

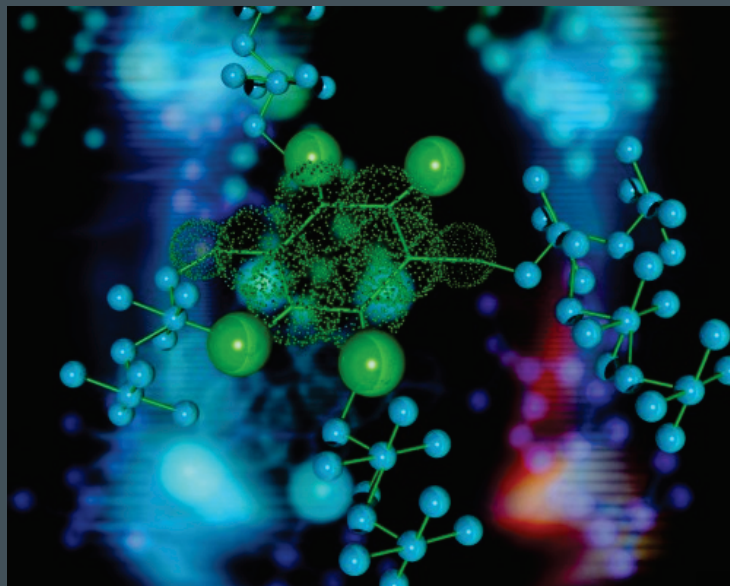


УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПОЉОПРИВРЕДНИ ФАКУЛТЕТ



ХЕМИЈА

dr Dubravka Štajner
dr Slavko Kervešan





Dr Dubravka Štajner,
Dr Slavko Kevrešan

HEMIJA



UNIVERZITET U NOVOM SADU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET

Novi Sad, 2014.

EDICIJA OSNOVNI UDŽBENIK

Osnivač i izdavač Edicije

*Poljoprivredni fakultet Novi Sad, Novi Sad,
Trg Dositeja Obradovića 8, 21000 Novi Sad*

Godina osnivanja

1954

Glavni i odgovorni urednik Edicije

Dr Milan Popović, redovni profesor.

Dekan Poljoprivrednog fakulteta

Članovi Komisije za izdavačku delatnost

Dr Ljiljana Nešić, vanredni profesor.

Dr Branislav Vlahović, redovni profesor.

Dr Milica Rajić, redovni profesor.

Dr Nada Plavša, redovni profesor.

CIP - Каталогизација у публикацији
Библиотека Матице српске, Нови Сад

54(075.8)

ШТАЈНЕР, Дубравка, 1951-

Хемија / Dubravka Štajner, Slavko Kevrešan. - Novi Sad :
Poljoprivredni fakultet, 2014 (Novi Sad : FB print). - 303
str. : ilustr. ; 30 cm. - (Edicija Osnovni udžbenik)

Тираж 20. - Библиографија.

ISBN 978-86-7520-313-1

1. Кеврешан, Славко, 1947- [аутор]

а) Хемија

COBISS.SR-ID 290315271

Autori

Dr Dubravka Štajner, *redovni profesor.*

Dr Slavko Kevrešan, *redovni profesor.*

Glavni i odgovorni urednik

Dr Milan Popović,

Dekan Poljoprivrednog fakulteta u Novom Sadu.

Recenzenti

Dr Mira Popović, *redovni profesor.*

Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet.

Dr Milan Popović, *redovni profesor.*

Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet.

Izdavač

Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad.

Zabranjeno preštampanje i fotokopiranje. Sva prava zadržava izdavač.

Štampa: FB print, Novi Sad

Štampanje odobrio: Komisija za izdavačku delatnost, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad.

Tiraž: 20

Mesto i godina štampanja: Novi Sad, 2014.

SADRŽAJ

I DEO - OPŠTA HEMIJA

	UVOD	1
1.	HEMIJA I SASTAV MATERIJE	4
1.1.	Materija i promene kroz koje ona prolazi	4
1.2.	Od čega je sastavljena materija oko nas?	5
1.3.	Čiste supstance i smeše	7
2.	STRUKTURA ATOMA I PERIODNI SISTEM	8
2.1.	Daltonov model atoma	9
2.2.	Otkriće elektrona i protona – Tompsonov model atoma	9
2.3.	Atomsko jezgro – Raderfordov „planetarni model atom“	10
2.4.	Atomski broj	12
2.4.1.	Izotopi	13
2.5.	Elektronska struktura atoma	13
2.5.1.	Borov model atoma	13
2.5.2.	Talasno-mehanički model atoma	15
2.5.3.	Kvantni brojevi i popunjavanje orbitala	16
2.6.	Elektronska struktura i periodni sistem	20
2.6.1.	Periodičnost izmene nekih svojstava hemijskih elemenata	22
2.6.2.	Energija jonizacije	23
2.6.3.	Afinitet prema elektronu	23
3.	STRUKTURA MOLEKULA-HEMIJSKE VEZE	24
3.1.	Unutarmolekulske i međumolekulske veze	25
3.1.1.	Jonska veza	25
3.1.2.	Kovalentna veza	27
3.1.2.1.	Koordinativno-kovalentna veza	29
3.1.2.2.	Polarna kovalentna veza	30
3.1.2.3.	Teorije kovalentne veze	31
3.1.3.	Međumolekulske privlačne sile	34
3.1.3.1.	Van der Valsove sile	34
3.1.3.2.	Vodonična veza	35
3.1.4.	Metalna veza	36
4.	ENERGETIKA HEMIJSKIH REAKCIJA. OSNOVI TERMOHEMIJE	38
4.1.	Osnovni pojmovi	38
4.2.	Razmena energije između sistema i okoline. Entalpija	39
4.3.	Toplotni efekat hemijskih reakcija – promena entalpije	40
4.4.	Termohemijske jednačine	41
4.5.	Egzotermne i endotermne hemijske reakcije	42
4.6.	Hesov zakon – entalpija stvaranja jedinjenja	43
4.7.	Slobodna energija i entropija kao kriterijumi spontanosti toka hemijskih reakcija	44
5.	HEMIJSKA KINETIKA I HEMIJSKA RAVNOTEŽA	46

5.1.	Brzina hemijske reakcije	47
5.1.1.	Odvijanje hemijske reakcije. Teorija sudara	48
5.1.2.	Uticaj prirode reaktanata	50
5.1.3.	Uticaj temperature	50
5.1.4.	Uticaj koncentracije	51
5.1.5.	Katalizatori i kataliza	53
5.2.	Hemijska ravnoteža	56
6.	RASTVORI	59
6.1.	Pravi rastvori	59
6.1.1.	Rastvorljivost	60
6.1.1.1.	Rastvorljivost čvrstih supstanci u tečnostima	62
6.1.1.2.	Rastvorljivost tečnosti u tečnosti	63
6.1.1.3.	Rastvorljivost gasova u tečnostima	65
6.1.2.	Kvantitativni sastav rastvora	66
6.1.2.1.	Maseni udeo	66
6.1.2.2.	Zapreminski udeo	67
6.1.2.3.	Količinski udeo	68
6.1.2.4.	Koncentracija rastvora	68
6.1.3.	Koligativne osobine rastvora	69
6.1.3.1.	Koligativne osobine rastvora neelektrolita	70
6.1.3.2.	Snizjenje napona pare rastvarača iznad rastvora	70
6.1.3.3.	Snizjenje tačke mržjenja rastvora.....	71
6.1.3.4.	Povišenje tačke ključanja rastvora	72
6.1.3.5.	Osmotski pritisak	73
6.2.	Koloidni sistemi	75
6.2.1.	Osobine koloidnih sistema	76
6.2.2.	Hidrofobni koloidi	77
6.2.3.	Hidrofilni koloidi	78
6.2.4.	Dobijanje koloidnih sistema	79
7.	ELEKTROLITIČKA DISOCIJACIJA	79
7.1.	Elektroliti i neelektroliti	79
7.2.	Poreklo jona u rastvoru. Proces elektrolitičke disocijacije	80
7.3.	Stepen elektrolitičke disocijacije	81
7.4.	Koligativne osobine rastvora elektrolita	83
7.5.	Kiseline i baze	84
7.5.1.	Arenijusova teorija	84
7.5.2.	Brenšted-Lorijeva teorija	86
7.5.3.	Luisova teorija	90
7.6.	Jaki elektroliti	91
7.7.	Slabi elektroliti	92
7.7.1.	Konstanta disocijacije	92
7.7.1.1.	Izračunavanje koncentracije H^+ i OH^- jona	94
7.7.2.	Ostvaldov zakon razblaženja	96
7.7.3.	Jonski proizvod vode	97

7.7.4.	Vodonikov eksponent, pH i pOH	98
7.7.5.	Hidroliza soli	99
7.7.6.	Puferi	102
7.8.	Proizvod rastvorljivosti	104
7.8.1.	Proizvod rastvorljivosti i rastvorljivost	105
7.8.2.	Suzbijanje rastvorljivosti	106
8.	OKSIDACIJA I REDUKCIJA. OSNOVI ELEKTROHEMIJE...	107
8.1.	Oksidacija i redukcija	107
8.1.1.	Oksidacioni broj	107
8.1.2.	Oksidaciona i redukciona sredstva	109
8.2.	Osnovi elektrohemije	110
8.2.1	Redoks potencijal	110
8.2.2.	Elektrohemijski spreg.....	111
8.2.3	Elektroliza. Faradejev zakon.....	113

II DEO - ORGANSKA HEMIJA

9.	ORGANSKA HEMIJA	114
10.	UVOD U ORGANSKU HEMIJU	114
10.1	Osobine organskih jedinjenja	114
10.2	Osobine atoma ugljenika	115
11.	IZOMERIJA ORGANSKIH JEDINJENJA	120
11.1.	Strukturna izomerija	120
11.2.	Stereoizomerija	122
12.	KLASIFIKACIJA ORGANSKIH JEDINJENJA	126
13.	TIPOVI HEMIJSKIH REAKCIJA U ORGANSKOJ HEMIJI	128
14.	UGLJOVODONICI	129
14.1.	Aciklični ugljikovodonici	130
14.1.1.	Alkani	130
14.1.2.	Alkeni ili olefmi	134
14.1.3.	Dieni	139
14.1.4.	Alkini i olefini	141
14.2.	Ciklični ugljikovodonici	143
14.2.1.	Cikoalkani	143
14.2.2.	Cikloalkeni	144
14.2.3.	Aromatični ugljovodonici	145
15.	HALOGENI DERIVATI UGLJOVODONIKA	151
16.	ORGANSKA JEDINJENJA KOJA SADRŽE KISEONIK	152
16.1.	Osobine atoma kiseonika	152
16.2.	Alkoholi i fenoli	153
16.2.1.	Alkoholi	153
16.2.1.1.	Aciklični monohidroksilni alkoholi	154
16.2.1.2.	Polihidroksilni zasićeni alkoholi	158
16.2.2.	Fenoli	161
16.2.2.1.	Monohidroksilni fenoli	161

16.2.2.2.	Polihidroksilni fenoli	164
16.3.	Etri	165
16.4.	Aldehidi i ketoni	167
16.4.1.	Aciklični aldehidi i ketoni	168
16.5.	Organske kiseline, jedinjenja sa karboksilnom funkcijom	176
16.5.1.	Monokarboksilne zasićene kiseline	176
16.5.2.	Monokarboksilne nezasićene kiseline	180
16.5.3.	Dikarboksilne zasićene kiseline	183
16.5.4.	Dikarboksilne nezasićene kiseline	184
16.5.5.	Aromatične karboksilne kiseline	185
16.5.6.	Derivati karboksilnih kiselina	187
16.5.7.	Derivati karboksilnih kiselina (zamena u COOH grupi)	187
16.5.7.1.	Halogenidi karboksilnih kiselina	188
16.5.7.2.	Anhidridi karbonskih kiselina	188
16.5.7.3.	Estri karbonskih kiselina	189
16.5.7.4.	Amidi karbonskih kiselina	190
16.5.8.	Supstutuisane karboksilne kiseline	191
16.5.8.1.	Halogenkarboksilne kiseline	191
16.5.8.2.	Oksikarboksilne kiseline	192
16.5.8.2.1	Monokarboksilne monooksi kiseline	192
16.5.8.2.2	Dikarboksilne monooksi kiseline	195
16.5.8.3.	Dikarboksilne dioksi kiseline	196
16.5.8.4.	Trikarboksilne monooksi kiseline	196
16.5.8.5.	Nezasićene oksikarboksilne kiseline	197
16.5.8.6.	Aromatične oksikarboksilne kiseline	197
17.	ORGANSKA JEDINJENJA SA AZOTOM	199
17.1.	Nitro jedinjenja	199
17.2.	Amini	201
17.2.1.	Podela i nomenklatura amina	201
17.2.2.	Dobijanje amina	202
17.2.3.	Osobine i reakcije amina	203
17.2.4.	Diamini	204
17.2.5.	Aromatični amini	205
18.	HETEROCIKLIČNA JEDINJENJA	206
18.1.	Podela heterocikličnih jedinjenja	206
18.2.	Nomenklatura heterocikličnih jedinjenja	206
18.3.	Hemijske osobine heterocikličnih jedinjenja	208

III DEO- HEMIJA PRIRODNIH PROIZVODA

19.	UGLJENI HIDRATI	210
19.1.	Klasifikacija i nomenklatura ugljenih hidrata	210
19.2.	Ciklična struktura šećera i mutarotacija	212
19.3.	Monosaharidi	215

19.3.1.	Fizičke i hemijske osobine monosaharida	217
19.4.	Oligosaharidi	220
19.5.	Polisaharidi	222
20.	AMINOKISELINE I PROTEINI	225
20.1.	Aminokiseline	225
20.1.1.	Sinteza aminokiselina	225
20.1.2.	Fizičke osobine aminokiselina	226
20.1.3.	Hemijske osobine aminokiselina	226
20.1.4.	Aminokiseline proteina	228
20.1.5.	Osobine α — aminokiselina	231
20.1.5.1.	Stereoizomerija	231
20.1.5.2.	Kiselo-bazne osobine	231
20.1.5.3.	Nutritivna podela aminokiselina.....	232
20.2.	Proteini.....	233
20.2.1.	Elementarni sastav proteina	233
20.2.2.	Hemijska priroda proteina nastajanje i struktura peptidne veze	233
20.2.3.	Struktura peptidne veze	234
20.2.4.	Hemijske osnove strukture proteina	236
20.2.4.1.	Primarna struktura	236
20.2.4.2.	Sekundarna struktura	238
20.2.4.3.	Tercijerna struktura	240
20.2.4.4.	Kvaternerna struktura.....	242
20.2.5.	Aminokiselinski sastav proteina	242
20.2.6.	Sinteza polipeptida	243
21.	NUKLEINSKE KISELINE	245
21.1.	Struktura komponenti nukleinskih kiselina	246
21.1.1.	Šećerne komponente	246
21.1.2.	Purinske i pirimidinske baze	247
21.1.3.	Nukleozidi	248
21.1.4.	Nukleotidi	249
21.2.	Primarna struktura nukleinskih kiselina	252
21.2.1.	Građa polinukleotidnog lanca	252
21.2.2.	Primarna struktura	254
21.2.3.	Nukleotidni sastav nukleinskih kiselina	254
21.3.	Sekundarna struktura nukleinskih kiselina	254
22.	LIPIDI	256
22.1.	Podela lipida	256
22.2.	Masne kiseline	257
22.3.	Voskovi	258
22.4.	Masti i ulja – acilgliceroli	259

22.4.1.	Hemijske osobine i karakteristike masti i ulja	260
22.4.1.1.	Saponifikacija masti i ulja	260
22.4.1.2.	Hidrogenacija ulja	261
22.4.1.3.	Užegnuće i polimerizacija masti i ulja	261
22.4.1.4.	Karakteristike masti i ulja	262
22.5.	Fosfogliceridi	263
22.6.	Terpeni	265
22.7.	Steroidi	267
22.7.1.	Žučne kiseline	268
22.7.2.	Steroidni hormoni	269
22.8.	Prostaglandini	270
23.	RASPROSTRANJENOST POJEDINIH ELEMENATA U PRIRODI	271
23.1.	BIOELEMENTI - ELEMENTI ŽIVOTA	273
23.1.1.	MAKROELEMENTI	275
23.1.1.1.	Vodonik	275
23.1.1.2.	Ugljenik	277
23.1.1.3.	Azot	280
23.1.1.4.	Kiseonik	282
23.1.1.5.	Sumpor	286
23.1.1.6.	Fosfor	288
23.1.2.	BIOMETALI	290
23.1.2.1.	Natrijum	291
23.1.2.2.	Kalijum	292
23.1.2.3.	Magnezijum	293
23.1.2.4.	Kalcijum	295
23.1.2.5.	Mangan	296
23.1.2.6.	Gvožđe	297
23.1.2.7.	Kobalt	299
23.1.2.8.	Bakar	299
23.1.2.9.	Cink	301
23.1.2.10.	Molibden	302
24.	LITERATURA	303

UVOD

Ova knjiga je namenjena studentima prve godine fakulteta na kojima hemija nije matična disciplina i predaje se kao jednosemestralni ili dvosemestralni predmet. S obzirom na to, udžbenik je napisan tako da postupno uvodi studenta u svet hemije kako bi predmet mogli pratiti i studenti koji nemaju dobro predznanje iz ove oblasti. Knjiga takođe može biti korisna nastavnicima hemije u osnovnim i srednjim školama koji imaju želju da osveže znanje kao i svim stručnjacima ne-hemičarima koji žele da prošire svoja znanja iz ove oblasti. Knjiga daje pregled modernih teorija o strukturi i promenama materije, najvažnijih naučnih metoda hemije sa akcentom na značaj i primenu hemije u životu savremenog čoveka.

