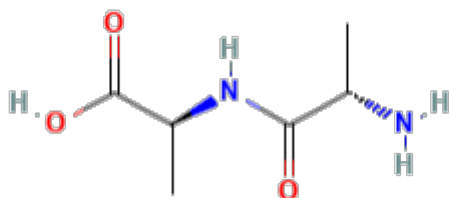
Slika 10.3: Prevladujoče strukture aminokisline glicin pri pH med $pK_a(\alpha\text{-COOH}) = 2,35$ in $pK_a(\alpha\text{-NH}_3^+) = 9,78$. Glicin v obliki iona dvojčka prevladuje pri izoelektrični točki 6,06.

Kislinsko-bazne lastnosti aminokislin lahko določimo tudi s titracijo. Pri tem postopku se aminokislino raztopi v klorovodikovi kislini, tako da je vsa aminokislina v prevladujoči kationski obliki. Kislo raztopino aminokisline se titrira z raztopino NaOH in meri pH. Odvisnost pH raztopine aminokisline od dodane količine raztopine NaOH podaja titracijska krivulja (slika 10.4.).



Slika 10.4: Titracijska krivulja za asparaginsko aminokislino. pK_1 je na sredini prvega platoja in je enaka pK_a (α -COOH), pI je na sredini strmega dela krivulje in je aminokislina v obliki iona dvojčka, pK_2 je na sredini drugega platoja in je enaka $pK_a(R\text{-COOH})$, pK_3 je na sredini tretjega platoja titracijske krivulje in je enaka $pK_a(\alpha\text{-NH}_3^+)$

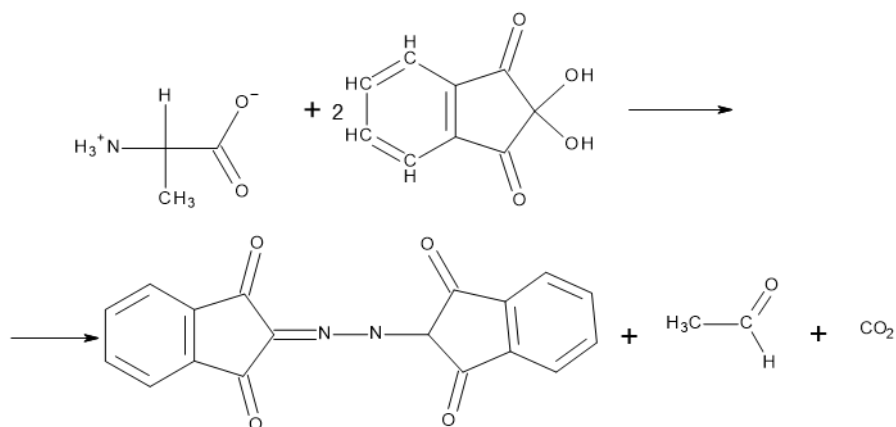
Z izjemo glicina, so vse aminokislino optično aktivne. V peptidih in proteinih so aminokislino povezane s kovalentno, peptidno vezjo (slika 10.5).



Slika 10.5: Dipeptid L-alanil-L-alanin

Kvalitativna določitev aminokislin

Specifična reakcija α -aminokislin je reakcija z barvilom ninhidrin. Pri tej reakciji nastane modro vijolično obarvan produkt (slika 10.6) razen s prolinom in hidroksiprolinom, ki v reakciji z ninhidrinom tvorita rumeno obarva produkt. Reakcija z ninhidrinom je primerna za detekcijo α -aminokislin v zelo nizkih koncentracijah in jo lahko uporabimo tudi za kvantitativno določitev prostih, skupnih α -aminokislin v ppm koncentracijah.

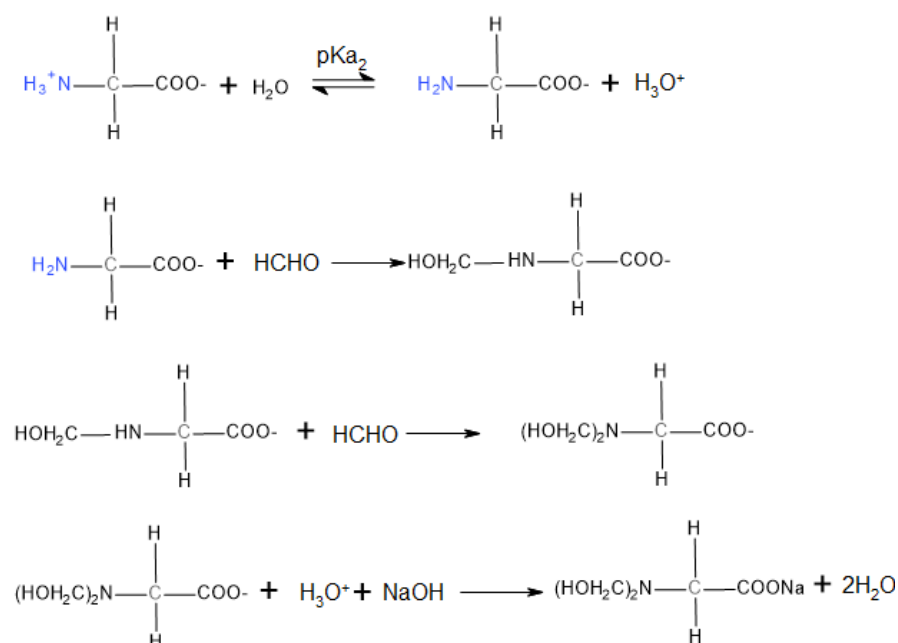


Slika 10.6: Reakcija barvila ninhidrin z aminokislino alanin

Kvantitativna določitev aminokislin – formolna titracija

Aminokisline so amfoterne spojine in zaradi prisotnosti aminske in karboksilne skupine je kvantitativna določitev aminokislin precej zahteven proces. Ena najbolj uporabnih metod je t.i. formolna titracija ali titracija po Sørensen iz leta 1907.

Pri formolni titraciji reagira predhodno nevtraliziran formaldehid z α -aminsko skupino tako, da nastane $R-N=CH_2$. Zaradi nastalega produkta se premakne ravnotežje aminokisline v bolj kislo območje, v katerem je nastale oksonijeve ione mogoče titrirati z bazo v prisotnosti indikatorja fenolftaleina (slika 10.7).