Hemija i njeno mesto među ostalim naukama

Hemija bi se uopšteno mogla definisati kao nauka koja izučava sastav, osobine i promene materije. Termin materija bi se mogao grubo definisati kao sve što zauzima neki prostor i ima masu. Ovo je samo gruba definicija termina materija s obzirom da postoje pojmovi kao „elektron“ ili „energija“ koje je teško klasifikovati kao materiju ili nemateriju. Međutim, za početak izučavanja hemije, ova gruba definicija se može smatrati zadovoljavajućom.

Područje hemije se tradicionalno deli na pet oblasti: 1) Organska hemija, koja izučava sastav, osobinu i promene supstanci koje sadrže ugljenik, 2) Neorganska hemija, koja izučava uglavnom supstance koje ne sadrže ugljenik (uključujući, međutim, neka jedinjenja ugljenika), 3) Analitička hemija, koja izučava kvalitativni i kvantitativni sastav materije, 4) Fizička hemija, koja izučava odnos između materije i energije. Postoji preklapanje između fizičke hemije i fizike koja bi se takođe mogla definisati kao nauka koja izučava odnos između materije i energije. Međutim, istraživanja u oblasti fizičke hemije obavezno obuhvataju ispitivanje sastava, osobina i promena materije gde je odnos između materije i energije veoma bitan. 5) Biohemija, koja je veoma bliska organskoj hemiji, ali se primarno bavi strukturom i promenama materije u živim organizmima.

Fizička ispitivanja su uglavnom orijentisana na odnose između materije i energije, a znatno manje na sastav materije. Materija i energija predstavljaju osnovne komponente celog univerzuma, tako da su zakoni fizike najopštiji i najfundamentalniji zakoni nauke uopšte. Fizički zakoni, tako predstavljaju, neophodnu osnovu za razumevanje hemije. Fizika predstavlja najfundamentalniju prirodnu nauku.

Hemija predstavlja osnovu za studije biologije, agronomije, medicine i ostalih nauka zasnovanih na biologiji. Da bi se razumeli procesi u živim bićima, neophodno je razumeti prirodu hemijskih procesa u organizmu, s obzirom da su živa bića sazdana od materije koja se neprestano menja. S obzirom da je hemija najviše povezana sa fizikom, ove dve nauke su poznate kao „fizičke nauke“.

Nauke je moguće hijerarhijski organizovati počevši od najfundamentalnijih (fizike i hemije), nakon kojih slede biološke, agronomске i medicinske nauke, a zatim sociologija itd. Znanja i zakonitosti svake naučne discipline u ovoj hijerarhiji se

oslanjaju na zakonitosti fundamentalnije discipline. Na kraju ove hijerarhije nalaze se discipline koje imaju samo delom naučni karakter kao npr. ekonomija i psihologija. Ove oblasti bi se mogle definisati kao granične discipline nauke koje, iako primenjuju različite naučne metode u istraživanjima, donekle zavise od senzibiliteta čoveka kao emotivnog bića. Oblasti, kao npr. istorija se ne klasifikuju kao naučne već kao humanističke discipline. U ovim oblastima, pored delimične upotrebe naučnih metoda dolazi do izražaja subjektivnost čoveka usled emocija, verovanja, uticaja društva, politike itd.

Zašto je važno izučavanje hemije?

Za studente kojima hemija nije matični predmet, korisno je pomenuti važnost izučavanja hemije. Ovi razlozi mogu da se svrstaju u četiri kategorije: 1) Zadovoljavanje intelektualne znatiželje vezane za materiju i njene promene, 2) Osnovna znanja, principe i metode hemije je moguće primeniti u gotovo svim aspektima ljudskog života, 3) Izučavanje hemije razvija sposobnost rezonovanja kao i preciznost i strpljenje u manuelnom radu u laboratoriji, 4) Razumevanje hemijskih principa omogućuje i razumevanje svakodnevnih pojava u čovekovom okruženju.

Verovatno je znatiželja većina nas povremeno vezana za strukturu materije i njene promene. Zašto je npr. kamen teži od vode ili gasova? Šta to nekim materijalima daje plavu, žutu ili crvenu boju? Odgovore na ova i slična pitanja - daje hemija.

Već je pomenuto da osnovu bioloških, agronomskih i medicinskih nauka čine fizika i hemija. Procesi rasta i razvoja biljaka i životinja, pojave bolesti kod živih organizama zasnovane su na hemijskim promenama materije od kojih se živa bića sastoje. Tako biolozi, agronomi i lekari, kada izučavaju neku bolest (biljaka, životinja ili čoveka), uz pomoć hemičara i biohemičara, izučavaju i hemijske osnove koje dovode do patoloških promena. Razumevanje molekularnih mehanizama patologije lakše je pronaći supstance koje bi se mogle koristiti kao lekovi. Hemija takođe omogućuje razumevanje mehanizama delovanja lekova na žive organizme i njihove interakcije sa ostalim supstancama u organizmu.

Osnovna istraživanja u oblasti proizvodnje zdrave hrane i održive poljoprivrede takođe se baziraju na znanjima hemije.

Let u kosmos zahteva upotrebu specijalnih materijala otpornih na delovanje različitih uticaja iz svemira kao npr. kosmičkog zračenja, toplote, trenja itd. Gorivo koje koriste kosmičke letilice takođe podleže hemijskim promenama na račun kojih se oslobađa energija. Zadatak hemije je dobijanje novih materijala što boljih osobina za izradu kosmičkih letilica kao i goriva koja zauzimaju što manju zapreminu a daju što veću količinu energije.

U sociologiji, psihologiji, u humanističkim disciplinama uopšte i oblastima koja podrazumevaju upliv ljudskih emocija teško je primeniti metode i znanja hemije. Međutim, ljudsko ponašanje i emocije su zasnovane na aktivnosti specifičnih supstanci od čije koncentracije i hemijskih reakcija zavisi ponašanje čoveka. Tako da i

u ovoj oblasti, hemija, pored ostalih naučnih disciplina, daje objašnjenja i odgovore vezane za prirodu i ponašanje čoveka.

1. HEMIJA I SASTAV MATERIJE

Hemija predstavlja jednu od najinteresantnijih oblasti ljudskog proučavanja iz prostog razloga što su mnogi aspekti svakodnevnog života, pa i sam život, u mnogome povezani sa ovom naukom. Za početak postavljamo jednostavno pitanje: Šta je hemija? Odgovor se može dati u jednoj rečenici: **Hemija je eksperimentalna prirodna nauka koja proučava materiju i njene promene.** Iz ove definicije sledi da je predmet proučavanja hemije materija i njene promene, kako ćemo videti u prvom redu hemijske, a izučavanje se vrši naučnim metodama mahom putem eksperimenata. Možemo reći da se proučavanja u hemiji u prvom redu odnose na: sastav materije, promene kroz koje materija prolazi i odnose između promena u materiji i promena energije.

1.1. MATERIJIA I PROMENE KROZ KOJE ONA PROLAZI

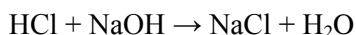
Odgovor na pitanje šta je materija još nije dat i predstavlja složeno filozofsko pitanje. U okviru ovoga kursa nećemo se upuštati u razmatranje ovog pitanja nego ćemo usvojiti najjednostavniju definiciju koja će zadovoljiti naše potrebe u proučavanju hemije. **Materija je sve što ima masu i zauzima prostor.** U opisivanju pojma materije koristimo se izrazima kao što su: supstanca, materijali, predmeti, tela itd. Od ovih izraza, za nas u hemiji najvažniji je pojam supstance, ali pre nego ga definišemo izdvojićemo neke karakteristike pojma materije a to su: a) Masa i zauzimanje prostora b) Raznovrsnost pojavnih oblika (praktično beskonačna) c) Kretanje u prostoru (premeštanje) i vremenu (razvoj) d) Objektivnost (postojanje nezavisno od čoveka i njegove svesti) e) Odražavanje u svesti čoveka kroz praksu (sve predstave o pojmu materije čovek je stekao delujući na nju i na taj način je menjao i prilagođavao svojim potrebama). **Supstance su različiti pojavnici materije koji se razlikuju i prepoznaju na osnovu njihovih posebnih osobina.** Za svaku supstancu karakterističan je skup osobina na osnovu kojih se razlikuje od druge supstance. Tako na primer, za supstancu koju nazivamo voda znamo da je tečna, da je nezapaljiva, da se može piti, da ključa na 100 °C itd. dok za supstancu koju zovemo gvožđe znamo da je čvrsta, da se topi na visokoj temperaturi, da rđa, da se može kovati, da provodi električnu struju itd. Ovi skupovi osobina jasno razlikuju ove dve supstance. U većini slučajeva dve supstance se lako mogu razlikovati (dovoljne su jedna ili dve osobine pa da razlika postane jasna) međutim ponekad je teško razlikovati dve supstance, na primer enantiomeri mlečne kiseline se razlikuju samo po smeru obrtanja polarizovane svetlosti. Osobine supstanci mogu se podeliti u dve grupe: fizičke i hemijske osobine. **Karakteristike supstanci koje opažamo ili merimo bez promene identiteta supstance nazivamo fizičkim osobinama.** U ove osobine spadaju: agregatno stanje, boja, miris, ukus, tačka topljenja, tačka ključanja, itd. **Karakteristike supstanci koje opažamo ili merimo samo uz promenu identiteta supstance nazivamo hemijske osobine.** Ove osobine zapažamo u hemijskim reakcijama sa drugom supstancom a to su: sagorevanje, reakcija sa vodom, kiselinom itd. U skladu sa time **fizičku promenu definišemo kao promenu pri kojoj**

ne dolazi do promene identiteta supstanci a hemijsku promenu kao promenu pri kojoj dolazi do promene identiteta supstanci. Prilikom hemijske promene dolazi do formiranja neke supstance od druge supstance. Hemijske promene se odvijaju kroz hemijske reakcije. **U hemijskim reakcijama jedna supstance odgovara (reaguje) na prisustvo druge supstance, na promenu temperature ili na neki drugi uticaj.** Supstance koje dovodimo u kontakt da bi došlo do hemijske reakcije nazivamo **REAKTANTI**, a supstance koje dobijamo nakon završene hemijske reakcije nazivamo **PRODUKTI** hemijske reakcije. Reagens je supstanca ili rastvor koji reaguje sa drugim supstancom.

Hemijske reakcije prikazuju se hemijskim jednačinama. Hemijska jednačina je kvalitativan i kvantitativan sažet prikaz hemijske reakcije ona pokazuje da broj atoma elemenata ostaje očuvan (isti broj atoma sa leve i desne strane jednačine), dolazi samo do pregrupisanja atoma u nove molekule. Ako u reakciji učestvuju joni nazivaju se jonske reakcije, a ako učestvuju molekule onda molekulske reakcije. Treba napomenuti da hemijske jednačine ne prikazuju mehanizam odvijanja hemijske promene, nego samo početno i krajnje stanje.

Prilikom sastavljanja jednačina hemijskih reakcija polazi se od sledećih osnovnih pravila: a) reaktanti i produkti hemijske reakcije moraju biti poznati b) broj svake vrste atoma na levoj strani jednačine mora biti jednak broju atoma na desnoj strani jednačine c) zbir naelektrisanja na levoj strani jednačine mora biti jednak zbiru naelektrisanja na desnoj strani jednačine (kod jonskih reakcija) d) ukupna promena oksidacionog broja atoma koji se oksidišu mora biti jednaka ukupnoj promeni oksidacionog broja atoma koji se redukuju (kod redoks reakcija).

Sve hemijske reakcije mogu se podijeliti u 3 grupe: 1. reakcije u kojima se menja oksidacioni broj elemenata (redoks-reakcije) 2. reakcije u kojima se menjaju ligandi, odnosno koordinacioni broj reaktanata (kompleksne reakcije) 3. reakcije pri kojima dolazi do disocijacije i asocijacije molekula, atoma i jona (ovo je najbrojnija grupa reakcija sa mnogo podvrsta a najpoznatije su protolitičke reakcije).



Prikazana jednačina hemijske reakcije prikazuje jednu protolitičku reakciju, reakciju neutralizacije. Iz navedene jednačine vidimo samo koje supstance su reaktanti (HCl i NaOH) a koje proizvodi reakcije (NaCl i H₂O) i u kom odnosu reaguju. Hemijske jednačine se mogu dopunjavati sa još nekim oznakama koje daju više informacija o toku i uslovima odvijanja hemijskih reakcija.

1.2. OD ČEGA JE SASTAVLJENA MATERIJA OKO NAS?

Ovo pitanje je zanimalo ljude od pamtiveka. Tako je Empedokle, grčki filozof (492 – 432 g. p.n.e.), predložio jednu od prvih teorija putem koje pokušao da opiše sastav materije. Empedokle je tvrdio da se sva materija sastoji od četiri elementa: vatre, vazduha, vode i zemlje. Odnos ova četiri elementa utiče na svojstva materije. Za kamen je mislio da sadrži visok udeo zemlje, dok je za zeca mislio da sadrži više i vode i vatre, čime je mekan i ima života. Empedoklova teorija je bila veoma

popularna, ali nije bila bez određenih nedostataka. Na primer, bez obzira koliko puta razbijali kamen na polovine, dobijeni komadu nikada ne podsećaju na neki od osnovnih elemenata vatru, vazduh, vodu ili zemlju. Uprkos ovim problemima, Empedoklova teorija je bila važna za razvoj naučne misli, jer je među prvima koje ukazuju da se neke supstance koji izgledaju kao čista materija, poput kamena, zapravo sastoje od različitih kombinacija neki drugih prostijih supstanci.

Nekoliko decenija nakon Empedokla, Demokrit (460 -370 g. pne), drugi grčki filozof, razvio je novu teorije materije kojom je pokušao da prevaziđe probleme svog prethodnika. Demokrit je znao da ako se kamen i podeli na polovine, svaka polovina ima ista svojstva kao originalni kamen. On je pretpostavio da ako se nastavi sa deljenjem kamena na sve manje i manje delove, u nekom trenutku će nastati komad tako mali da više ne može biti podeljen. Demokrit naziva ove veoma male delove materije atomos (atom), što znači „nedeljiv“. On je smatrao da su atomi večni i ne mogu biti uništeni. Demokrit je pretpostavljao da su atomi specifični za pojedini materijal, što znači da su atomi kamena jedinstveni za kamen i razlikuju se od atoma drugih materijala, kao što je krzno. Ovo je izuzetna teorija koja je pokušala da objasni ceo fizički svet u smislu malog broja postavki. Na kraju, ipak, Aristotel i Platon, dva od najpoznatijih filozofa Antičke Grčke, odbacila su teorije Demokrita. Aristotel prihvata teoriju Empedokla, dodajući svoju (pogrešnu) postavku da se četiri osnovna elementa mogu transformisati jedan u drugi. Zbog velikog uticaja Aristotela, Demokritova teorija će morati da čeka gotovo 2.000 godina pre nego što ponovo bude afirmisana.

Pristli, Laoazije i ostali su postavili temelje današnje moderne hemije. Njihovi eksperimenti su pokazali da se neke supstance mogu spajati sa drugima dajući nove materijale dok se druge supstance mogu razložiti na prostije, međutim postoje i nekoliko ključnih supstanci koji se ne mogu dalje razlagati. Iz ovakvih istraživanja proizašla je prva definicija hemijskog elementa. **HEMIJSKI ELEMENT JE SUPSTANCA KOJA SE HEMIJSKIM PUTEM NE MOŽE RAZLOŽITI NA PROSTIJE SUPSTANCE.**

Postavilo se pitanje kako objasniti ova zapažanja. Engleski naučnik, John Dalton je uzimajući obzir dotadašnje radove Lavoazijea, Prusta i drugih a bazirajući se na Demokritovoj teoriji materije razvio prvu modernu atomsku teoriju 1803 godine. Osnovne postavke Daltonove atomske teorije su: a) celokupna materija se sastoji od atoma b) svi atomi jednog hemijskog elementa su identični c) atomi različitih hemijskih elemenata imaju različite mase i osobine c) jedinjenja (složeni atomi) su specifična kombinacija atoma više od jednog hemijskog elementa d) u hemijskim reakcijama, atomi se niti stvaraju niti razaraju već se samo preraspoređuju dajući novu supstancu. Na osnovu ove teorije sledila je i nova definicija atoma i hemijskog elementa.

ATOM JE NAJMANJA ČESTICA HEMIJSKOG ELEMENTA KOJA IMA HEMIJSKE OSOBINE TOG ELEMENTA.

HEMIJSKI ELEMENT JE SUPSTANCA KOJA SE SASTOJI OD ATOMA ISTIH HEMIJSKIH OSOBINA.

Daltonova atomska teorija je imala i određenih nedostataka zbog nedovoljnih podataka proizašlih iz dotadašnjih istraživanja. Ipak, to je bila najbolja teorija na tadašnjem nivou znanja. Najveći nedostatak Daltonove teorije je bilo nastajanje jedinjenja i određivanje najmanje čestica hemijskog jedinjenja koju je on nazvao „složeni atom“. Znamo da je hemijsko jedinjenje supstanca koja se sastoji od atoma dva ili više hemijskih elemenata u definisanom, stalnom odnosu. Italijanski naučnik Amadeo Avogadro je kasnije uveo u hemiju pojam molekula koji je znatno doprineo definisanju hemijskih jedinjenja kao druge grupe supstanci koje čine materiju oko nas. **Molekul je određena i posebna, električno neutralna grupa povezanih atoma; to je najmanja čestica hemijskog jedinjenja koja ima hemijske osobine datog jedinjenja.** Najvažnije karakteristike jedinjenja su: stalnost sastava razlaganje na elemente je moguće samo hemijskim metodama. Hemijska jedinjenja se prikazuju hemijskim formulama. Postoji tri vrste hemijskih formula u zavisnosti šta se putem hemijske formule želi pokazati.

EMPIRIJSKA FORMULA – pokazuje relativni broj atoma svakog elementa u jedinjenju. Odražava stalan sastav hemijskog jedinjenja. Na primer, H_2O , H_2SO_4 , CH_2O .

MOLEKULSKA FORMULA – pokazuje stvaran broj atoma svakog elementa u molekulu. Na primer, H_2O , $C_2H_4O_2$.

STRUKTURNA FORMULA - pokazuje raspored i način povezivanja atoma u molekulu. Na primer, CH_3COOH . O strukturnim formulama više ćemo saznati u odeljku: Organska hemija.

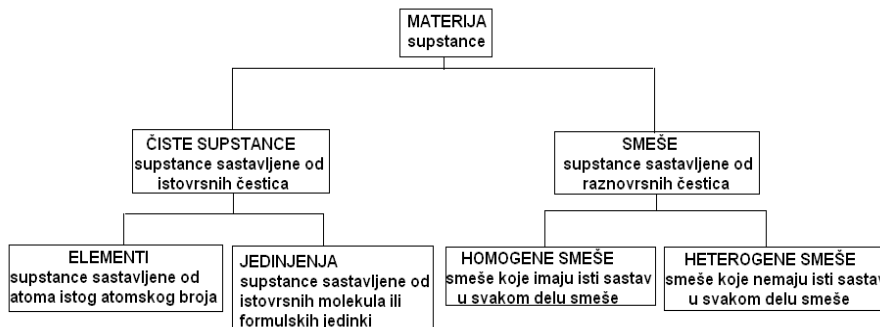
Većina neorganskih jedinjenja ima istu empirijsku i molekulsku formulu a strukturna formula je od manje važnosti jer radi jednostavnim kombinacijama nekoliko elemenata. U prethodnim primerima ovaj slučaj odlikava primer vode, H_2O , dok na primeru sirćetne kiseline (formule označene masnim slovima) vidimo da se empirijska i molekulska formula razlikuju a strukturna formula je od velike važnosti.

Pored atoma i molekula materiju čine i čestice koje nazivamo joni. **Jon je pozitivno ili negativno naelektrisan atom ili grupa atoma.** Na primer, Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ba^{2+} itd. Joni predstavljaju atome ili molekule kod kojih ukupan broj elektrona nije jednak ukupnom broju protona, na taj način jon ima pozitivno ili negativno naelektrisanje u zavisnosti od toga da li ima manjka ili viška elektrona u odnosu na protone. Anjon je jon koji ima više elektrona nego protona i negativno je naelektrisan a katjon je jon koji ima više protona nego elektrona pa je pozitivno naelektrisan. Joni se nalaze u kristalnim rešetkama jedinjenja sa jonskom vezom (jonska jedinjenja) i u rastvorima elektrolita.

1.3. ČISTE SUPSTANCE I SMEŠE

Celokupna materija oko nas sastoji se od atoma hemijskih elemenata. Hemijski elementi se kombinuju u hemijska jedinjenja koja se mogu sastojati od

molekula ili jona. Hemijska jedinjenja i elementi u prirodi se rede nalaze u čistom stanju a veoma često u različitim mešavinama – smešama. Elementi, hemijska jedinjenja i smeše čine ogroman broj pojavnih oblika materije, koje prepoznavamo po njihovim specifičnim osobinama to su supstance. Podela pojavnih oblika materije, supstanci data je na sledećoj slici:



Slika 1.1. Podela pojavnih oblika materije

Kao što smo već rekli, hemija se bavi proučavanjem materije i promena kroz koje ona prolazi. U sledećim poglavljima ove knjige, ukazaćemo na vezu između strukture supstanci i njihovih osobina. Videćemo kako se na osnovu proučavanja osobina supstanci došlo do saznanja o strukturi materije. Nakon završetka ovog kursa hemije, student bi trebalo, da na osnovu stečenih znanja, bude u mogućnosti da na osnovu poznate strukture neke supstance predvidi neke njene osobine a takođe i da ako su poznate neke osobine supstance stekne neku predstavu o njenoj strukturi.

2. STRUKTURA ATOMA I PERODNI SISTEM ELEMENATA

Atom je najmanja čestica hemijskog elementa. Svaki hemijski elemenat ima atome sa jedinstvenim osobinama. Oko nas se nalazi onoliko vrsta atoma koliko ima hemijskih elemenata, a do sada je otkriveno 116 hemijskih elemenata. Što se hemije tiče, atom je osnovna jedinica materije od koje je izgrađen svet oko nas.

Atomi su veoma sitne čestice, to jest još niko nije uspeo da vidi atom niti je konstruisan takav mikroskop koji omogućava da se vidi atom. Najbolji rezultati su postignuti skenirajućim tunelskim elektronskim mikroskopom gde su se videli obrisi pojedinih nizova atoma.

Pošto je atom suviše mali da bi se video do sada najmoćnijim mikroskopom naučnici se oslanjaju na modele koji nam pomažu u razumevanju osobina i strukture atoma. Model je pojednostavljena predstava nekog objekta ili procesa iz realnog sveta. U nauci se stvaraju modeli koji nam pomažu da složene osobine, strukture ili ponašanja učinimo vidljivim. Modeli nastaju na bazi direktnih ili indirektnih dokaza i treba da objasne sve osobine modelovanog objekta ili procesa i po mogućstvu da predvide nove osobine. Model se može stalno menjati u skladu sa novootkrivenim činjenicama i dokazima.

Od prvobitnog starogrčkog koncepta atoma pa do danas naučnici su stalno nadgrađivali i menjali postojeće modele o strukturi atoma.

2.1. DALTONOV MODEL ATOMA

Od objavljivanja Daltonove atomske teorije (1803. godine) pa sve do zadnjih godina devetnaestog veka prihvaćeni model atoma podsećao je na malu čvrstu loptu, sličnu bilijarskoj kugli. Ovaj model se bazirao na Daltonovoj atomskoj teoriji i trajao je skoro 100 godina skoro bez ikakve izmene. Ovako dugo vreme trajanja ovog modela, kao i same Daltonove atomske teorije, pripisuje se tome što je uspela da objasni dva osnovna zakona hemije a to su zakon održanja mase (Lavoazijeov zakon) i zakon stalnog sastava jedinjenja (Prustov zakon).

2.2. OTKRIĆE ELEKTRONA I PROTONA – TOMPSONOV MODEL ATOMA

Istraživanja prirode elektriciteta su krajem devetnaestog veka potpuno izmenila dotadašnji pogled na atom, ukazujući da atom nije nedeljiva čestica, već da je sastavljen od još manjih čestica, to jest da poseduje određenu strukturu.

U to vreme fizičari su ispitivali pojave koje nastaju pri prolazu električne struje kroz gasove zatvorene u cevi pod sniženim pritiskom (Kruksova cev). Tako je engleski naučnik Tompson (J. J. Thompson, 1856 - 1940) utvrdio, da pri prolazu električne struje kroz razređene gasove u Kruksovoj cevi, dolazi do pojave svetlećeg snopa zraka koji se kreću od katode (negativna elektroda) ka anodi (pozitivna elektroda) pa su nazvani katodni zraci. Dalja ispitivanja su pokazala da ovi zraci skreću sa pravolinijske putanje pod dejstvom magnetnog ili električnog polja. Na osnovu toga je zaključeno da katodni zraci predstavljaju struju naelektrisanih čestica (imaju naboj i masu). Na osnovu pravca skretanja katodnih zraka, Tompson je dokazao da su oni negativno naelektrisane čestice, pa je tim negativno naelektrisanim česticama dao ime *elektroni*. Radovima Millikena utvrđena je masa i naelektrisanje elektrona, i elektron je imao 1836 puta manju masu od atoma vodonika. Tompson je pretpostavio, što se kasnije pokazalo tačnim, da ove čestice predstavljaju delove atoma koji nose negativno naelektrisanje.

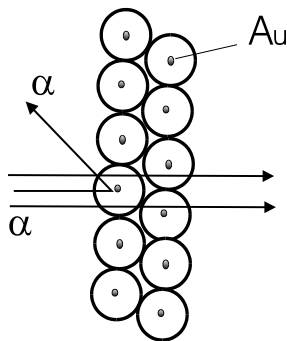
Goldštajn 1886 otkriva proton i dokazuje da atomi imaju i pozitivno naelektrisanje. Utvrđeno je da kroz otvore u katodi (kanale) koja se nalazi u Kruksovoj cevi prolazi nova vrsta zraka koja se kreće suprotno od katodnih zraka i nazvani su kanalni zraci. Ovi zraci su ispitani istim metodama kao i katodni i utvrđeno je predstavljaju snop pozitivno naelektrisanih čestica. Za razliku od katodnih zraka, čije karakteristike nisu zavisile od vrste gasa koji se nalazio u Kruksovoj cevi, karakteristike kanalnih zraka su zavisile od vrste gasa u cevi. Za čestice koje se dobijaju kada se u cevi nalazi vodonik utvrđeno je da imaju 1836 puta veću masu od elektrona a isto naelektrisanje.

Obična materija se u jakom magnetnom i električnom polju ponaša indiferentno. To ukazuje na činjenicu da atomi kao najsitnije čestice ne poseduju naboj, odnosno da su oni po svojoj prirodi elektroneutralni. S obzirom da atomi sadrže negativno naelektrisane čestice, elektrone, prema tome moraju imati i dovoljno pozitivnog naboja da bi se neutralisao negativni naboj elektrona. Ova činjenica, otkriće elektrona i protona kao i pretpostavka da ove čestice potiču iz atoma, navela je Tompsona da predloži model atoma prema kome su negativni elektroni utopljeni u jednako raspoređeno pozitivno naelektrisanje protona. Ovaj model atoma popularno je nazvan „puđnig sa šljivama“ jer je podsećao na kolač u kome su u testo utopljene šljive. S obzirom na veličinu elektrona i protona, prema ovom modelu atoma, atom bi trebalo da ima mnogo praznog prostora.

2.3. ATOMSKO JEZGRO – RADERFORDOV „PLANETARNI MODEL ATOMA“

Raderford (Ernest Rutherford 1871 - 1937) je proučavao emitovanje pozitivno naelektrisanih čestica (α - čestice), od strane radioaktivnih elemenata pri čemu je detaljno ispitao ove zrake u električnom i magnetnom polju i odredio njihove karakteristike. Danas znamo da ove čestice predstavljaju jezgra atoma helijuma sa pozitivnim naelektrisanjem +2.

Godine 1909. Raderford je izveo eksperiment u kome je tanak listić zlata izložio dejstvu α čestica sa ciljem provere Tompsonovog modela atoma, naime, ukoliko je Tompsonov model atoma tačan sve α čestice bi trebalo da nesmetano prodju kroz listić zlata. Nakon izvođenja serije eksperimenata konstatovano je da veliki broj α - čestica prolazi kroz listić metala, dok mali udeo čestica biva odbijen (jedna čestica na 20000 čestica) pod uglom većim od 90° (vidi sliku 2.1).



Slika 2.1. Raderfordov eksperiment sa ozračivanjem folije zlata α česticama.

Pojedine α čestice su se čak odbijale sa suprotnim pravcem kretanja. Na osnovu ovog eksperimenta Raderford je predložio, za to doba revolucionarnu, nuklearnu strukturu atoma, kod koga je pozitivni naboj i glavna masa atoma skoncentrisana u jezgru atoma (jezgro atoma se još naziva i nukleus), dok elektroni

zauzimaju okolni prostor. Budući da veoma mali broj α čestica značajno skreće sa pravca, Raderford je zaključio da ovo skretanje nastaje usled kulonovih odbojnih sila, koje se javljaju između α čestica i atomskog jezgra atoma zlata, koje je kao i one naelektrisanu pozitivno.

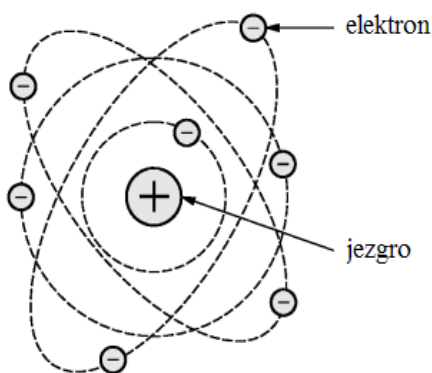
Prema tome, pozitivno naelektrisanje koncentrisano je u unutrašnjosti atoma na vrlo malom prostoru, u kome se nalazi jezgro reda veličine 10^{-15} m. Oko jezgra su razmešteni, u relativno velikom prostoru, koji odgovara atomskoj zapremini (poluprečnika 10^{-11} m), elektroni.

Kakve su dimenzije atoma i njegovih sastavnih delova najbolje možemo pokazati, ako te dimenzije povećamo za, na primer, 10^{11} puta (poluprečnik atoma 10^{-11} m). U tom slučaju bi atom bio poput lopte veličine oko 1 m, u čijem bi se središtu nalazilo jezgro veličine vrha čiode. Praktično cela masa atoma skoncentrisana je u tom sićušnom jezgru.

Na osnovu ovih otkrića Raderford je 1911. godine postavio svoj planetarni model atoma. Atom se sastoji iz pozitivno naelektrisanog jezgra koje sadrži određen broj pozitivno naelektrisanih čestica, protona, oko koga kruže negativno naelektrisani elektroni kao planete oko sunca pri tom je broj elektrona koji kruži oko jezgra jednak ukupnom broju pozitivnih naelektrisanja u jezgru.

U periodu 1930-1932 više naučnika (Bothe, Becker, Curie, Joliot i Chadwick) je pretpostavilo i dokazalo, novu česticu jednaku po masi sa protonom, ali bez naboja i koja je nazvana neutron. Protoni i neutroni koji su glavni nosioci mase atoma nazivaju se još i zajedničkim imenom nukleoni. Neutroni u jezgru atoma igraju neku vrstu "lepila", odnosno sprečavaju da se jezgra složenih atoma raspadnu zbog odbijanja istoimenih naboja protona.

Raderfordov nuklearni model atoma može se predstaviti sledećom slikom



Slika 2.2 Raderfordov model atoma

Karakteristike elementarnih čestica koje sačinjavaju atom date su u sledećoj tabeli:

	Masa (g)	Masa (amu)	Naboj
Proton	1.67262×10^{-24}	1.0073	+ 1
Neutron	1.67493×10^{-24}	1.0087	0
Elektron	0.00091×10^{-24}	0.00055	- 1

Treba napomenuti da je, prema savremenim istraživanjima u fizici, broj elementarnih čestica znatno veći ali njihovo predstavljanje prevazilazi predmet ovog kursa hemije i ovde se neće spominjati.