Slika 10.7: Reakcijska shema poteka pri formolni titraciji aminokisline glicin

10.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Na vaji boste

- s formolno titracijo določili količino aminokisline glicin v vzorcu
- s titracijo z NaOH določili kislinsko bazne lastnosti aminokisline glicin

10.2.1 Materiali in oprema

- z NaOH nevtralizirana 20% raztopina HCHO
- glicin
- raztopina NaOH za titracijo glicina
- indikator fenolftalein
- erlenmajerice
- bireta
- avtomatske pipete

10.2.2 Postopek in rezultati

Formolna titracija glicina

Vzorec, ki je v 250 mL merilni bučki, razredči do oznake z destilirano vodo. Za titracijo odpipetiraj 50 mL raztopine vzorca v erlenmajerico s širokim vratom. Raztopini v erlenmajerici dodaj 10 mL raztopine formaldehida (20%), ki si ga predhodno nevtraliziral z NaOH ob uporabi indikatorja fenolftaleina, do prve rožnate barve. Pri dodatku aldehida raztopini glicina barva izgine. Z raztopino NaOH (koncentracijo odčitaj iz birete) titriraj raztopino glicina z dodanim formaldehidom dokler se ne pojavi rožnata barva. Odčitaj porabo NaOH iz birete in izračunaj količino glicina v vzorcu. Molska masa glicina je 75 g/mol. Eksperimentalne podatke vnesi v preglednico 10.2:

Preglednica 10.2: Eksperimentalni podatki za določitev glicina v vzorcu s formolno titracijo

Vzorec št. _____	1.poskus	2.poskus	3.poskus
Prostornina alikvota raztopine glicina (mL)	50,0	50,0	50,0
Odčitana poraba NaOH (mL)			
Povprečna poraba NaOH (mL)			
Koncentracija NaOH (mol/L)			

Množinsko razmerje glicina in NaOH:

Izračun mase glicina v vzorcu št-_____:

Rezultat:

V vzorcu št._____ je masa glicina _____g.

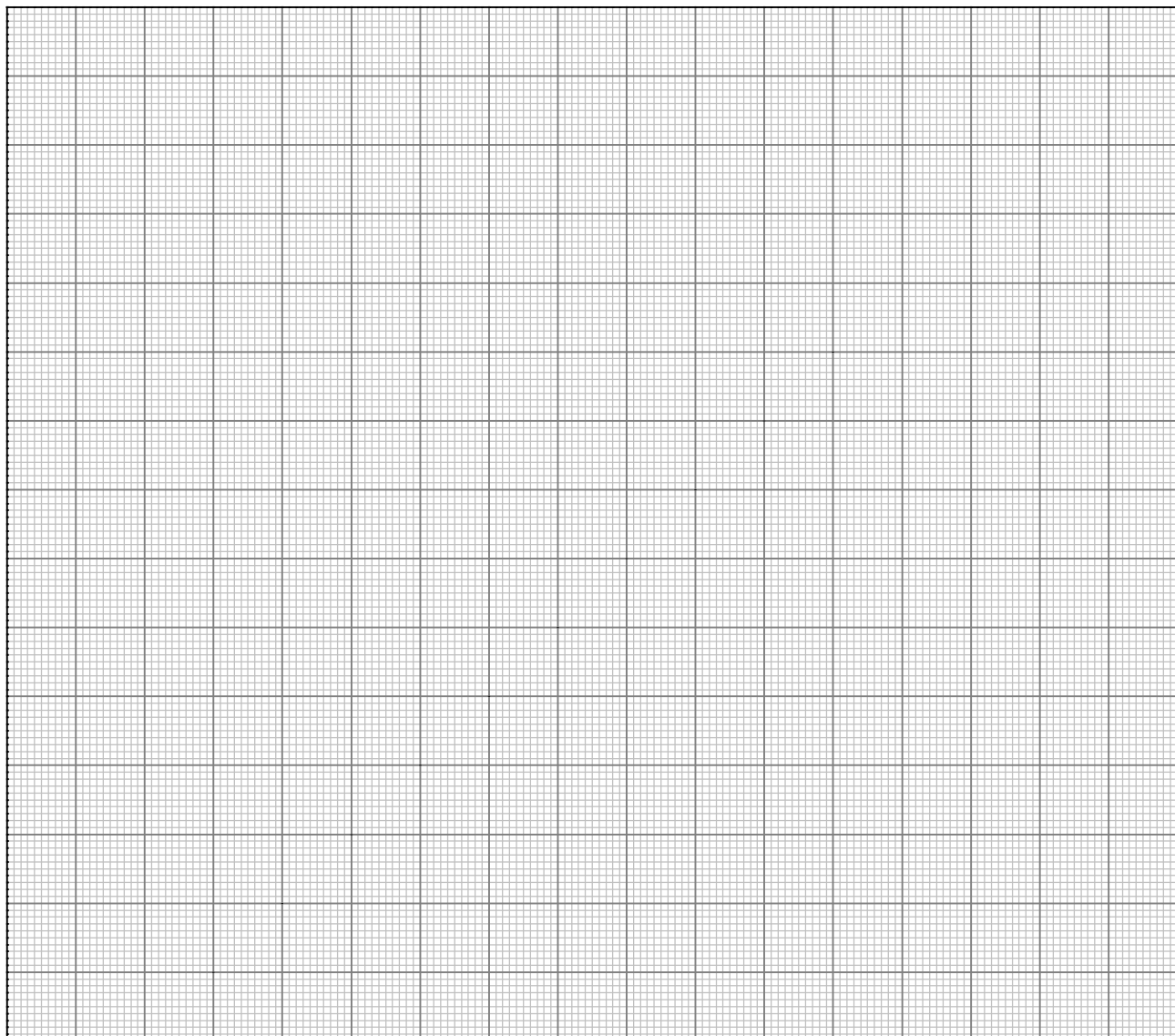
Kislinsko-bazne lastnosti glicina

V čašo si s polnilno pipeto odmeri 20 mL nakisane raztopine glicina. pH meter umeri s primernimi puferskimi raztopinami. Kombinirano stekleno elektrodo pH metra potopi v raztopino glicina ter ob konstantnem mešanju z magnetnim mešalom postopoma dodajaj raztopino NaOH. Po vsakem dodatku raztopine NaOH odčitaj pH vrednost v raztopini čaše in ga zapiši v preglednico 10.3. Titiraj, dokler pH vrednost v raztopini čaše ne doseže vrednosti 12. Iz izmerjenih pH vrednosti in dodane prostornine NaOH nariši na mrežo titracijsko krivuljo za glicin ter iz krivulje oceni $pK_a(\alpha\text{-COOH})$, pI ter $pK_a(\alpha\text{-NH}_3^+)$. Koncentracijo NaOH odčitaj iz reagenčne steklenice.

$c(\text{NaOH}) = \text{_____ mol/L}$

Preglednica 10.3: Odvisnost pH raztopine glicina od dodanega volumna NaOH

V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH



Slika 10.8: Titracijska krivulja glicina

Na grafu morajo biti odčitane vrednosti tudi označene.