2.4. ATOMSKI BROJ

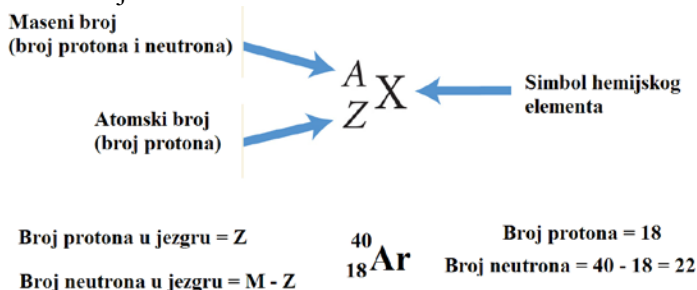
Engleski fizičar Mosli (Moseley) je 1913. godine uspeo da snimi rendgenske spektre skoro svih elemenata. Poređavši talasne dužine spektralnih linija elemenata jednu iznad druge prema rastućim atomskim masama elemenata pokazao je da se talasne dužine rendgenskih zraka vrlo pravilno menjaju za niz elemenata sa rastućom atomskom masom. Spektralne linije, karakteristične za svaki element, mnogo se pravilnije pomeraju nego što to odgovara porastu relativnih atomskih masa elemenata.

Ispitivanje rendgenskih spektara je pokazalo da atom ne karakteriše atomska masa već redni broj.

Pokazano je da je atomski broj elementa jednak broju pozitivnih naelektrisanja (protona) u atomskom jezgru. Prema tome, **hemijski element je čista supstancija čiji atomi imaju isti atomski, tj redni broj, odnosno svi atomi sadrže isti broj protona u jezgru.**

To takođe znači da svi atomi elemenata moraju imati isti broj elektrona jer su atomi električno neutralni.

Masa atoma pojedinog hemijskog elementa zavisi od broja protona i neutrona u jezgru pa se zbir protona i neutrona naziva maseni broj i predstavlja drugu važnu karakteristiku atoma. Atomski broj se označava sa Z a maseni broj sa A . Konvencija o pisanju simbola hemijskih elemenata sa pripadajućim atomskim i masenim brojem prikazana je na sledećoj slici:



Slika 2.3. Pisanje simbola hemijskih elemenata sa pripadajućim atomskim i masenim brojem. Primer atoma argona.

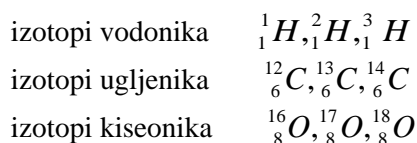
2.4.1. Izotopi

Engleski fizičar Sodi (Sody) je prilikom svojih ispitivanja otkrio da, na primer, olovo Pb iz radioaktivnih ruda ima manju atomsku masu nego olovo iz olovnih ruda. Ova razlika je pokazala da se atomi jednog elementa međusobno razlikuju po atomskoj masi. Kako se, praktično, cela masa atoma nalazi u atomskom jezgru, to znači da se atomi istog elementa razlikuju u sastavu atomskog jezgra. Kako je prema Moslijevim eksperimentima redni, odnosno atomski broj stalna veličina i predstavlja stalan broj protona u jezgru, to znači da u jezgru moraju da se nalaze još neke čestice koje nisu naelektrisane. Otkrićem neutrona mogla je da se objasni razlika u masi između atoma istog elementa. Ova razlika se javlja usled različitog broja neutrona u jezgru.

Atomi jednog istog elementa koji imaju isti broj protona u jezgru i pokazuju iste hemijske osobine, a razlikuju se po atomskoj masi, nazivaju se izotopi.

Samo 20 hemijskih elemenata (na primer Be, Al, Na, F, Au...) nema izotope dok se kod ostalih elemenata javljaju dva ili više izotopa (nuklida).

Jezgra elemenata se obeležavaju posebnim simbolima. Svaki simbol sadrži simbol elementa kojem jezgro pripada, kao indeks levo stavlja se maseni broj, a redni ili atomski broj, levo dole. Na primer :



2.5. ELEKTRONSKA STRUKTURA ATOMA

2.5.1. Borov model atoma

Prvi model atoma koji je uvažio činjenicu postojanja subatomskih čestica elektrona i protona bio je Raderfordov model atoma (1911. god.), koji je na osnovama klasične mehanike tumačio kretanje elektrona oko jezgra po uzoru na planetarni model. Nažalost, on nije mogao da objasni poznate linijske spektre atoma vodonika i ostalih elemenata. Otprilike u to vreme se postavljaju osnovi kvantne teorije radovima Planka i Ajnštajna (Einstein) 1900 -1905. godine. Sve do tog vremena se mislilo da prelazak energije iz jednog oblika u drugi teče neprekidno (kontinualno) ali je eksperimentalno potvrđeno da se taj prelaz vrši samo u određenim iznosima energije, to jest da se i energija sastoji od svojih "atoma" ili tzv. kvanata energije (lat. quantum - količina). Koristeći rezultate Planka i Ajnštajna, Nils Bor (Niels Bohr) 1913. godine postavlja svoj model atoma, nadgrađen na Raderfordov model atoma, koji za razliku od njega, omogućava uspešno tumačenje linijskih spektara atoma vodonika. Njegov atomski model prvi put uvodi tzv kvantni broj n (glavni kvantni broj) izražen celim pozitivnim brojevima. Međutim, fina struktura spektra vodonika u magnetnom i električnom polju nije mogla biti objašnjena. Godine 1915. Zomerfeld (Sommerfeld)

modifikuje Borov jednodimenzionalni model atoma (zavisnost od jednog kvantnog broja) u dvo- i trodimenzionalni model atoma uvođenjem novih kvantnih brojeva: sporednog (azimutalnog) kvantnog broja n_ϕ i magnetnog kvantnog broja m_ϕ . Vrednosti sporednog kvantnog broja n_ϕ su pritom, kao i kod glavnog kvantnog broja celi pozitivni brojevi, dok magnetni kvantni brojevi m_ϕ mogu imati iste pozitivne i negativne vrednosti.

Dvojna struktura D linije natrijuma u njegovom spektru je ukazivala da za to postoji kvantno mehanički razlog postuliranja još jednog kvantnog broja i to su i učinili 1925. godine Gudsmitt (Goudsmit) i Ulenbek (Uhlenbek), uvodeći u model atoma i četvrtu dimenziju - spinski magnetni kvantni broj s . Spinski kvantni broj (engl. spin - rotacija, uvrtnje) odražava rotaciju elektrona oko sopstvene ose. Postoje dva smera kretanja elektrona oko njegove ose i zato spinski broj može imati dve vrednosti $+1/2$ i $-1/2$. Time je zaokružen klasični mehaničko-kvantni model atoma, međutim, koji nije bio uspešan u tumačenju spektara atoma sa više elektrona.

Nadograđujući se na Raderfordov model atoma, Bor je smatrao da se elektroni kreću oko pozitivno naelektrisanog jezgra po tačno utvrđenim putanjama. Da bi objasnio kretanje elektrona po tim putanjama on uvodi dva postulata:

1. Elektron kruži oko jezgra atoma po određenim, dopuštenim, putanjama a da pri tome ne emituje energiju. To je stacionarno stanje. Najniža od tih putanja je osnovno ili normalno stanje atoma.
2. Apsorpcija i emitovanje energije od strane atoma se dešava samo prilikom skoka elektrona sa jedne dopuštene putanje na drugu.

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

Ukupna energija elektrona je zbir njegove kinetičke energije i potencijalne energije usled prisustva pozitivno naelektrisanog jezgra. Ukupna energija elektrona ne može imati bilo koju vrednost već je po količini tačno i precizno određena, **kvantizovana**. Sledeći ovaj princip elektroni zauzimaju prostore oko jezgra koji tačno odgovaraju njihovom energetsom sadržaju i nazivaju se energetske kvantni nivoi. Dok se elektron kreće na određenom kvantnom nivou on niti emituje niti apsorbuje energiju.

Atom može apsorbovati ili emitovati energiju pri prelasku elektrona sa jednog kvantnog nivoa na drugi to jest prilikom kvantnih skokova. Ako elektron skoči na neki viši energetski nivo, udaljeniji od jezgra, on apsorbuje energiju. Ako skoči na niži energetski nivo, bliže jezgru, on emituje energiju. Ove promene energije su precizno određene i jednake su razlici energija između dva energetska nivoa (drugi Borov postulat). Ako se elektronu dovede izvesna količina energije, manja ili veća od razlike energija dva određena kvantna nivoa, elektron u prvom slučaju ne apsorbuje energiju (ako je manja) a ako je veća apsorbuje je samo u onoj količini koja je potrebna da skoči na viši energetski nivo, a višak odbacuje, odnosno elektron apsorbuje samo onu količinu energije koja je kvantno određena. Emisija energije od strane elektrona stvara linijski emisioni spektar pri čemu jedan kvantni skok elektrona predstavlja jednu liniju u spektru.

Na taj način Bor kvantuje kretanje unutar atoma, jer ako se elektroni mogu kretati samo po određenim putanjama, onda se mogu kretati samo određenim brzinama, imati samo određene vrednosti energije, i uopšte sve fizičke veličine vezane za procese u atomu mogu imati samo određene – kvantovane – vrednosti. Time je promenjen pogled na celokupnu fiziku i uvedeni su pojmovi kvantne mehanike i kvantne fizike uopšte. Veličina Borovog modela je u tome što on daje i kvantni uslov na osnovu koga se mogu izračunati vrednosti svih tih veličina. Poređenje sa eksperimentalnim istraživanjima je pokazalo slaganje koje je potvrdilo Borovu teoriju što se posebno odnosi na izračunavanje talasnih dužina pojedinih spektralnih linija kod atoma vodonika.

Bohrov atomski model ispoljio je mnoge nedostatke, u prvom redu, ne može se primeniti na atome sa većim brojem elektrona, kao ni na postojanje molekula. Bohr je primenio zakone makro fizike za obrazloženje svog modela, što je s obzirom na dimenzije atoma dovelo do velikih odstupanja. Tek sa razvojem kvantne mehanike, došlo se do obrazloženja i proširenja Bohr-ovih ideja o strukturi atoma. Ipak, atomski model koji je on postavio kombinujući teoriju kvanta i originalna shvatanja o stacionarnim stanjima atoma, omogućio je sadašnje shvatanje strukture i mnogo složenijih atoma. Za svoj atomski model N. Bohr je 1922. godine dobio Nobelovu nagradu za fiziku.

2.5.2. Talasno-mehanički model atoma

Dalji razvoj teorije o elektronskoj strukturi atoma doveo je do nastanka talasne ili kvantne mehanike Šredingera i Hajzenberga (1925.). Pojavi Šredingerove talasne jednačine prethodili su radovi De Brojljija (De Broglie) iz 1924. godine o dualnoj prirodi elektrona (čestica - talas). Polazeći od De Brojljijeve teorije o dualnoj prirodi elektrona, Šredinger i Hajzenberg postavljaju novu teoriju talasne ili kvantne mehanike, po kojoj se materija može javiti i kao talas i kao čestica.

Talasnom teorijom opisan je položaj elektrona u atomu putem talasne funkcije ψ , koja predstavlja talas vezan za materijalnu česticu. Pri tome, kvadrat talasne funkcije, ψ^2 , je proporcionalan verovatnoći nalaženja elektrona na datom mestu. Tako $\psi^2(x,y,z)$ pokazuje verovatnoću nalaženja elektrona u prostoru zapremine dV , tj. u prostoru oko tačke definisane prostornim koordinatama x , y , i z , tj. $\psi^2 dx, dy, dz = \psi^2 dV$. Što je ψ^2 veće za neki deo prostora veća je verovatnoća da će elektron da se nalazi u njemu. Pri tome je nemoguće istovremeno i tačno navesti položaj elektrona u prostoru i količinu kretanja elektrona. Ovo je poznati Hajzenbergov princip neodređenosti koji može da se prikaže sledećom relacijom:

$$\Delta v \cdot \Delta x \geq h$$

gde je Δv neodređenost brzine elektrona. Pošto je vrednost Plankove konstante h veoma mala, sledi da će neodređenost važiti samo za male čestice, odnosno za čestice vrlo male mase kakve su elektroni. Takođe sledi da precizno navođenje položaja elektrona u prostoru i količine kretanja elektrona, kako je to po teoriji Bora, mora biti

zamenjeno tvrdenjem o verovatnoći da elektron ima određen položaj u prostoru i određenu količinu kretanja, odnosno brzinu. Na osnovu navedenih postavki Šredinger izvodi talasnu jednačinu koja opisuje kretanje elektrona kao talasno kretanje.

Položaj elektrona ili bilo koje subatomske čestice sa određenom energijom, ne može biti tačno određen, već se samo može govoriti o statističkoj verovatnoći nalaženja čestice u određenom delu prostora (Hajzenbergov princip neodređenosti). Imajući u vidu talasne osobine elektrona, očigledno je da se može govoriti samo o verovatnoći njegovog nalaženja u ograničenom prostoru oko jezgra.

Model atoma, izveden iz talasne jednačine zove se kvantno-mehanički ili talasno -mehanički model atoma .

Talasne funkcije moraju sadržavati konstante određenih vrednosti da bi zadovoljile Šredingerovu jednačinu. Tri vrste ovakvih brojeva neposredno figurišu u talasnoj funkciji, a nazivaju se kvantni brojevi.

Kvantni brojevi iz perioda mehaničko-quantnih modela (stara kvantna teorija) n , n_ϕ , m_ϕ i s , zamenjeni su kvantnim brojevima : n , l , m_l i m_s .

Putanju elektrona ili orbitu koju su u staroj kvantnoj teoriji određivala tri kvantna broja, zamenula je talasna funkcija ψ koju takođe određuju tri kvantna broja. Kako se termin "orbita" iz Borovog i Bor - Zomerfeldovog modela atoma , već bio odomaćio , američki hemičar Mulliken (Maliken) je 1928. godine uveo termin "orbitala", kao naziv za ono što je kvantna mehanika dala umesto orbite, tj. za talasnu funkciju ψ .

$$\psi_{n,l,m_l} \equiv AO \text{ (atomska orbitala)}$$

Pod pojmom orbitala podrazumeva se prostor oko jezgra atoma gde je najveća verovatnoća nalaženja elektrona.

2.5.3. Kvantni brojevi i popunjavanje orbitala

Kvantni brojevi, njihovi oznake i značenje prikazani su u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Kvantni brojevi, oznake i značenje orbitala

Kvantni broj	Simbol	Vrednosti	Značenje
glavni	n	1, 2, 3, ... n	kvantni nivo , ukupnu energiju orbitale
sporedni	l	0, 1, 2, 3 ... $n-1$ $s, p, d, f,$	kvantni podnivo i konfiguraciju orbitale (oblik)
magnetni	m_l	0, $\pm 1, \pm 2, \dots \pm(n-1)$	pravci protezanja orbitale u prostoru
spinski	m_s	+1/2, - 1/2	spinsko stanje

Orbitale sa kvantnim brojem $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, nazivaju se s, p, d, f orbitalama, a vrednost glavnog kvantnog broja piše se ispred. Tako se, na primer, 3d orbitala odnosi na vrednost kvantnih brojeva $n = 3$ i $l = 2$.

Svaki energetski nivo (kvantni nivo), podnivo, odnosno orbitalu karakteriše određen sadržaj energije, pa će od energetskog sadržaja zavisiti i redosled popunjavanja elektronima. Poznato je da svaki sistem u prirodi teži da zauzme najstabilnije stanje, a to je stanje sa najnižom energijom. Tako će elektroni prvo popunjavati orbitale sa najnižim glavnim- i sporednim kvantnim brojem (1s orbitalu). Energetski najstabilnija orbitala je ona kod koje je zbir glavnog n i sporednog kvantnog broja l , najmanji. U opštem slučaju energiju orbitale prvo određuje glavni kvantni broj, pa onda sporedni kvantni broj, kao u navedenom nizu 1s, 2s, 2p, 3d, 4d.

U istoj orbitali mogu postojati najviše dva elektrona, i to samo onda ako se jedan elektron okreće oko svoje ose u jednom, a drugi u suprotnom pravcu.

Potpuno stanje energije elektrona (orbitalu) ne definišu samo tri kvantna broja već i četvrti kvantni broj m_s , ali je egzaktno rešenje Šredingerove jednačine dobiveno samo za atom vodonika. Bez obzira na tu činjenicu pokazalo se, da su i u složenijim atomima, energetski nivoi određeni sa četiri kvantna broja. Ponašanje spoljašnjeg, ili valentnog elektrona, ponekad je vrlo slično ponašanju elektrona u vodonikovom atomu. U svakom slučaju, ostaje važna činjenica, da su četiri kvantna broja n , l , m_l i m_s dovoljna da potpuno odrede stanje elektrona, čak i u jednom složenom atomu.

Postoji važan princip koji određuje kvantne brojeve dozvoljene za neki elektron u atomu. Ovaj princip je jedan od osnovnih postulata kvantne mehanike i prvi ga je postavio švajcarski fizičar Wolfgang Pauli (Wolfgang Pauli) 1925. godine. Paulijev princip zabrane ili isključenja glasi: u nekom sistemu bilo da je to prost atomski ili molekulski sistem, dva elektrona ne mogu imati ista sva četiri kvantna broja, odnosno elektroni se moraju razlikovati međusobno bar po jednom kvantnom broju.

Vodeći računa o energiji elektrona i o Paulijevom principu moguće je sledeće grupisanje elektrona unutar kvantnih nivoa.

Za kvantni nivo $n = 1$

podnivo l	m_l	broj orbitala	broj elektrona	konfiguracija
1s	0	1	2	1s ²

ukupno elektrona ($2n^2$): 2

Za kvantni nivo $n = 2$

podnivo l	m_l	broj orbitala	broj elektrona	konfiguracija
2s	0	1	2	2s ²
2p	1	1,0,-1	6	2p ⁶

ukupno elektrona ($2n^2$): 8

Za kvantni nivo $n = 3$

podnivo l	m_l	broj orbitala	broj elektrona	konfiguracija
3s	0	1	2	3s ²
3p	1	1,0,-1	6	3p ⁶
3d	2	+2,+1,0,-1,-2	10	3d ¹⁰

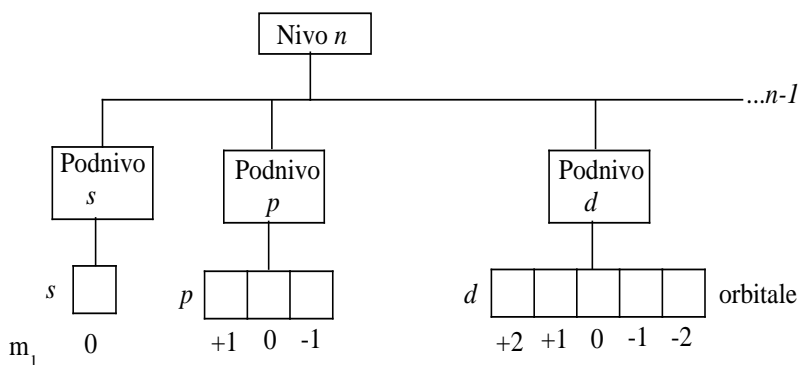
ukupno elektrona: 18

Za kvantni nivo $n = 4$

podnivo l	m_l	broj orbitala	broj elektrona	konfiguracija	
4s	0	0	1	2	$4s^2$
4p	1	1,0,-1	3	6	$4p^6$
4d	2	+2,+1,0,-1,-2	5	10	$4d^{10}$
4f	3	+3,+2,+1,0,-1,-2,-3			$4f^{14}$

ukupno elektrona: 32

Odnosno da se neki nivo energije u opštem slučaju n deli dalje na podnivoje do pojedinačnih orbitala prema šemi :



Slika 2.2. Oblik i usmerenost orbitala

Kao što smo ranije napomenuli orbitalu predstavlja funkcija $\psi (n, l, m_l)$, tako funkcije ψ , tj. atomske orbitale (1s, 2s, 3s, ...) imaju sfernu simetriju, bez geometrijske usmerenosti i mogle bi se predstaviti sferom, u kojoj se sa najvećom verovatnoćom, može naći elektron koji kruži oko jezgra..

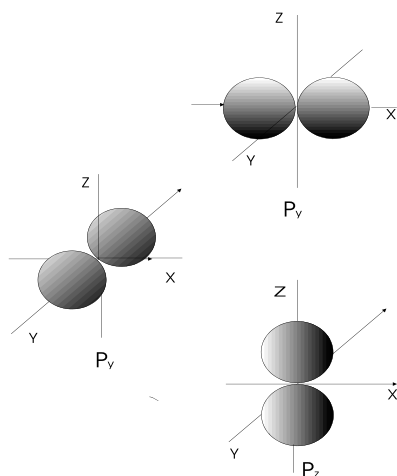


s - orbitala

Slika 2.3. Sferna simetrija i izgled s orbitale

p - orbitale, koje se otvaraju tek u drugom energetskom nivou, imaju oblik prostorne osmice (dva režnja sa čvorom), i koje imaju prostorne usmerenosti prema osama x, y i z u koordinatom sistemu. Geometrijska usmerenost p - orbitala važna je kod formiranja hemijske veze.

d i f - orbitale su sa većim brojem režnjeva i prstenovima, takođe sa prostornom usmerenošću i za nas nisu od posebnog interesa (važne su za stvaranje složenih jedinjenja - tzv. kompleksnih jedinjenja).



p - orbitale

Sl. 2.4. Izgled i geometrijska usmerenost p -orbitale

Elektronska konfiguracija prvog nivoa je kao što smo videli ($n = 1$): $1s^2$

konfiguracija drugog nivoa je ($n = 2$): $2s^2 2p^6$

konfiguracija trećeg nivoa je ($n = 3$): $3s^2 3p^6 3d^{10}$

konfiguracija četvrtog nivoa je ($n = 4$): $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$

konfiguracija petog nivoa je ($n = 5$): $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{14}$

Koliko je danas poznato, ne postoje u osnovnom stanju (nepobuđenom) g-orbitale, odnosno ne postoji sporedni kvantni broj $l > 3$.

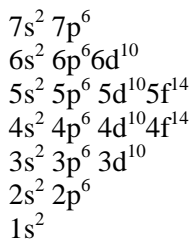
zbog toga je konfiguracija kvantnog nivoa ($n = 6$): $6s^2 6p^6 6d^{10}$

i konfiguracija poslednjeg sedmog nivoa je ($n = 7$): $7s^2 7p^6$

Podnivo 7p takođe nije realizovan kod do danas poznatih atoma.

Kako smo videli u svakoj orbitali mogu se nalaziti po dva elektrona sa obrnutim spinovima. Ako se to uzme u obzir, onda je lako iz elektronske konfiguracije kvantnog nivoa energije zaključiti kako su njegovi elektroni raspoređeni po pojedinim orbitalama i koliko istovrsnih orbitala ima u određenom energetsom nivou.

Ako energetske nivoe poredamo prema rastućoj energiji (najniža energija najstabilnije stanje elektrona) dobijamo pravilnu figuru "trougao":



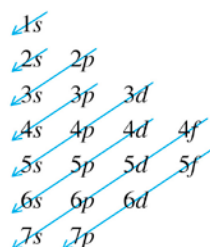
2.6. ELEKTRONSKA STRUKTURA I PERIODNI SISTEM

Princip izgradnje elektronskog omotača složenog atoma, predstavlja zamišljen ogled u kome se osnovno stanje neutralnih atoma svih elemenata postiže dodavanjem Z elektrona ogolelom jezgru sa nabojem $+ Z \cdot e_0$. Elektroni se pri tom dovode redosledom koji određuju tri osnovna pravila:

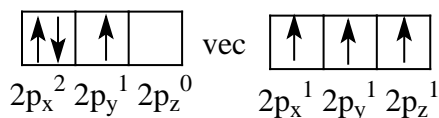
- pravilo o energiji,
- Paulijev princip i
- Hundovo pravilo

O pravilu o energiji i Paulijevom principu bilo je reči kod popunjavanja orbitala i izgradnje elektronske konfiguracije atoma.

Nizanje orbitala na način kako je to pokazano trougaonom figurom, međutim, važi samo za atome sa rednim brojem $Z < 20$. Za atome sa većim rednim brojem, a na bazi spektroskopskih podataka, red popunjavanja orbitala u atomu može se prikazati praktično istom trougaonom šemom, samo je postupak nešto izmenjen i koristi ređanje orbitala po dijagonali.



Razmeštanje elektrona u istovrsnim orbitalama (na primer u p - orbitalama) vrši se po pravilu Hunda (F. Hund). Redosled popunjavanja elektrona prema Hundovom pravilu je posledica kulonovskog odbijanja elektrona međusobom, koji zbog toga teže da zauzmu različite orbitale istog energetskog podsloja (različiti brojevi m_l). Tako se, na primer, konfiguracija $2p^3$ ne realizuje kao:



U vezi sa Hundovim pravilom najpovoljnija energetska stanja se postižu, ako su orbitale p , d i f ispunjene do polovine (3, 5, 7 elektrona), ili sadrže puni broj elektrona (6, 10, 14). To objašnjava zašto atom hroma u osnovnom stanju ima pet $3d$ i jedan $4s$ elektron, umesto četiri $3d$ i dva $4s$ elektrona.

Na osnovu napred pokazanih pravila, može se napisati elektronska konfiguracija svakog elementa u periodnom sistemu, znajući da je redni broj jednak broju protona u jezgru i broju elektrona u elektronskom omotaču.

Izduženi periodni sistem, blokovi periode i grupe

1																	18		
H	IIA											III A	IV A	V A	VIA	VII A	He		
2												13	14	15	16	17			
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Cs	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Rb	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt											

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Slika 2.5. Izduženi periodni sistem

Danas se najviše koristi, tzv. izduženi periodni sistem, koji kao osnovu uzima elektronsku konfiguraciju elemenata. Prema tipu orbitale, koja se ispunjava kada idemo od elementa do elementa, tj. redosledom rastućeg rednog broja, razlikujem sledeće blokove elemenata:

s - blok (I_A i II_A grupa)

p - blok (III_A - VII_A i 0 grupa)

d - blok (III_B - VII_B, VIII, I_B i II_B)

f - blok (III_B).

Bloku - f pripada ustvari grupa III_B koja se retko posebno izdvaja.

Vidimo, dakle, da struktura periodnog sistema elemenata zavisi od elektronske konfiguracije atoma elemenata. Zbog toga su i sve zakonitosti u periodnom sistemu rezultat elektronske konfiguracije atoma. Izgradnjom pojedinih energetskih nivoa nastaju atomi elemenata slične elektronske konfiguracije, kao i za prethodni nivo, što dovodi do periodičnosti osobina elemenata. To ujedno znači da osobine elemenata, uglavnom, zavise od elektronske konfiguracije spoljašnjih (podnivoa) elektrona koji se nazivaju i valentni elektroni.

Elementi čiji atomi imaju elektronsku konfiguraciju spoljašnjih elektrona istu, a razlikuju se samo po konfiguraciji unutrašnjih nivoa nazivaju se prelazni elementi (d i f - elementi). Imajući u vidu prednje rečeno sve elemente možemo podeliti na:

reprezentativne elemente (s- i p - blok) i

prelazne elemente (d- i f - blok).

U reprezentativnim elementima do izražaja dolaze samo nepotpuno popunjeni podnivoi s i p spoljašnjih elektrona (najveći kvantni broj). Ovde pripada i grupa ple-

menitih gasova, kod kojih su svi podnivoi, koji učestvuju u izgradnji atoma popunjeni. Ova tzv. "zatvorena" konfiguracija vrlo je stabilna i označava se kao konfiguracija plemenitog gasa.

U grupi reprezentativnih elemenata razlikujemo:

s - elemente : to su elementi I_A grupe sa konfiguracijom ns^1 to su tzv. alkalni metali (Na, K), II_A elementi sa konfiguracijom ns^2 zemnoalkalni metali (Mg, Ca..) i III_B grupa elemenata sa konfiguracijom $ns^2(n-1)d^1$ zemni metali (Sc, Y, La i Ac).

p - elementi su : elementi III_A ns^2np^1 (grupa bora) (B, Al), IV_A ns^2np^2 (grupa ugljenika), V_A ns^2np^3 (grupa azota) (N, P, As), VI_A ns^2np^4 - halkogeni elementi (O,S), VII_A ns^2np^5 - halogeni elementi (F, Cl, Br, J) i 0 - grupa ns^2np^6 plemeniti gasovi (He, Ne, Ar).

Kod prelaznih elemenata razlikujemo:

- Spoljašnje prelazne elemente ili d – elemente.

Elementi d - bloka popunjavaju prvu dugačku periodu sa 18 elemenata (četvrta perioda) tzv. 3d - seriju, zatim sledi još jedna duga perioda sa 18 elemenata 4d - serija. U d - bloku imamo još 5d - seriju i nepotpunu 6d - seriju.

Elektronske konfiguracije valentnih elektrona d - elemenata ne pokazuju pravilan tok popunjavanja elektronima od $(n-1)d^1ns^2$ do $(n-1)d^{10}ns^2$ (Hundovo pravilo).

- Unutrašnje prelazne elemente ili f – elemente.

Treća prelazna serija (5d - serija) prekida se posle lantana La, zbog popunjavanja 4f orbitale i izgradnje 14 elemenata lantanoida. Četvrta prelazna serija (6d - serija) prekida se nakon aktinijuma Ac izgradnjom četrnaest 5f elemenata aktinoida.

2.6.1. Peridičnost izmene nekih svojstava hemijskih elemenata

Nakon utvrđivanja elektronske strukture atoma kojom je potvrđen položaj hemijskih elemenata i tablična struktura periodnog sistema elemenata, periodni zakon se definiše na sledeći način: **Elektronska struktura i svojstva atoma hemijskih elemente - periodna su funkcija atomskog broja, s tim što primarnu funkciju atomskog broja predstavlja i broj spoljašnjih elektrona koji učestvuju u formiranju hemijske veze.** U stvari uzrok periodičnosti sadržan je u slojevitoj elektronskoj strukturi atoma i periodičnom popunjavanju valentnih slojeva atoma u zavisnosti od naelektrisanja atomskog jezgra. Iz same ove definicije proizilazi da su periodične promene fizičkih i hemijskih svojstava elemenata determinisane periodičnošću strukture spoljašnjeg sloja u zavisnosti od povećanja atomskog broja hemijskog elementa.

Periodni sistem elemenata odražava periodni zakon, a ujedno i strukturu elektronskog omotača atoma. Teorija talasno-mehaničke strukture elektronskog omotača atoma je omogućila objašnjenje periodične promene svojstava hemijskih

elemenata. Tako, na primer, sa porastom atomskog broja od $Z = 1$ do $Z > 110$ očigledno je periodično ponavljanje strukture elektronskog omotača u okviru spoljašnjih energetske nivoa. S obzirom da svojstva hemijskih elemenata, zavise od strukture njihovih atoma, time se i ona periodično ponavljaju, i u tome je suštinsko značenje i smisao ovog opšteg prirodnog zakona.

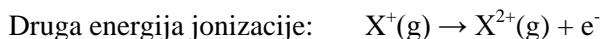
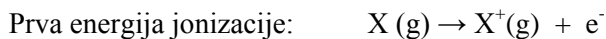
Teorijom o strukturi atoma sasvim jasno se objašnjava razvrstavanje elemenata u periodnom sistemu u sedam perioda. Broj perioda, naime, odgovara energetskom nivou ili glavnom kvantnom broju, a raspored elemenata u tablici periodnog sistema elemenata uslovljen je strukturom njihovih atoma. U zavisnosti od toga, koji podnivo se zaseda elektronima razlikujemo četiri tipa elemenata: s, p, d i f elemente.

Fizičke i hemijske osobine atoma određuju periferni elektroni (valentni elektroni), tj. elektroni na poslednjoj ljusci ili nivou.

Veliki broj osobina hemijskih elemenata se periodično menja sa porastom njihovog atomskog broja. Od svih tih osobina razmotrićemo dve osobine: energiju jonizacije i afinitet prema elektronu jer su od značaja za tumačenje hemijske veze.

2.6.2. Energija jonizacije

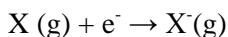
Energija jonizacije - je energija potrebna da se iz atoma u gasovitom stanju izdvoji elektron. Jedinica za energiju jonizacije je kJ/mol a dopuštena jedinica je i eV (elektronvolt). Izdvajanje prvog elektrona iz atoma naziva se prva energija jonizacije, izdvajanje drugog elektrona druga energija jonizacije itd. Svaka sledeća energija jonizacije ima veću vrednost od prethodne jer se elektron izdvaja iz pozitivno naelektrisanе čestice, jona, koji ima pozitivno naelektrisanje što zahteva veći utrošak energije. Jonizacija atoma se može prikazati sledećim hemijskim jednačinama:



U grupama Periodnog sistema odozgo na niže, energija jonizacije opada, jer su prečnici atoma sve veći tako da je elektron, koji se izdvaja iz atoma, sve dalji od jezgra čime slabi privlačna sila kojom jezgro privlači elektron i lakše ga je izdvojiti. U periodama, sleva na desno, atomski broj elemenata raste, jezgra imaju sve veće naelektrisanje, prečnici atoma su približno isti ili neznatno manji, pa raste privlačna sila kojom jezgro privlači elektron tako da energija jonizacije raste.