Rezultati:

Ocenjena $pK_a(\alpha\text{-COOH})$ glicina iz grafa je _____, pH v izoelektrični točki je _____ in $pK_a(\alpha\text{-NH}_3^+)$ glicina je _____.

10.3 NALOGE

1. Izračunaj pH pri katerem je aminokislina lizin v obliki iona dvojčka. $pK(\alpha\text{-COOH})$ je 2,18, $pK(\alpha\text{-NH}_3^+)$ je 8,85, $pK(R\text{-NH}_3^+)$ je 10,53.

Odgovor: Aminokislina lizin (Lys, K) je aminokislina, ki ima v stranski verigi R, vezano amsko skupino, je bazična aminokislina. pI je aritmetična sredina vsote $pK(\alpha\text{-NH}_3^+)$ in $pK(R\text{-NH}_3^+)$, torej je pI enak 9,74.

2. Aminokislina serin (Ser, S) je polarna aminokislina, ki ima v stranski verigi R vezano hidroksilno skupino, -OH. $pK(\alpha\text{-COOH})$ je 2,21, $pK(\alpha\text{-NH}_3^+)$ je 9,15. Odgovori na naslednja vprašanja:

- Pri kateri pH vrednosti sta v vodni raztopini serina prisotna enaka deleža kationske oblike in oblike iona dvojčka?
- Pri kateri pH vrednosti je povprečni naboj serina -1?
- Kakšna je pH vrednost vodne raztopine serina pri $pK(\alpha\text{-NH}_3^+)$?
- Pri katerih pH vrednostih je največja puferna kapaciteta serina?

Odgovori: a) 2,21; b) nad 9,15; c) 9,15; d) 2,21 in 9,15.

3. Izračunaj maso glicina, če si iz 100 mL odvzel za formolno titracijo 25,0 mL raztopine glicina in je bila poraba 0,995 mol/L NaOH do ekvivalentne točke 15,6 mL? Molska masa glicina je 75 g/mol.

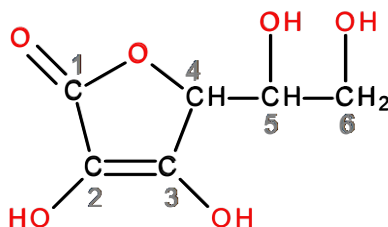
Odgovor: 4,7 g.

11 KVANTITATIVNO DOLOČANJE VITAMINA C

11.1 OSNOVE

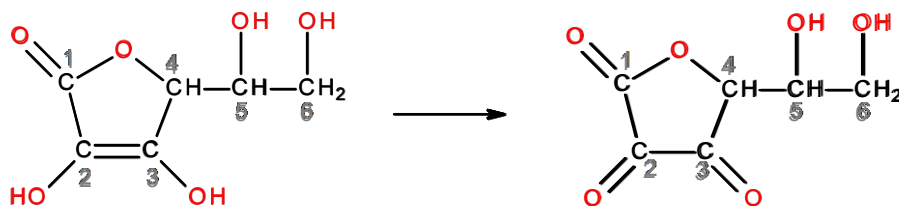
Vitamini so biološko aktivne organske spojine, ki so nujne za normalno potekanje fizioloških procesov v živem organizmu, hkrati pa jih organizem sam ne zmore sintetizirati v zadostni količini, zato jih mora zaužiti s hrano. Izraz »vitamin« so skovali v začetku 20. stoletja, in sicer iz besed *vita* (latinski izraz za *življenje*) ter *amin*, saj so bili prvi odkriti vitamini kemijsko amini. Kasneje se je izkazalo, da mnogi vitamini pravzaprav ne vsebujejo dušika. Eden takšnih je vitamin C oziroma askorbinska kislina. Gre za vodotopni vitamin, ki ga sintetizirajo rastline in večina živali, in sicer iz glukoze. Nasprotno pa sinteza vitamina C ne poteka pri ljudeh, zato ga moramo zaužiti s hrano. Smernice Svetovne zdravstvene organizacije (WHO) pri odraslih posameznikih priporočajo dnevni vnos 45 mg vitamina C na dan. Glavni vir tega vitamina v prehrani sta predvsem sadje in zelenjava. Vitamin C je pomemben pri sintezi kolagena (pomanjkanje vodi v skorbut), udeležen pa je tudi v druge procese, saj deluje kot kofaktor številnih encimov, izraža pa tudi antioksidativno delovanje.

Čista askorbinska kislina je bela kristalna snov, ki je zelo dobro topna v vodi. Pri 25 °C se raztopi 30 g vitamina C na 100 mL vode. Pri visokih temperaturah vitamin C ni obstojen in pri daljši izpostavitvi temperaturi 100 °C popolnoma izgubi biološko aktivnost. Po kemijski strukturi je askorbinska kislina 1,4-lakton nenasičene karboksilne kisline z molekulsko formulo $C_6H_8O_6$. Kisli značaj temu vitaminu dajeta dve enolni hidroksilni skupini, ki sta vezani na drugem in tretjem ogljikovem atomu (C-2-OH in C-3-OH) (slika 11.1). Omenjeni skupini namreč elektrolitsko disociirata, njuni konstanti disociacije sta $pK_{a1} = 4,25$ (C-3-OH) in $pK_{a2} = 11,79$ (C-2-OH).



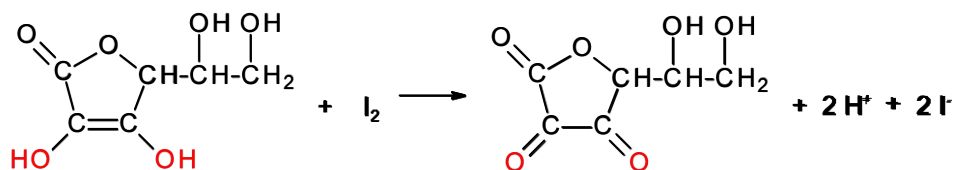
Slika 11.1: Strukturna formula askorbinske kisline

Vitamin C je močen reducent. Med njegovo oksidacijo se oksidirata enolni hidroksilni skupini, pri čemer vitamin C preide iz 1,4-enolne oblike v dehidro obliko:



11.1.2 Kvantitativno določanje vitamina C

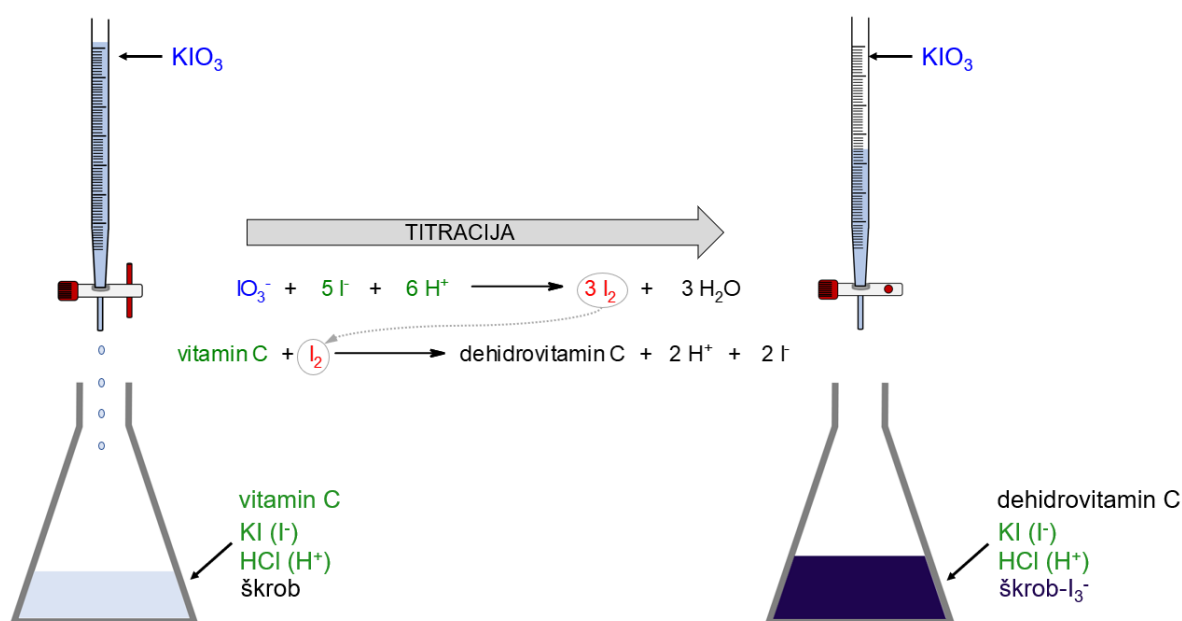
Vitamin C lahko kvantitativno določimo na podlagi njegovega redukcijskega delovanja. Vitamin C reducira jod, I_2 , v jodidni ion, I^- :



Prisotnost I_2 , ki v zgornji reakciji nastopa kot reaktant, lahko zaznamo s škrobovico kot indikatorjem. Hkrati morajo biti prisotni tudi jodidni ioni, I^- , ki z I_2 tvorijo trijodidne anione, I_3^- . Le trijodidni anioni namreč s škrobom tvorijo črnoder kompleks.

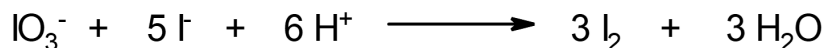
Vitamin C bi torej lahko glede na zgornjo reakcijo kvantitativno določili s titriranjem standardne raztopine I_2 iz birete v mešanico vitamina C, škrobovice in kalijevega jodida (vir I^-) v erlenmajerici. Ob vsakem dodatku določene množine I_2 v erlenmajerico se enaka množina vitamina C oksidira in reducira I_2 v jodidna iona, torej se škrobovica ne obarva. Obarvanje nastopi šele takrat, ko so vse molekule vitamina C že oksidirale in je dodana prebitna množina I_2 na razpolago za tvorbo trijodidnih anionov z I^- , ki s škrobom tvorijo barvni kompleks. Iz koncentracije in volumna raztopine I_2 , ki smo jo porabili do točke obarvanja škrobovice, izračunamo množino I_2 . Gre za množino, ki je reagirala z vitaminom C. Ta množina je enaka množini vitamina C v vzorcu, saj I_2 in vitamin C zreagirata v enakem množinskem razmerju.

V praksi je I_2 v raztopini nestabilen, zato je lahko predhodno določena vrednost koncentracije I_2 v titrantu nezanesljiva. Kot titrant za določanje vitamina C je torej primernejša raztopina kalijevega jodata, KIO_3 , ki je stabilnejši od I_2 . Postopek kvantitativnega določanja vitamina C z raztopino KIO_3 je prikazan na sliki 11.2 ter opisan v nadaljevanju.



Slika 11.2: Titracija raztopine vitamina C s titrantom KIO_3 .

Vzorcu, ki vsebuje vitamin C, dodamo kalijev jodid (KI), klorovodikovo kislino (HCl) in škrobovico. Titrant, standardno raztopino KIO_3 , v mešanico dodajamo iz birete. Ob vsakem dodatku titranta jodatni ion (IO_3^-) reagira z jodidnimi ioni v kisli raztopini, pri čemer nastane jod, I_2 :



Jod, ki nastane, vitamin C hitro reducira v jodidna iona (podrobneje opisano v podpoglavju 11.1.2), torej se škrobovica ne obarva. V točki, ko smo v mešanico dodali toliko IO_3^- , da so se oksidirale vse molekule vitamina C, bodo molekule I_2 , ki nastanejo ob novem dodatku IO_3^- , z jodidnimi ioni (I^-) tvorile trijodidne anione, ki obarvajo škrobovico.

Iz koncentracije in volumna raztopine KIO_3 , ki smo jo porabili za titracijo, izračunamo množino KIO_3 :

$$n_{\text{KIO}_3} = c_{\text{KIO}_3} \cdot V_{\text{KIO}_3} \quad (11.1)$$

Iz zgornje reakcije je razvidno, da ena molekula KIO_3 (oz. jodatni ion IO_3^-) tvori tri molekule I_2 . Eno molekulo I_2 pa reducira ena molekula vitamina C (reakcija 11.2). Množina vitamina C v mešanici je torej trikrat večja od množine molekul KIO_3 , ki so bile potrebne za oksidacijo vseh molekul vitamina C:

$$n_{\text{vitamin C}} = 3 \cdot n_{\text{KIO}_3} \quad (11.2)$$

11.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Pri vaji boste s titracijo kvantitativno določili vitamin C v vitaminskem napitku in šumeči tableti. Preverili boste tudi, kako izpostavljenost vzorca temperaturi 100 °C vpliva na količino vitamina C v vzorcu.

11.2.1 Materiali in oprema

Materiali:

- dH_2O
- vitaminski napitek
- kalijev jodid
- raztopina HCl s koncentracijo 1 mol/L
- raztopina KIO_3 s koncentracijo 0,010 mol/L
- raztopina škrobovice z masnim deležem 0,5 %

Oprema:

- avtomatska pipeta in ustrezni nastavki za pipetiranje volumnov do 5 mL
- bireta
- grelna plošča
- plastične kapalke
- puhalka, napolnjena z dH₂O
- steklene erlenmajerice (250 mL)
- steklene pipete (50 mL)
- tehtnica, tehtalni lističi in žličke

11.2.2 Postopek in rezultati

Določanje vitamina C v vitaminskem napitku

V erlenmajerico s stekleno pipeto prenesite 50 mL vitaminskega napitka. K napitku v erlenmajerici dodajte še naslednje:

- 1 g kalijevega jodida (stehtajte na tehtnici),
- 5 mL raztopine HCl (uporabite avtomatsko pipeto),
- približno 2 mL škrobovice (uporabite kapalko).