2.6.3. Afinitet prema elektronu

Afinitet prema elektronu – je energija koja se oslobađa ili apsorbuje kada neutralni atom u gasovitom stanju primi elektron. Kao i energija jonizacije izražava se u eV ili kJ/mol. Primanje elektrona od strane atoma može se prokazati sledećom hemijskom jednačinom:



Afinitet prema elektronu raste u periodi jer dolazi do smanjenja prečnika atoma. U grupi afinitet prema elektronu opada, povećava se prečnik atoma.

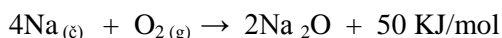
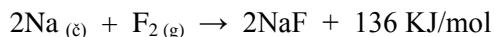
Kod halogenih elemenata, koji imaju po pet p elektrona, primanje šestog p elektrona (osmog u ljusci) teče uz oslobađanje energije, koje je najveće kod fluora, najreaktivnijeg od svih elemenata. Kiseonik i sumpor imaju po dva nesparena p elektrona, i kod njih uvođenje prvog elektrona u atom ide uz oslobađanje, a drugog već uz utrošak energije. U oba slučaja radi se o sparivanju p elektrona. Kod uvođenja drugog elektrona čak se postiže konfiguracija okteta. Za uvođenje drugog elektrona ipak treba utrošiti energiju, pošto se on uvodi u već negativno naelektrisan jon.

Prisajedinjavanje elektrona atomu vodonika, vodi ka postizanju elektronske konfiguracije helijuma i teče uz oslobađanje energije od 0,72 eV.

Vrednosti afiniteta prema elektronu, kao ni vrednosti energija jonizacije, ne određuju uvek jednoznačno da li će ovi joni i nastajati. Iako prisajedinjavanje jednog elektrona kiseoniku teče uz oslobađanje energije od 1,30 eV, češće se dešava prisajedinjavanje dva elektrona uz utrošak 7,40 eV.

3. STRUKTURA MOLEKULA – HEMIJSKE VEZE

Atomi međusobno reaguju dajući molekule (ponekad mogu nastati i joni) koji su najsitniji delovi jedinjenja. Postoje molekuli jedinjenja i molekuli elemenata (gasovi). Molekuli jedinjenja su u najvećem broju slučajeva na nižem energetskom nivou od neizreagovanih atoma iz kojih su nastali. Pošto jedinjenja nastaju na taj način što se između atoma grade hemijske veze, možemo reći da usled nastajanja hemijske veze između atoma dolazi do smanjenja ukupne energije te nastaje stabilnije stanje u reakcionom sistemu. Zbog navedenog većina hemijskih reakcija se odvija uz oslobađanje energije.



Nastajanje hemijske veze se može objasniti i pomoću *Elektronske teorije valence*. Po ovoj teoriji hemijska veza se ostvaruje pomoću elektrona koji se nalaze u spoljašnjem energetskom nivou atoma. To su *s*- i *p*- elektroni kod elemenata glavnih grupa periodnog sistema elemenata i *d*- i *f*- elektroni kod prelaznih elemenata. Ovi elektroni se nazivaju spoljašnji ili valentni elektroni. Oni grade hemijsku vezu i utiču na osobine elemenata, dok unutrašnji elektroni ne stvaraju hemijsku vezu. Valenca nekog elementa je broj elektrona koji učestvuju u stvaranju hemijske veze.

Poznato je da je elektronska konfiguracija plemenitih gasova veoma stabilna jer u spoljašnjem energetskom nivou sadrži popunjene *s*-(dva elektrona) i *p*- (osam elektrona) podnivo, osim helijuma kod kojeg je popunjen *s*-podnivo sa dva elektrona. Zbog navedenog plemeniti gasovi ne grade molekule i ne pokazuju težnju da grade hemijska jedinjenja. Ostali elementi imaju samo delimično popunjene energetske podnivo spoljašnjeg energetskog nivoa i zato mogu da grade molekule sa različitim hemijskim vezama.

Elektronske konfiguracije plemenitih elemenata (gasova) sa dva ili 8 elektrona, (oktetom) u spoljašnjem energetskom nivou su veoma stabilne te i svi ostali atomi teže da postignu te stabilne elektronske konfiguracije. Da bi postigli navedene stabilne konfiguracije atomi se povezuju, grade hemijske veze i na taj način nastaju molekuli koji se sastoje od dva ili više atoma. Prilikom stvaranja hemijske veze atomi otpuštaju ili primaju elektrone sve dok broj elektrona u spoljašnjem energetskom nivou ne bude dva ili 8 kao kod najbližeg plemenitog elementa. Na ovaj način se dobija stabilno stanje sa niskim sadržajem energije.

3.1. UNUTARMOLEKULSKE I MEĐUMOLEKULSKE VEZE

Hemijske veze se dele na unutarmolekulske i međumolekulske veze. Kako sam naziv kaže unutarmolekulske veze se ostvaruju unutar jednog molekula a međumolekulske veze između više molekula. Postoji više vrsta i podvrsta ovih veza:

<u>Unutarmolekulske veze</u>	<u>Međumolekulske veze</u>
Jonska veza	Van der Valsove sile
Kovalentna veza	Vodonična veza
- nepolarna	
- polarna	
- koordinativno-kovalentna	

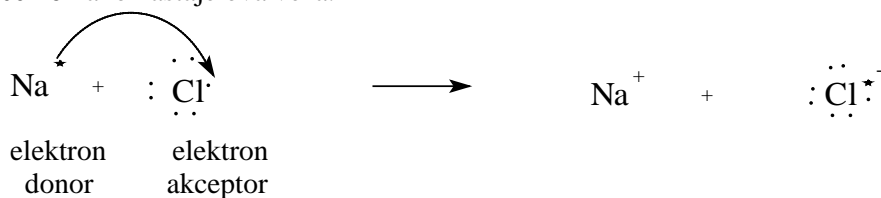
Hemijske veze su sile koje drže atome u molekulu i mogu se ostvariti na različite načine:

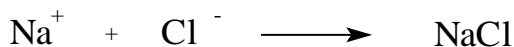
1. Reakcijom između atoma kada nastaju joni (prenos elektrona sa jednog atoma na drugi) – jonska veza.
2. Reakcijom između atoma kada nastaju molekuli (stvaranje zajedničkog elektronskog para) – kovalentna veza (nepolarna, polarna ,koordinativno-kovalentna).
3. Specifičnom reakcijom atoma kod metala (delokalizovani elektroni) – metalna veza.

3.1.1. Jonska veza

Jonska veza nastaje prelaskom jednog ili više elektrona sa jednog atoma na drugi. Na ovaj način se postiže stabilna konfiguracija najbližeg plemenitog gasa. Jedan atom otpušta elektrone i postaje pozitivno naelektrisan jon (katjon, donator elektrona) a drugi atom prima otpuštene elektrone i postaje negativno naelektrisan jon (anjon, akceptor elektrona). Nastali joni se međusobno privlače elektrostatičkim Kulonovim silama i na taj način stvaraju hemijsku vezu.

Najpoznatije jedinjenje sa jonskom vezom je natrijum-hlorid. Na primeru NaCl objasnićemo kako nastaje ova veza.



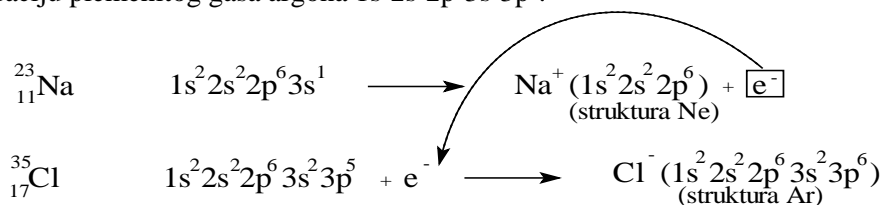


Natrijum u spoljašnjem energetskom nivou ima jedan elektron a hlor sedam. Da bi dobio stabilnu elektronsku konfiguraciju najbližeg inertnog gasa (neon) natrijum otpušta elektron i prelazi u Na^+ . Zbog toga što otpušta (daje) elektron natrijum se naziva elektron donor. Hlor prima ovaj elektron i prelazi u Cl^- , koji ima stabilnu elektronsku konfiguraciju plemenitog gasa argona. Zbog toga što prima elektron hlor se naziva elektron akceptor. Sada dolazi do elektrostatičkog privlačenja između jona i stvaranja jonske veze.

Stvaranje jonske veze između natrijuma i hlora se može prikazati pomoću elektronskih konfiguracija elemenata :

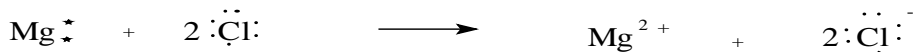
- Na ima atomski broj 11 i sledeću elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Kada otpusti elektron i postane Na^+ dobija stabilnu elektronsku konfiguraciju plementog gasa neona $1s^2 2s^2 2p^6$.

- Cl ima atomski broj 17 i sledeću elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Kada primi elektron koji je natrijum otpustio postaje Cl^- i dobija stabilnu elektronsku konfiguraciju plemenitog gasa argona $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.



- joni Na^+ i Cl^- se privlače elektrostatičkim privlačnim silama i grade kristal NaCl. U gasovitom agregatnom stanju, na visokim temperaturama nastaju jonski parovi Na^+Cl^- , dok je pod normalnim uslovima NaCl u kristalnom stanju.

Magnezijum i hlor takođe grade jonsko jedinjenje MgCl_2 . Magnezijum (elektron donor) predaje svakom atomu hlora (elektron akceptor) po jedan elektron tako da sva tri nastala jona dobijaju stabilne elektronske konfiguracije najbližih plemenitih gasova. Mg^{2+} dobija strukturu neona $1s^2 2s^2 2p^6$ a Cl^- strukturu argona $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Nastali joni se elektrostatički privlače i grade čvrstu jonsku vezu.



Jonsku vezu grade elementi VII glavne grupe periodnog sistema jer najlakše primaju elektron i prelaze u negativan jon. Oni sa elementima I i II glavne grupe periodnog sistema koji lako otpuštaju elektrone, prelaze u pozitivno naelektrisane jone i grade molekule sa tipično jonskom vezom. Jonsku vezu mogu da grade neki elementi III i IV glavne grupe periodnog sistema kao i prelazni elementi.

$$r_{\text{Na}^+} = 99 \text{ pm}$$

$$r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm} \quad \zeta = 0,644$$



Slika 3.1. Struktura kristala NaCl

Jedinjenja sa jonskom vezom su zbog jakog elektrostatičkog privlačenja jona čvrste i tvrde kristalne supstance sa visokom tačkom topljenja. Ona grade gusto zbijene kristale, koji se rastvaraju u vodi i polarnim rastvaračima. Jonska jedinjenja su stabilnija od slobodnih jona iz kojih su nastala, jer jonska veza omogućuje vezanim atomima da postignu niže, stabilnije energetske stanje. Rastvori i rastopi ovih jedinjenja su elektroliti jer usled kretanja jona provode električnu struju.

3.1.2. Kovalentna veza

Kovalentna veza nastaje između dva atoma nemetala istih ili različitih elemenata koji ne pokazuju težnju da otpuštaju ili primaju elektrone. Luis je 1916 postavio teoriju po kojoj kovalentna veza nastaje građenjem elektronskog para koji je zajednički za oba atoma, odnosno veza se ostvaruje deljenjem elektrona između atoma. Elektronski parovi istovremeno pripadaju i jednom i drugom atomu. Na ovaj način, oba atoma zajednički stvaraju elektronsku konfiguraciju koja je stabilnija od elektronskih konfiguracija pojedinačnih atoma.

Kovalentna veza se javlja kod molekula elemenata, (H_2 , Cl_2), kada se ostvaruje između istovrsnih atoma (nepolarna kovalentna veza, koja može nastati i između različitih atoma koji imaju jednaku elektronegativnost) i molekula jedinjenja, (H_2O , HCl), kada se ostvaruje između različitih atoma nemetala (polarna kovalentna veza), a koje će kasnije biti detaljno objašnjene.

Nepolarna kovalentna veza je veoma jaka što se može videti iz sledeće tabele:

Tabela 3.1. Energija disocijacije kovalentnih molekula

Molekul u gasovitom stanju	Energija disocijacije KJ/mol
H_2	435
Cl_2	243
O_2	498
N_2	946

Kovalentnu vezu ćemo objasniti na primerima različitih molekula. Atom vodonika ima jedan valentan elektron. Kada se dva atoma vodonika dovoljno približe

gradi se zajednički elektronski par koji kruži i oko jednog i oko drugog atoma vodonika, gradi se jednostruka kovalentna veza između njih i nastaje molekul vodonika.



jednostruka kovalentna veza

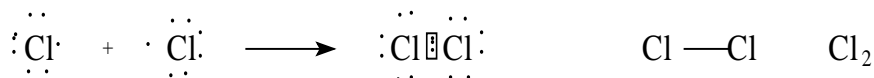
Svaki atom vodonika učestvuje sa jednim elektronom u obrazovanju elektronskog para koji pripada i jednom i drugom atomu. Na ovaj način oba elektrona ostaju elektro-neutralna i dobijaju konfiguraciju najbližeg plemenitog gasa helijuma.

Stvaranje kovalentne veze se može objasniti i pomoću elektronskih konfiguracija :

- vodonik ^1H , ima atomski broj 1 i elektronsku konfiguraciju $1s^1$, a teži da postigne stabilnu elektronsku konfiguraciju helijuma He ($1s^2$).

- da bi postigli ovu stabilnu konfiguraciju, dva atoma vodonika se udružuju, svaki daje po jedan elektron, gradi se elektronski par, zajednički za oba atoma koji kruži oko oba atoma. Na ovaj način oba atoma vodonika dobijaju stabilnu elektronsku konfiguraciju He.

Atom hlora ima sedam valentnih elektrona. Veza u molekulu hlora se ostvaruje na sličan način, gradi se zajednički elektronski par, odnosno jednostruka kovalentna veza, a svaki atom hlora dobija stabilnu elektronsku konfiguraciju plemenitog gasa argona.



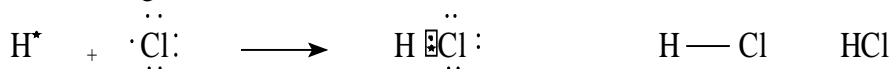
jednostruka kovalentna veza

Stvaranje kovalentne veze se može objasniti i pomoću elektronskih konfiguracija :

- hlor ^{17}Cl ima sledeću elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

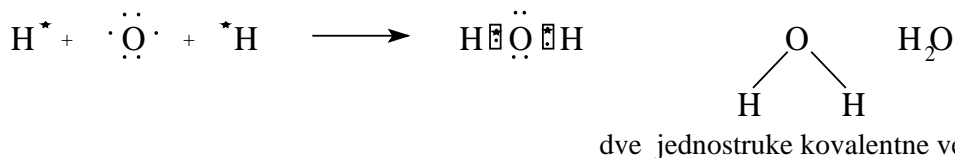
- da bi postigao stabilnu elektronsku konfiguraciju argona, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, nedostaje mu jedan elektron. Kada se dva atoma hlora udruže gradi se zajednički elektronski par i svaki atom dobija stabilnu elektronsku konfiguraciju Ar.

Kovalentna veza nastaje u molekulima nejonskih jedinjenja koji se sastoje od dva različita atoma. U najvećem broju slučajeva ovo je polarna kovalentna veza kod koje je zajednički elektronski par približen elektronegativnijem atomu. Kod hlorovodonika se gradi zajednički elektronski par koji sadrži jedan elektron vodonika i jedan elektron hlora. Na ovaj način i vodonik i hlor dobijaju stabilnu elektronsku konfiguraciju plemenitih gasova. Vodonik dobija stabilnu elektronsku konfiguraciju helijuma, a hlor argona.

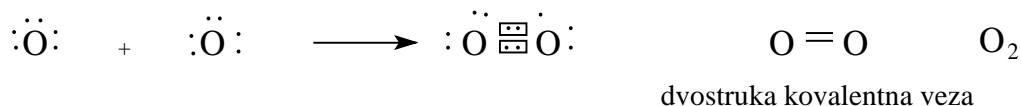


jednostruka kovalentna veza

U molekulu vode grade se dva zajednička elektronska para i dve kovalentne veze, a atomi vodonika kao i atom kiseonika gobjaju stabilne elektronske konfiguracije najbližih plemenitih gasova. Vodonik dobija stabilnu elektronsku konfiguraciju helijuma, a kiseonik neona.