Mešanico v erlenmajerici dobro premešajte, nato pričnite s titracijo. V erlenmajerico z mešanico vitaminskega napitka, KI, HCl in škrobovice z bireto dodajajte titrant, raztopino KIO₃ s koncentracijo 0,010 mol/L. Ob titriranju vsebino v erlenmajerici neprestano mešajte. S titracijo zaključite, ko se pojavi obstojno temnejše obarvanje vsebine v erlenmajerici. Odčitajte volumen porabljenе raztopine KIO₃ ter ga zapišite v preglednico 11.1.

Po zgoraj opisanem postopku titrirajte še vitaminski napitek, ki ga pred tem izpostavite temperaturi 100 °C. V tem primeru postopate tako, da v erlenmajerico s stekleno pipeto prenesete 50 mL napitka. Erlenmajerico nato položite na segreto grelnο ploščo in pustite, da sok zavre. Po 10 minutah vrenja erlenmajerico odstavite s plošče in jo ohladite pod curkom tekoče vode iz pipe. Nato v erlenmajerico dodajte 1 g KI, 5 mL raztopine HCl ter 2 mL škrobovice in mešanico titrirajte z raztopino KIO₃ tako, kot je opisano zgoraj.

Preglednica 11.1: Kvantitativno določanje vitamina C v sadnem soku.

	Brez segrevanja	Po segrevanju pri 100 °C
volumen vzorca, V_{vzorec}	mL	mL
volumen raztopine KIO_3 , V_{KIO_3}	mL	mL
koncentracija raztopine KIO_3 , c_{KIO_3}	mol/L	mol/L
množina KIO_3 , n_{KIO_3}	mol	mol
množina vitamina C, $n_{\text{vitamin C}}$	mol	mol
masa vitamina C, $m_{\text{vitamin C}}$	mg	mg
masna koncentracija vitamina C v vzorcu, $\gamma_{\text{vitamin C}}$	g/L	g/L

Izračunajte množino, maso in nato še masno koncentracijo vitamina C v obeh vzorcih vitaminskega napitka. Rezultate zapišite v preglednico 11.1. Molska masa vitamina C znaša 176 g mol^{-1} .

Izračunajte teoretično masno koncentracijo vitamina C v pripravljenem vitaminskem napitku. Pri tem upoštevajte deklarirano vsebnost vitamina C v prašku za pripravo napitka. Koncentracija tega praška v pripravljenem napitku znaša 360 g praška na liter.

Določanje vitamina C v šumeči tableti

Na tehtnici stehtajte polovico šumeče tablete in jo prenesite v erlenmajerico. S puhalko v erlenmajerico dodajte približno 50 mL destilirane vode in tableto raztopite z mešanjem. V raztopino tablete dodajte naslednje:

- 1 g KI (stehtajte na tehtnici),
- 5 mL raztopine HCl (uporabite avtomatsko pipeto),
- približno 2 mL škrobovice (uporabite kapalko).

Mešanico v erlenmajerici dobro premešajte, nato pričnite s titracijo. V erlenmajerico z bireto dodajajte titrant, raztopino KIO_3 s koncentracijo 0,010 mol/L. Ob titriranju vsebino v erlenmajerici neprestano mešajte. Titrirajte do pojava obstojne temnomodre barve. Odčitajte volumen porabljene raztopine KIO_3 ter ga zapišite v preglednico 11.2.

Preglednica 11.2: Kvantitativno določanje vitamina C v šumeči tableti.

masa tablete, m_{tableta}	mL
volumen raztopine KIO_3 , V_{KIO_3}	mL
koncentracija raztopine KIO_3 , c_{KIO_3}	mol/L
množina KIO_3 , n_{KIO_3}	mol
množina vitamina C, $n_{\text{vitamin C}}$	mol
masa vitamina C, $m_{\text{vitamin C}}$	mg
masni delež vitamina C v tableti, $\omega_{\text{vitamin C}}$	g L^{-1}

Izračunajte množino in maso vitamina C v vzorcu šumeče tablete ter masni delež vitamina C v tableti. Molska masa vitamina C znaša 176 g/mol. Ugotovite, ali se vsebnost vitamina C, ki ste jo določili, sklada z deklarirano vsebnostjo vitamina C v tej tableti.

11.3 NALOGE

1. V erlenmajerici je 75 mL pomarančnega soka, kateremu smo dodali še HCl, KI ter škrobovico. Količino vitamina C v pomarančnem soku smo določili tako, da smo mešanico v erlenmajerici titriral z raztopino KIO_3 s koncentracijo 5,0 mmol/L. Do pojava temnega obarvanja mešanice v erlenmajerici smo porabili 14,2 mL titranta. Izračunajte masno koncentracijo vitamina C v pomarančnem soku.

Rezultat: 0,50 g/L

2. V erlenmajerici 1 je 50 mL raztopine vitamina C, v erlenmajerici 2 pa enak volumen iste raztopine vitamina C, ki je bila predhodno segreta pri 100 °C. V obe erlenmajerici smo dodali še HCl, KI ter škrobovico. Količino vitamina C v obeh erlenmajericah smo določali s titracijo, pri čemer smo kot titrant uporabili raztopino KIO_3 s koncentracijo 0,010 mol/L. Za titracijo raztopine vitamina C v erlenmajerici 1 smo porabili 9,2 mL titranta, za titracijo raztopine vitamina C v erlenmajerici 2 pa 5,5 mL titranta. Izračunajte delež molekul vitamina C, ki so se pri segrevanju razgradile.

Rezultat: 40 %

3. Izračunajte volumen raztopine KIO_3 s koncentracijo 0,100 mol/L, ki je potrebna za titracijo 40,0 mL vodne raztopine vitamina C ($\rho = 1,03 \text{ g/mL}$), v kateri znaša masni delež vitamina C 2,00 %.

Rezultat: 15,6 mL

12 KINETIKA SPROŠČANJA OGLJIKOVEGA DIOKSIDA

12.1 OSNOVE

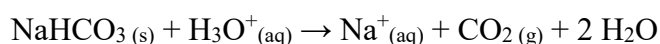
Pecilni prašek je sestavljen iz več komponent, ki sodelujejo pri kemičnih reakcijah za nastanek ogljikovega dioksida (CO_2). Njegova glavna naloga je ustvariti plinske mehurčke, ki so nujni za proces vzhajanja testa. Ključne sestavine pecilnega praška so:

- Bazična komponenta: najpogostejše natrijev hidrogen karbonat oz. natrijev bikarbonat (NaHCO_3), ki deluje kot vir CO_2 .
- Kislinska komponenta: kisline v obliki soli, kot sta kalcijev dihidrogen fosfat oz. monokalcijev fosfat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) ali natrijev aluminijev sulfat oz. natrijev galun ($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$), ki reagirajo z bazo.
- Stabilizatorji: koruzni škrob ali podobni materiali, ki preprečujejo prezgodnjo reakcijo zaradi vlage.