Pomoću zajedničkih elektronskih parova mogu se graditi dvostruke i trostruke kovalentne veze koje imaju dva ili tri zajednička elektronska para i kod kojih se takođe postižu stabilne elektronske konfiguracije plemenitih gasova. U molekulu kiseonika se pomoću dva zajednička elektronska para gradi dvostruka kovalentna veza u kojoj oba atoma dobijaju stabilnu elektronsku konfiguraciju neona.

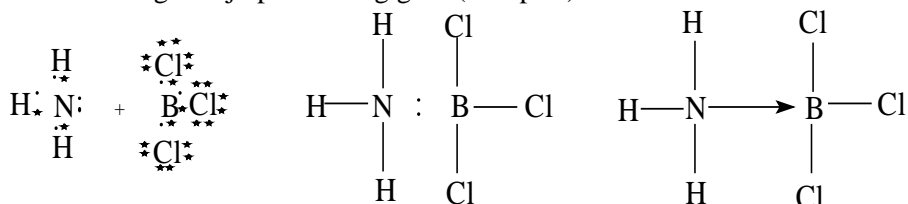


U molekulu azota se pomoću tri zajednička elektronska para gradi trostruka kovalentna veza. Oba atoma azota dobijaju stabilnu elektronsku konfiguraciju neona.



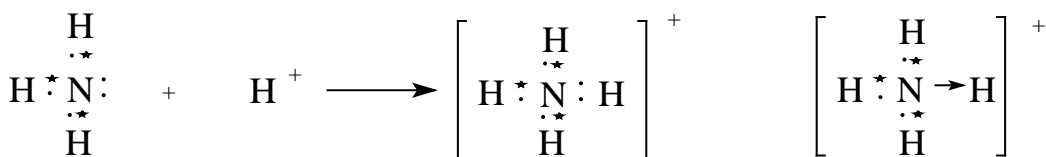
3.1.2.1. Kordinativno-kovalentna veza

Poseban oblik kovalentne veze je koordinativna veza kod koje jedan atom daje oba elektrona za zajednički elektronski par. Atom koji daje elektronski par naziva se donator a atom koji ga prima akceptor. Ovakva veza se ostvaruje između molekula amonijaka i molekula bor(III)-hlorida. Atom azota ima slobodan elektronski par (donator), dok atomu bora nedostaju dva elektrona (akceptor) da bi imao oktet. Azot daje svoj elektronski par (donator) gradi se hemijska veza i bor dobija stabilnu elektronsku konfiguraciju plemenitog gasa (akceptor)



Ova veza se često označava i strelicom koja ide od donora do akceptora elektrona.

U stvaranju koordinativno kovalentne veze učestvuju i joni, kao na primer u reakciji amonijaka sa jonom vodonika kada nastaje amonijum jon.



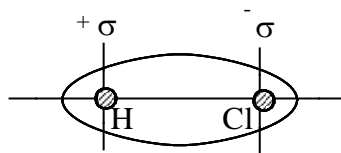
Azot koji ima slobodan elektronski par je donor elektrona, a jonu H^+ treba elektronski par (akceptor) da bi imao stabilnu elektronsku konfiguraciju He.

3.1.2.2. Polarna kovalentna veza

Mali broj molekula ima čisto jonsku ili čisto kovalentnu (nepolarnu) vezu. Hemijske veze kod većine jedinjenja su između jonske i kovalentne veze. Videli smo da se nepolarna kovalentna veza javlja uglavnom kod istovrsnih atoma gasova koji grade molekule ali može nastati i između različitih atoma koji imaju jednaku elektronegativnost. Kada se kovalentna veza gradi između atoma koji se razlikuju po elektronegativnosti nastaje polarna kovalentna veza koju smo već opisivali kod molekula HCl i H_2O .

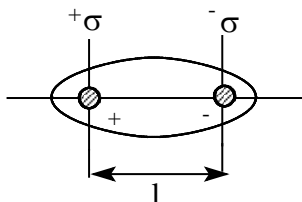
Elektronegativnost je sposobnost nekog atoma koji je hemijski vezan za drugi atom da privlači elektrone pomoću kojih je ostvarena veza. Ova sposobnost se razlikuje, te neki elementi jače a neki slabije privlači zajednički elektronski par. Najveću elektronegativnost ima fluor a najmanju cezijum tako da oni grade čisto jonsku vezu. Elementi kod kojih nema razlika u elektronegativnosti grade nepolarnu kovalentnu vezu. Kod ostalih elemenata karakter hemijske veze zavisi od razlike u njihovoj elektronegativnosti. Ako je ova razlika veća prevladava jonski karakter veze, a ako je manja prevladava kovalentni karakter veze i nastaje polarna kovalentna veza.

Kod polarne kovalentne veze između dva atoma različite elektronegativnosti elektronski par se neravnomerno raspoređuje i približava se elektronegativnijem atomu, na kome se javlja delimično negativno naelektrisanje δ^- , dok drugi atom postaje nosilac delimično pozitivnog naelektrisanja δ^+ . Usled navedenog elektronski oblak se pomera ka atomu veće elektronegativnosti i molekul dobija karakter dipola. Na primer u molekulu hlorovodonika elektronski par je pomeren ka hloru (ima veću elektronegativnost i jače privlači elektrone), tako da je on nosilac delimično negativnog naelektrisanja δ^- , a vodonik postaje nosilac delimično pozitivnog naelektrisanja δ^+ , jer slabije privlači elektrone.



Molekuli sa polarnom kovalentnom vezom su dipolni molekuli jer imaju nejednaku raspodelu električnog naboja. Dipolni karakter molekula izražava se pomoću dipolnog momenta μ , koji je jednak proizvodu naelektrisanja e i rastojanja između središta naelektrisanja l .

$$\mu = e \cdot l$$



Jedinica za dipolni moment je Deby , $1D = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$. Molekuli imaju dipolni moment samo kada se središta pozitivnog i negativnog naelektrisanja ne poklapaju. Dipolni momenti nekih hemijskih veza i molekula dati su u tabeli 3.2.

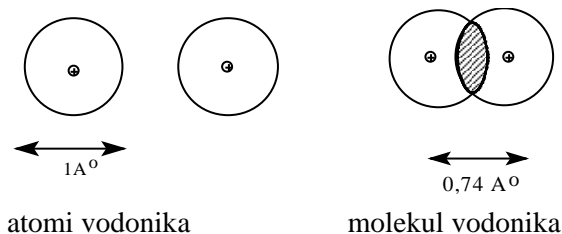
Tabela 3.2. Dipolni momenti hemijskih veza i molekula

Hemijska veza	μ	Molekul	μ
-C-C-, -C=C-, -C≡C-	0	H ₂ , O ₂ , N ₂ , Cl ₂	0
-O-H	1,58	HF	1,82
-N-H	1,66	HCl	1,07
-C-H	0,4	HBr	0,79
-C=O	2,70	HJ	0,38
-C-Cl	2,05	H ₂ O	1,84
-C-Br	2,04	H ₂ S	0,93
-C-S	1,12	NH ₃	1,46
-C-N	0,61	CO ₂	0

3.1.2.3. Teorije kovalentne veze

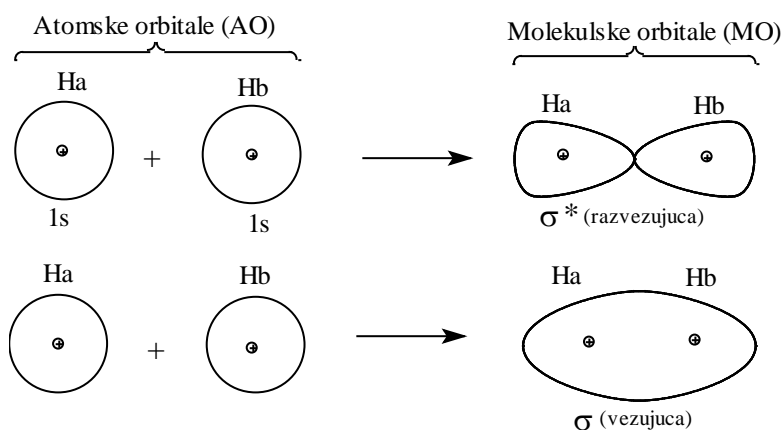
Postoji više pokušaja da se objasni kovalentna veza. Jedan od njih je opisan u teoriji koja se naziva *Metoda valentnih veza*. Prema ovoj teoriji u stvaranju veze učestvuju samo spoljašnji *valentni elektroni*. Svaki valentni elektron u izvesnoj meri zadržava svoje osobine i oba elektrona koja čine kovalentnu vezu su lokalizovana u ograničenom prostoru.

Prilikom sjedinjavanja dva atoma vodonika čiji prečnici orbitala iznose oko 1Å , dolazi do delimičnog preklapanja orbitala pojedinih atoma i nastajanja molekula vodonika kod koga razmak između pozitivno naelektrisanih jezgara iznosi $0,74 \text{ Å}$. Zajednički elektronski par je lokalizovan u prostoru između dva atoma i istovremeno pripada i jednom i drugom atomu vodonika.



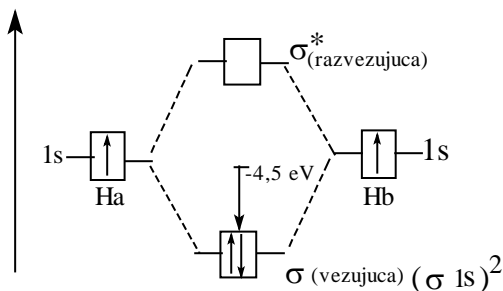
Po *Metodi molekulskih orbitala* dolazi do delokalizacije elektrona. Molekulske orbitale (MO) nastaju preklapanjem atomskih orbitala (AO) i tako grade molekule. Broj nastalih molekulskih orbitala odgovara broju atomskih orbitala koje se preklapaju. Svaka molekulska orbitala sadrži po dva elektrona. Molekulske orbitale se razlikuju po energiji i popunjavaju se različitim redom. Prvo se popunjava orbitala niže energije, *vezujuća orbitala* sa dva elektrona (MO σ), a zatim *razvezujuća orbitala* koja ima veću energiju (MO σ^*), što je malo verovatno. Elektroni u molekulskim orbitalama su delokalizovani.

Atomi vodonika imaju po jednu 1s orbitalu, koje se pri građenju hemijske veze preklapaju, a njihovi elektroni antiparalalelnih spinova grade dve molekulske orbitale sa različitom energijom. Vezujuća molekulska orbitala je niže energije od atomskih orbitala iz kojih se gradi. Nastaje i razvezujuća molekulska orbitala više energije od energije atomskih orbitala ali ona ostaje prazna zato što elektroni popunjavaju vezujuću orbitalu niže energije. Razvezujuća molekulska orbitala se popunjava kada se elektronima dovede energija spolja na primer u stanju ekscitacije. U vezujućoj molekulskoj orbitali verovatnoća nalaženja zajedničkog elektronskog para je između dva atoma, dok je kod razvezujuće atomske orbitale verovatnoća nalaženja elektrona najveća u udaljenim regijama molekula, a najmanja između atoma.



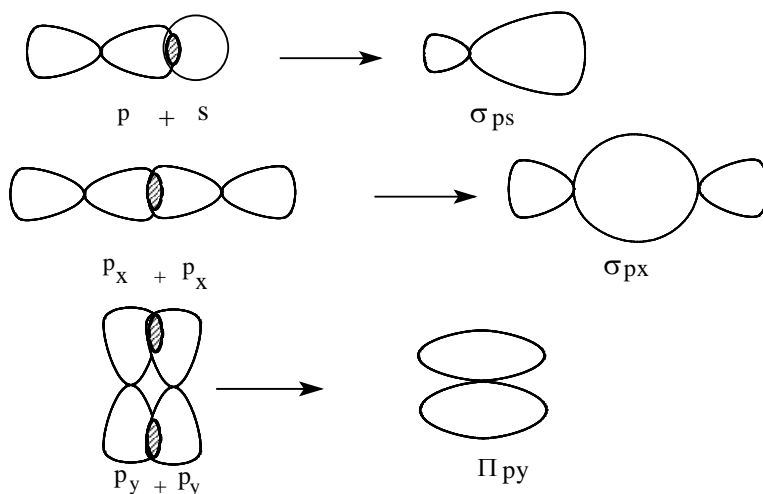
Slika 3.2. Preklapanje atomskih orbitala i nastajanje molekulskih orbitala vodonika

Energetski nivoi vezujuće i razvezujuće molekulske orbitale molekula vodonika, kao i energetski nivoi atomskih orbitala atoma vodonika mogu se prikazati i pomoću energetskog dijagrama (Slika 3.3.). Iz dijagrama se vidi da vezujuća molekulska orbitala (MO σ), koja je popunjena sa dva elektrona suprotnih spinova, ima nižu energiju (za oko 4,5 eV) i da je zbog toga stabilnija od atomskih orbitala (AO 1s) vodonika, koje su popunjene sa po jednim elektronom. Razvezujuća molekulska orbitala, (MO σ^*) je na višem energetske nivou i zato je pod normalnim uslovima prazna. Da bi elektroni prešli u razvezujuću orbitalu potrebno je sistemu dovesti energiju, što se dešava prilikom ekscitacije molekula. Kada nastanu ovakvi molekuli na visokom energetske nivou su nestabilni jer teže da se vrate u prvobitno stanje sa nižom energijom.



Slika 3.3. Energetski nivoi atomskih i molekulske orbitale vodonika

Preklapanjem atomskih orbitala atoma vodonika nastaje sigma (σ) veza, a nastala orbitala se naziva σ orbitala, tačnije σ_{1s} orbitala čiji oblik je prikazan na slici 3.2. Postoje različiti tipovi atomskih orbitala, a njihovim preklapanjem nastaju i različite vezujuće molekulske orbitale koje se označavaju grčkim slovima σ , π , δ . Na slici 3.4. prikazano je preklapanje atomskih orbitala pri čemu nastaju σ i π vezujuće orbitale. σ vezujuće orbitale predstavljaju primarnu, jednostruku vezu, dok π orbitale predstavljaju sekundarnu dvostruku i trostruku vezu. Primarne σ veze nastaju preklapanjem s i p, i dve p_x orbitale. Sekundarne π veze nastaju bočnim preklapanjem p_y i p_z orbitala što je moguće tek pošto se prvo obrazuje σ veza i jezgra atoma koja učestvuju u građenju veze dovoljno približe. Za označavanje molekulske orbitale koriste se grčka slova, a u indeksu se stavlja oznaka atomskih orbitala iz kojih je molekulska orbitala nastala na primer σ_{2s} .



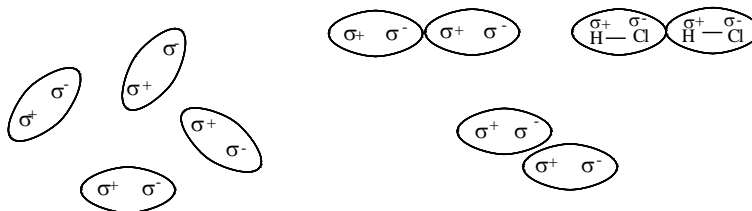
Slika 3.4. Preklapanje atomskih orbitala i nastajanje molekulskih σ i π orbitala

3.1.3. Međumolekulske privlačne sile

3.1.3.1. Van der Valsove sile

Van der Valsove sile su međumolekularne privlačne sile i nastaju kod polarnih molekula koji se privlače suprotnim polovima. Između polarnih molekula javlja se dipol-dipol privlačenje i uspostavlja se vrsta hemijske veze, koja se naziva Van der Valsova sila. Svi dipolni molekuli imaju slaba spoljašnja električna polja usled kojih dolazi do privlačenja dipolnih molekula elektrostatičkim privlačnim silama.

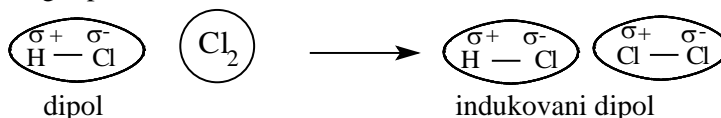
Kada se polarni molekuli (na primer HCl ili NH_3) sa permanentnom dipolom usled dejstva elektrostatičkih privlačnih sila dovoljno približe, izvrši se orijentacija molekula u prostoru tako da se suprotno naelektrisani polovi molekula privlače, što dovodi do dipol-dipol interakcije. Van der Valsove sile kod molekula HCl se obrazuju na taj način što se njegovi molekuli pregrupišu i dolazi do elektrostatičkog privlačenja između negativno naelektrisanog dela dipola jednog molekula (atom hlora) sa pozitivno naelektrisanim delom dipola drugog molekula (atom vodonika). Ovo je prikazano na slici br 3.5.