Fosfate v zadnjem času označujejo za škodljive, zato so na trgu čedalje bolj prisotni izdelki, v katerih so fosfati zamenjani s kakšno drugo kislino v obliki soli. V ta namen lahko uporabimo kalijev hidogentarat (KHT oz. vinski kamen). Pri reakciji med KHT in NaHCO_3 v vodi nastaja CO_2 , podobno kot pri uporabi kalcijevega dihidrogen fosfata ali natrijevega aluminijevega sulfata.

Ko se pecilni prašek raztopi v vodi ali ko pride v stik z vlago in toploto, potekajo naslednje reakcije:

- Reakcija med kislino in bazo:



Hitrost te reakcije je odvisna od koncentracije oksonijevih ionov oz. od pH-ja vodne raztopine. Kot vir oksonijevih ionov lahko uporabimo tudi KHT, ki z NaHCO_3 reagira po spodnji enačbi:



- Termična razgradnja: Če uporabimo počasi delujočo kislino in če temperatura naraste, se natrijev bikarbonat termično razgradi:



Delež NaHCO_3 , ki reagira v katerikoli od zapisanih reakcij, lahko določimo s pomočjo merjenja količine ogljikovega dioksida, ki se sprosti, ko reakcija poteče do konca. Eden bolj enostavnih načinov je merjenje volumna plina, ki se sprosti tekom kemijske reakcije. Na podlagi izmerjenega volumna lahko s pomočjo splošne plinske enačbe (12.1) ocenimo množino sproščenega CO_2 in preko stehiometrijskih razmerij v urejeni kemijski enačbi izračunamo množino NaHCO_3 , ki je reagiral.

Volumen sproščenega CO₂ lahko merimo v narobe obrnjenem valju, ki je z odprtim delom potopljen v vodo in ga predhodno napolnimo skoraj do vrha (oz. dna) z vodo. Med eksperimentom moramo paziti, da CO₂ dovajamo v merilni valj mimo vode, saj se ta plin zelo dobro raztaplja v vodi. Volumen dovedenega plina odčitamo kot razliko med začetnim in končnim nivojem vode (ΔV), tlak CO₂ v merilnem valju pa izračunamo kot hidrostatski tlak s pomočjo višine izpodrinjene vode v merilnem valju (Δh). S plinsko enačbo lahko izračunamo množino CO₂, ki se sprosti med eksperimentom:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (12.1)$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot g \cdot \Delta h \cdot \Delta V}{R \cdot T} \quad (12.2)$$

Ko z enačbo 12.2 izračunamo množino CO₂, ki se je sprostila med reakcijo, lahko izračunamo tudi delež NaHCO₃ (w_{poraba}), ki se je v reakciji porabil:

$$n_{\text{NaHCO}_3} = n_{\text{CO}_2}$$

$$w_{\text{poraba}} = \frac{n_{\text{NaHCO}_3} \cdot M_{\text{NaHCO}_3}}{m_{\text{NaHCO}_3, \text{začetna}}} \quad (12.3)$$

Če spremljamo volumen sproščenega CO₂ v odvisnosti od časa, dobimo krivuljo, ki jo lahko opišemo z integrirano obliko enačbe hitrosti za reakcijo prvega reda. Odvisnost koncentracije produktov od časa za reakcijo 1. reda $A \rightarrow P$ lahko zapišemo kot:

$$c_P(t) = c_A(t=0) \cdot (1 - e^{-k \cdot t}), \quad (12.4)$$

kjer so:

t	čas reakcije
$c_P(t)$	koncentracija produkta ob času t
$c_A(t=0)$	začetna koncentracija reaktanta
k	konstanta reakcijske hitrosti

Ker je volumen sproščenega CO₂ sorazmeren z množino, lahko ob predpostavki, da je začetna koncentracija reaktanta enaka končni koncentraciji produkta, enačbo 12.4 zapišemo kot:

$$V_{\text{CO}_2}(t) = V_{\text{CO}_2, \text{max}} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}), \quad (12.5)$$

12.2 MERITVE, IZRAČUNI IN REZULTATI

Pri vaji boste spremljali volumen sproščenega CO_2 v odvisnosti od časa med reakcijo med NaHCO_3 in KHT. S pomočjo izmerjenih volumnov sproščenega CO_2 in plinske enačbe boste izračunali delež NaHCO_3 , ki se porabi v reakciji. Prav tako boste eksperimentalnim točkam odvisnosti volumna sproščenega CO_2 od časa prilagodili modelno funkcijo, ki opisuje reakcijo razpada NaHCO_3 kot reakcijo 1. reda.

12.2.1 Materiali in oprema

Oprema:

- 2 merilna valja (eden širši (1 L), drugi ožji (250 mL))
- Cevka
- Močnejši dipolni magnet
- 2x Magnetno mešalo
- Plastična epruveta ali odrezan vrh plastične kapalke
- Parafilm
- Lepilni trak
- Puhalka
- Štoparica z možnostjo vmesnih meritev
- Tehnica in ladjice za tehtanje
- Magnetni mešalnik
- Pinceta
- Brizga (vsaj 20 mL)
- Čaše
- Grelec
- Led
- Termometer
- Silikonska mast (po potrebi na spoju cev-puhalka)

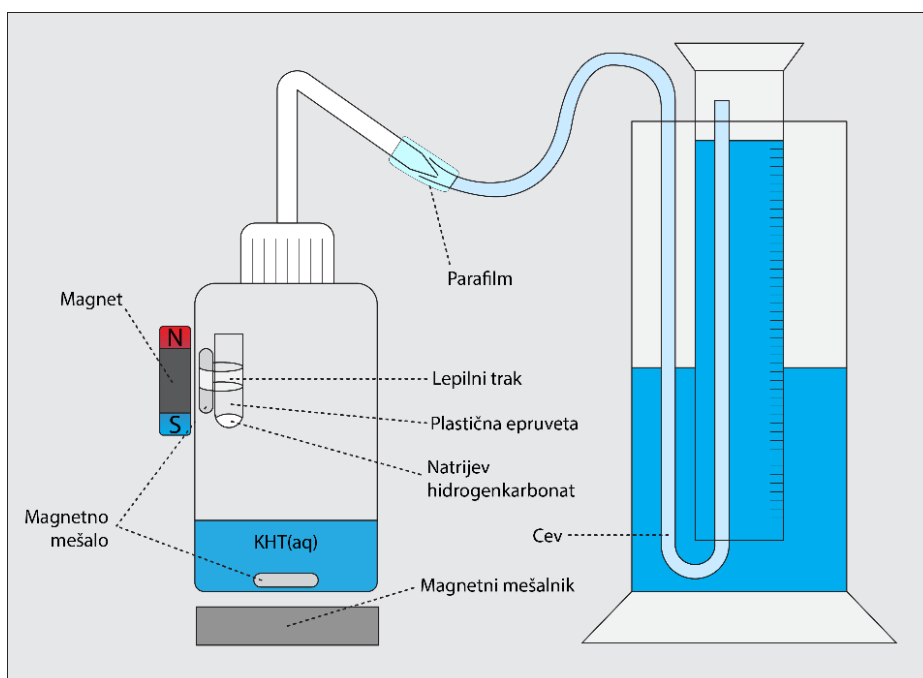
Materiali:

- Natrijev hidrogenkarbonat
- Kalijev hidrogentartrat
- Destilirana voda

12.2.2 Postopek in rezultati

Sestavljanje aparature

Aparaturo sestavimo tako, da eno magnetno mešalo z lepilnim trakom pritrdimo na plastično epruveto ter na zamašek puhalke namestimo cevko in jo povijemo s parafilmom (ključno je, da je spoj zračno tesen – lahko ga namažemo s silikonsko mastjo). Cevko napeljemo do dna manjšega valja in ga poveznemo v večji valj ter šele nato napolnimo z destilirano vodo, do oznake 100 mL na manjšem valju (odprtina cevke mora biti nad gladino in v njej zrak!). Če imamo dovolj širok 1 L merilni valj se izognemo izredno težavnemu izčrpavanju zraka iz manjšega valja. Na shemi so gladine po izčrpavanju, ki sledi zaprtju puhalke. Če pa sta valja primernih širin, lahko večjega napolnimo do ≈ 900 mL tako, da hkrati ostane dovolj prostora za izpodrinjen zrak v majhnem valju (≈ 150 mL) ter dovolj prostora za izpodrinjeno vodo v velikem (≈ 150 mL).



Slika 12.1: Postavitev aparature za merjenje volumna sproščenega ogljikovega dioksida.

Potek vaje

Potek vaje si lahko pogledaš na povezavi:

https://www.youtube.com/watch?v=49fONSv6eUw&ab_channel=LaboratorijskevajeBF

Najprej zatehtamo približno 0,5 g NaHCO_3 in 4,0 g KHT. KHT prenesemo v puhalco in vanjo položimo še magnetno mešalo. NaHCO_3 previdno prenesemo v posodico z magnetom in jo s pomočjo pincete vstavimo pokončno ob notranjo steno puhalke ter jo od zunaj pritrdimo z magnetom (kot je prikazano na sliki 12.1).

V puhalko s pomočjo brizge dodamo 20 mL vode. Puhalko zapremo in preverimo, da je cevka iz nje pravilno napeljana v poveznjen valj. Zabeležimo si začetno gladino vode na skali obrnjenega valja. (Najenostavneje je, da že v izhodišču vodo napolnimo točno do oznake 100 mL na obrnjenem valju.) Nato prestavimo puhalko na magnetni mešalnik.

Vklopimo magnetni mešalnik in z zasukom zunanjega magneta obrnemo posodico z NaHCO_3 v puhalki (ves NaHCO_3 mora priti v kontakt z reakcijsko zmesjo). V istem trenutku pričnemo z merjenjem časa. Na vsakih 10 mL izpodrinjene vode si zabeležimo čas, v katerem je bila voda izpodrinjena, ko volumen preseže 80 mL pa na vsakih 5 mL. Ko se nivo vode preneha zniževati si zabeležimo še končni volumen in končni čas.

Računi in rezultati

Vmesne meritve prepisi v Excel. V en stolpec po vrsti vpiši časovne meritve (0; vmesne meritve; končni čas), v drug stolpec pa volumne v mL (0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 85; 90; 95; ...; končni volumen). Nariši graf, ki prikazuje odvisnost volumna sproščenega CO_2 od časa. Skiciraj ali prilepi ga v spodnji okvir.

Analiza krivulje s programom v MS Excel

Z grafa odčitaj končni volumen sproščenega CO₂ ($V_{\max}$) in s pomočjo enačb 12.2 ter 12.3 izračunaj delež NaHCO₃, ki je zreagiral.

Izračun:

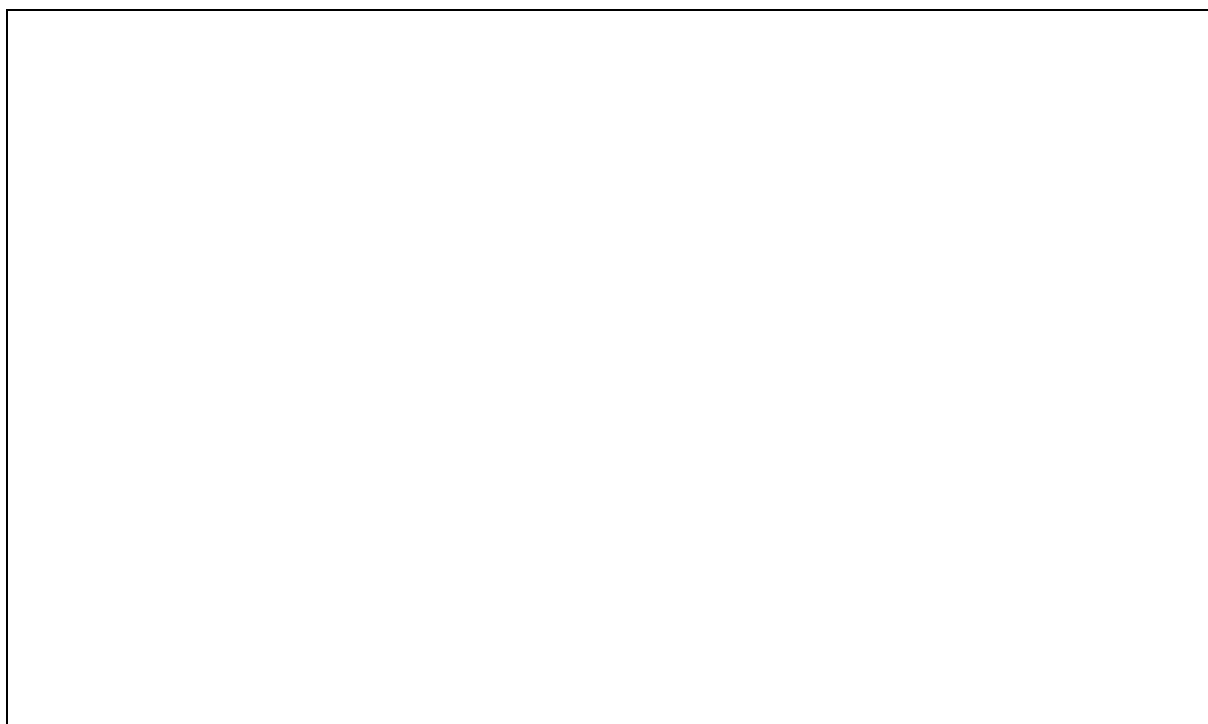
Rezultat:

$w_{poraba} =$ _____

Eksperimentalnim podatkom prilagodi modelno funkcijo 12.5. To lahko storiš na dva načina:

- spreminjaš parameter konstante reakcijske hitrosti, k , tako dolgo, da z je potek modelne funkcije podoben poteku eksperimentalnih točk na grafu.
- pri iskanju parametra konstante reakcijske hitrosti si pomagaš z Excelovim dodatkom Reševalnik.

S pomočjo Excela nariši grafikon, ki prikazuje izmerjene točke in modelno funkcijo odvisnosti volumna sproščenega CO₂ od časa. Skiciraj ga v spodnji okvir. Na grafikon zapiši vrednost k .



12.3 NALOGE

1. Od česa je odvisna hitrost in količina sproščenega CO_2 ?

2. Želimo, da se sprosti 2-krat večja količina CO_2 , količino katerega reaktanta moramo podvojiti v primerjavi z našimi zatehtami?

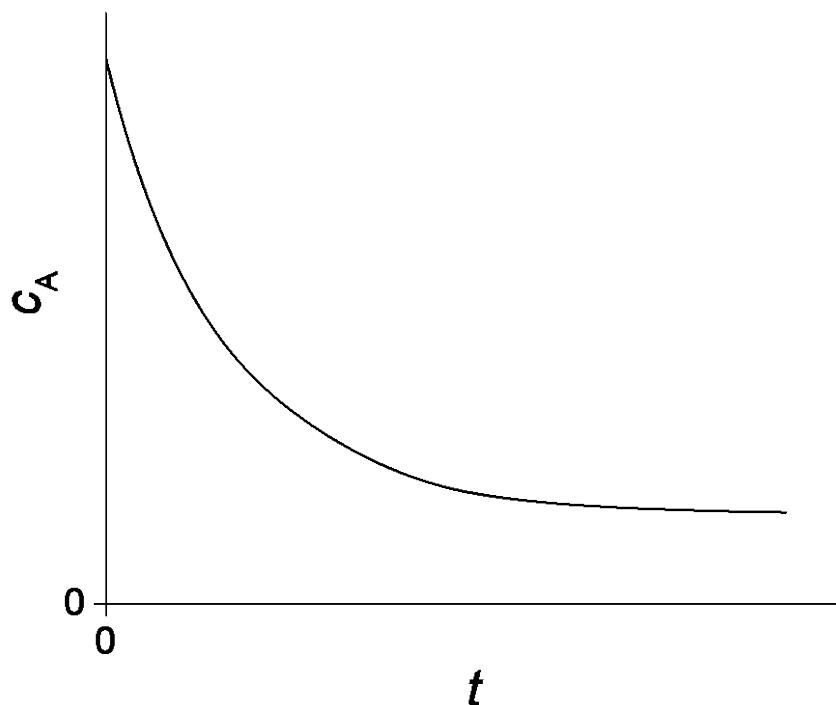
- a. KHT
- b. NaHCO_3
- c. H_2O
- d. KHT in NaHCO_3
- e. Vse od naštetega

3. Jeklenka CO_2 v laboratoriju je prazna, zato želimo CO_2 plin sintetizirati sami. Od reaktantov uporabljenih pri vaji nam manjka le KHT. S čim bi ga lahko nadomestil?

4. Reakcija $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ je 1. reda. Po 240 s se koncentracija A zmanjša za 40 %. V kolikšnem času se koncentracija A zmanjša za 80 %? V kolikšnem času ostane 5 % snovi A?

Rešitev: $t_{80\%} = 756 \text{ s}$, $t_{5\%} = 1407 \text{ s}$

5. Spremljate endotermno reakcijo $A \rightarrow B$. Ugotovite, da se koncentracija reaktanta A spreminja v skladu z grafikonom spodaj. Na grafikon dodaj krivuljo, ki prikazuje potek koncentracije produkta B. Prav tako dodaj krivuljo, ki prikazuje potek koncentracije reaktanta A, če reakcija poteče pri nižji temperaturi.



VIRI

Klofutar C., Šmalc A., Rudan Tasič D. 1998. Laboratorijske vaje iz kemije. 3. izd., popravljena in razširjena. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo.

Čeh B. 2018. Splošna kemija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 206-216.

Pihlar B., Prosen H. 2019. Osnove analizne kemije. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 133-140.

Šegatin N. Laboratorijske vaje iz kemije: dodatek za študente bolonjskega študija 1. stopnje Živilstva in prehrane. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, str. 13.

McClements D.J., Decker E.A. 2008. Lipids. V: Fennema's food chemistry. 4. izd. Damodaran S., Parkin K.L., Fennema O.R. (ur.). Boca Raton, CRC Press: 155-216.

O'Keefe S.F. 2008. Nomenclature and classification of lipids. V: Food lipids: Chemistry, nutrition and biotechnology. 3. izd. Akoh C.C., Min D.B. (ur.). Boca Raton, CRC Press: 3-38.

Official Methods of Analysis of AOAC International. 1999. Cuniff P. (ur.). 16. izd., vol. 2, chapter 41, Gaithersburg, AOAC International: 6-10.

Stoker H.S. 2004. General, organic and biological chemistry, 3. izd. Stratton R. (ur.). Houghton, Milfin Company: 546-587.

Combs G. F. 2007. Discovery of the vitamins. V: The vitamins. 3. izd. Combs, G. F. (ur.). Burlington, Elsevier Academic Press: 7-32.

Traber M. G., Stevens J. F. 2011. Vitamins C and E: Beneficial effects from a mechanistic perspective. Free Radical Biology and Medicine, 51, 5: 1000-1013

World Health Organization. 2004. Vitamin and mineral requirements in human nutrition. 2. izd. Geneva, World Health Organization.

Bennion E., Bamford G.S.T. 1973. The technology of cake making. 5. izd. Aylesbury, Leonard Hill Books: 390 str.

Matz S.A. 1992. Bakery technology and engineering. 3. izd. New York, Van Nostrand Reinhold: 64-73.

Požrl T., Modic M. 2017. Uporaba aditivov v živilstvu – izdelki iz žit. V: Aditivi v živilih – prednosti in tveganja. 29. Bitenčevi živilski dnevi, Ljubljana, 15. junij 2017. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 125-142.