Slika 3.5. Pregrupisanje molekula sa permanentnom dipolom i uspostavljanje dipol-dipol interakcije između molekula HCl.

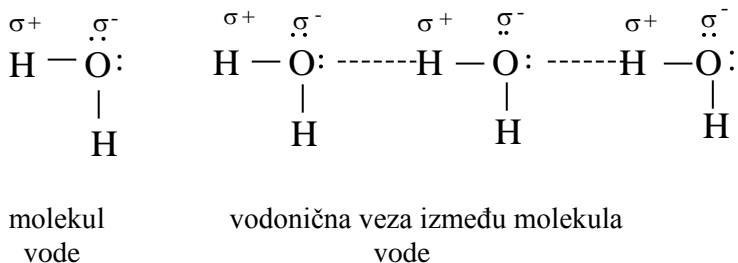
Pojava Van der Valsovih privlačnih sila između polarnih molekula izaziva njihovu asocijaciju. Za raskidanje Van der Valsovih privlačnih sila potrebna je dodatna energija i zbog toga su tačke topljenja i ključanja ovih jedinjenja više u odnosu na nepolarna jedinjenja približno iste molekulske mase.

Molekuli se velikim dipolnim momentom ili joni mogu kod nepolarnih molekula izazvati pojavu dipola koji se naziva indukovani dipol. Tako na primer ako se dipolarni molekul HCl nađe u blizini molekula hlora koji je nepolaran, dolazi do pojave indukovanog dipola u molekulu Cl₂.



3.1.3.2. Vodonična veza

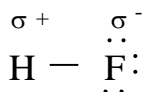
Vodonična veza je međumolekulska veza koja se ostvaruje pomoću privlačenja dipol-dipol, sa tim da je pozitivni kraj dipola uvek vodonik (po čemu je ova hemijska veza dobila naziv) a negativni kraj dipola je atom koji ima jedan slobodan elektronski par, kao što su kiseonik, azot ili fluor. U molekulima vode i fluorovodonika vodonik je vezan za dva najelektronegativnija elementa koji imaju sposobnost da snažno privlače zajednički elektronski par. Usled ovoga na atomu vodonika nastaje centar pozitivnog naelektrisanja a na atomu kiseonika i fluora centri negativnog naelektrisanja. Pored toga na atomu kiseonika i fluora postoje i slobodni elektronski parovi.



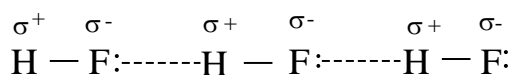
Kada se dva ili više molekula vode nađu u blizini ne dolazi samo do privlačenja tipa dipol-dipol već se atom vodonika koji je nosilac delimično pozitivnog naelektrisanja vezuje za slobodan elektronski par kiseonika i stvara se vodonična veza koja se obeležava isprekidanom linijom.

Na sličan način vodonična veza nastaje između molekula fluorovodonika. Polarni molekuli fluorovodonika su dipolni pa se između njih javlja privlačenje dipol-dipol.

Kada se dva ili više molekula fluorovodonika nađu u blizini, dolazi do privlačenja dipol-dipol a atom vodonika koji ima delimično pozitivno naelektrisanje se vezuje za slobodan elektronski par fluora i gradi se vodonična veza.



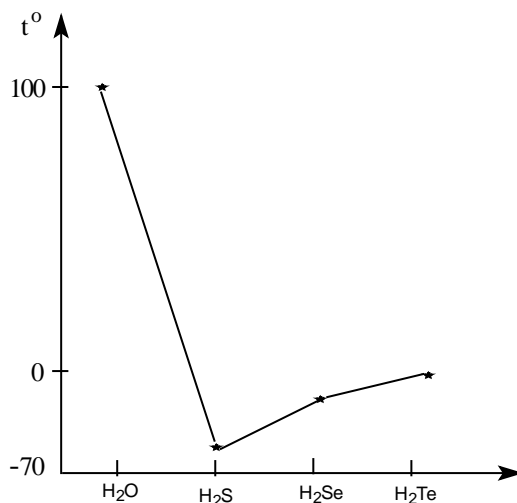
molekul
fluorovodonika



vodonična veza između molekula
fluorovodonika

Vodonična veza je dva puta duža i deset puta slabija od σ veze. Izaziva asocijaciju molekula, što dovodi do povećanja tačke ključanja, temperature isparavanja i do povišenja viskoziteta.

Ako se uporede tačke ključanja hidrida (jedinjenja vodonika i još jednog elementa) VI glavne grupe periodnog sistema elemenata vidi se da voda (koja se smatra hidridom kiseonika) ima veoma visoku tačku ključanja koja ne može da se objasni samo prisustvom Van der Valsovih privlačnih sila. Tačka ključanja vode je za čak 70 K viša nego što bi se moglo očekivati. Ovo je posledica velikog broja vodoničnih veza koja se javljaju među polarnim molekulima vode. Između molekula vode javljaju se privlačenja tipa dipol-dipol i jake vodonične veze kao što je već prikazano. Na slici 3.6. prikazane su tačke ključanja hidrida elemenata VI glavne grupe periodnog sistema.

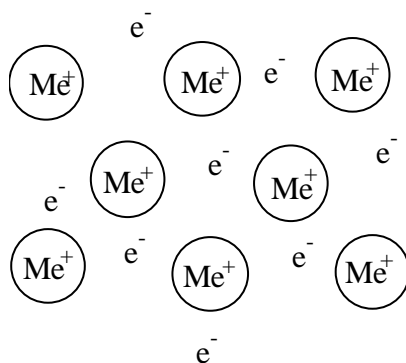


Slika 3.6. Tačke ključanja hidrida VI grupe periodnog sistema elemenata

3.1.4. Metalna veza

Metali, osim žive, su u čvrstom agregatnom stanju i javljaju se u kristalnom obliku. Oni su u obliku trodimenzionalne kristalne rešetke, koja se sastoji od pozitivnih metalnih jona između kojih se slobodno i haotično kreću elektroni kao čestice idealnog gasa. Elektroni su potpuno delokalizovani, zajednički svim metalnim jonima, raspoređeni su po celoj metalnoj rešetki i drže jone metala na ravnotežnim razmacima. Slika 3.7.

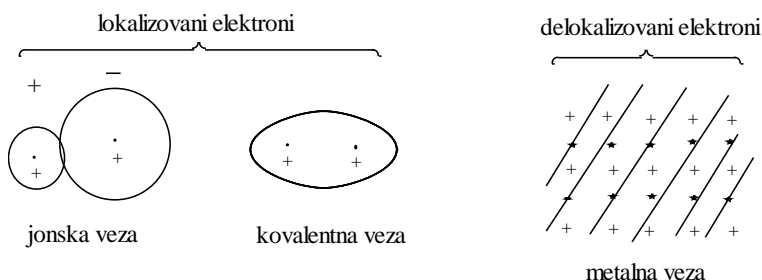
Za razliku od ostalih elemenata, kod metala potpuno delokalizovani elektroni mogu potpuno slobodno da se kreću kroz metalnu rešetku. Usled kretanja elektrona, odnosno prisustva metalne veze metali su dobri provodnici toplote i elektriciteta.



Slika 3.7. Šematski prikaz metalne veze

Pri zagrevanju ili osvetljavanju metali mogu da emituju elektrone (termički ili fotoelektrični efekat). Kovnost i rastegljivost metala nastaje usled neusmerenosti metalne veze i mogućnosti da se pojedini slojevi u kristalu metala pomeraju. Obojenost metala nastaje usled sposobnosti elektrona da apsorbuju i emituju svetlost određenih talasnih dužina.

Za razliku od jonske (potpuno lokalizovani elektroni) i kovalentne (kod koje postoji visok stepen delokalizacije elektrona), kod metalne veze elektroni su zajednički svim metalnim jonima u rešetci i potpuno delokalizovani, što ipak ukazuje da metalnu vezu možemo smatrati jednom specijalnom vrstom kovalentne veze.



Savremeno objašnjenje metalne veze dobija se primenom *Zomerfeldove teorije slobodnog elektrona* po kojoj su elektroni elektronskog gasa raspoređeni u kvantnim nivoima koji se popunjavaju po Paulijevom principu. Elektroni imaju stalnu potencijalnu energiju koja je jednaka energiji jonizacije. Elektroni spoljašnjih slojeva su delokalizovani i njihovo kretanje uzrokuje električnu, termičku i fotoprovodljivost kao i kovnost metala.

4. ENERGETIKA HEMIJSKIH REAKCIJA. OSNOVI TERMOHEMIJE

Sve hemijske reakcije su praćene energetske promene pri čemu se može osloboditi ili apsorbirati energija. Mnoge hemijske reakcije se izvode samo zbog proizvodnje energije u prvom redu toplotne energije, tako na primer hemijska reakcija sagorevanja goriva kao što su: zemni gas, ugalj, nafta, drvo itd. se izvodi isključivo u cilju dobijanja toplotne energije. Sa druge strane, pojedine hemijske reakcije mogu se izvesti samo uz utrošak određene količine energije. Tako, proces dobijanja aluminijuma, koji predstavlja redukciju aluminijum-oksida, teče uz utrošak velike količine električne energije i zbog toga su pogoni za proizvodnju aluminijuma locirani blizu jeftinih izvora energije.

Pored ovih praktičnih aspekata postoje i mnogi teorijski odnosno fundamentalni aspekti izučavanja energetske promene prilikom odvijanja hemijskih reakcija. Proučavanjem energetske promene bavi se termodinamika a poseban deo hemije koji predstavlja primenu termodinamike u hemiji naziva se termohemija. Termohemijska proučavanja mogu dati neke odgovore na fundamentalna pitanja kao što su: Zašto se odigravaju hemijske reakcije? Zašto su neke supstance reaktivnije od drugih? Može li se predvideti da li će neka hemijska reakcija teći spontano? Možemo li unapred izračunati koliko će se toplotne energije osloboditi ili utrošiti pri odigravanju neke hemijske reakcije?

U okviru ovog poglavlja kroz uvod u osnove termodinamike hemijskih reakcija pokušaćemo se dati odgovori na ova fundamentalna pitanja.

4.1. OSNOVNI POJMOVI

U termodinamici odnosno u termohemiji proučavaju se zakonitosti razmene energije između posmatranog sistema i njegove okoline. Pod sistemom podrazumevamo neki deo celine koji smo odabrali da proučavamo i posmatramo dok je sve oko njega (praktično ceo svemir) okolina. Sistem je od okoline odvojen granicom kroz koju energija može nesmetano prolaziti u oba pravca, to jest iz sistema u okolinu i obrnuto.

Energija je merilo sposobnosti nekog sistema da vrši rad.

Rad je energija utrošena na kretanje nekog predmeta nasuprot sile.

Toplota je energija koja se prenosi usled temperaturne razlike sistema i okoline.

Temperatura predstavlja stepen zagrejanosti nekog tela.

Stanje – u termodinamici definicija nekog sistema (hemijski sastav, količina materije, pritisak, temperatura, zapremina itd.) opisuje njegovo stanje. Parametri koji opisuju stanje nekog sistema i zavise samo od njegovog stanja nazivaju se funkcije stanja sistema. Tipične funkcije stanja su pritisak, temperatura, zapremina itd. Kao dobar primer za funkciju stanja sistema možemo uzeti pritisak idealnog gasa. Pritisak

zavisi od broja molekula gasa, zapremine sistema i temperature, ali ne zavisi od toga koliko puta se bilo koja od ovih veličina promenila pre postizanja krajnje vrednosti.

Razmotrimo sistem kada se idealan gas nalazi u cilindru sa klipom a pritisak gasa iznosi 1 bar. Ako se gas sabije tako da se zapremina smanji na polovinu, pritisak će se udvostručiti. Promena pritiska za vreme ovog procesa biće, prosto, krajnji pritisak minus početni pritisak

$$\Delta P = P_{\text{krajnji}} - P_{\text{početni}} = 2 \text{ bara} - 1 \text{ bar} = 1 \text{ bar}$$

Šta će se desiti ako se sabije gas, pusti da se proširi na početnu zapreminu, sabije ponovo i opet pusti da se proširi i ovaj postupak ponovi desetak puta pre sabijanja gasa na krajnju zapreminu? Promena pritiska će opet biti krajnji pritisak minus početni pritisak, $\Delta P = 1 \text{ bar}$. Prema tome promena veličine funkcije stanja sistema je nezavisna od puta (načina) postizanja te promene.

U prvom zakonu termodinamike se kaže da energija ne može nastati ni iz čega niti se može uništiti, ona može samo prelaziti iz jednog oblika u drugi. Različiti oblici energije, kao što su toplota, svetlost, mehanička energija, električna energija i hemijska energija mogu se prevesti jedan u drugi ali pri tome ukupna količina energije se ne menja. Između svih formi energije toplotna energija je jedinstvena. Naime, svaki drugi oblik energije može se kompletno transformisati u toplotnu energiju, ali na konstantnoj temperaturi toplotna energija ne može biti kompletno prevedena u drugi oblik energije.

Temperatura nije isto što i toplota, i kao što je već rečeno ona predstavlja stepen zagrejanosti nekog tela. Razlika u temperaturi određuje pravac u kome će spontano teći toplotna energija. Kada se dva predmeta različitih temperatura dovedu u kontakt toplota će spontano teći sa predmeta više temperature na predmet niže temeprature. Ovaj protok toplote će trajati dogod postoji razlika u temperaturi i na kraju će se temperature oba predmeta izjednačiti.

4.2. RAZMENA ENERGIJE IZMEĐU SISTEMA I OKOLINE. ENTALPIJA

Prvi zakon termodinamike, radi objašnjenja razmene energije između sistema i okoline, definiše unutrašnju energiju sistema U , tako da su promene u unutrašnjoj energiji za vreme bilo kog fizičkog (odnosno hemijskog) procesa uravnotežene sa toplotom koja ulazi u sistem i radom koji sistem vrši nad okolinom. Unutrašnja energija nekog sistema predstavlja sve oblike energije tog sistema, osim potencijalne i kinetičke energije sistema kao celine. Unutrašnju energiju sistema sačinjavaju: energija kretanja molekula, energija rotacije i oscilacije atoma u molekulu, energija kretanja elektrona, energija hemijske veze, energija interakcije između molekula itd.

Unutrašnja energija sistema je funkcija stanja sistema. Njen opseg je proporcio-nalan samo stanju sistema, a ne načinu postizanja stanja sistema.

Kod idealnog gasa unutrašnja energija je direktno proporcionalna temperaturi gasa. Ako se na neki način promeni temperatura, a time i unutrašnja energija gasa, njena promena po prvom zakonu termodinamike, biće data kao bilans izmene toplote i rada:

$$\Delta U = q - w$$

U gornjoj jednačini q predstavlja **toplotu koja ide iz okoline u sistem** a w **rad koji sistem vrši na svoju okolinu**. Ako se ograniči sistem tako da ne može da vrši ni-kakav rad, u tom slučaju će toplota koja ulazi u sistem povećavati njegovu temperaturu, to jest, povećavaće se unutrašnja energija sistema. Prema tome, kada ulazi u sistem q je pozitivno, a kada toplota izlazi iz sistema q je negativno. Ako se sada ograniči sistem tako da toplota ne može teći od sistema ka okolini i obrnuto, i ako sistem vrši neki rad na okolinu, energija tog sistema se mora smanjivati. Tako, kada sistem vrši rad na svoju okolinu, w je pozitivno, a kad okolina vrši rad nad sistemom w je negativno.

Po prvom zakonu termodinamike promena unutrašnje energije idealnog gasa je jednaka:

$$\Delta U = q_p - P \cdot \Delta V$$

q_p - količina toplote pri konstantnom pritisku

Preuređenjem gornje relacije dobija se:

$$q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Promena entalpije u ovom sistemu pri konstantnom pritisku bila bi:

$$\Delta H_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Toplota koja se razmenjuje između sistema i njegove okoline pri konstantnom pritisku (q_p) jednaka je promeni entalpije sistema. Kada toplota ide iz sistema u okolinu, ΔH je negativno a kada toplota teče iz okoline u sistem ΔH je pozitivno.

Za hemijske reakcije koje teku u tečnoj ili čvrstoj fazi promena zapremine (ΔV) je veoma mala, takoreći zanemarljiva. Prema tome u tečnoj ili čvrstoj fazi promena entalpije sistema je praktično jednaka promeni unutrašnje energije sistema

$$\Delta H_p = \Delta U$$

4.3. TOPLOTNI EFEKAT HEMIJSKIH REAKCIJA- PROMENA ENTALPIJE

Količina toplote (Q) koja se oslobađa ili vezuje u toku odvijanja hemijske reakcije naziva se **TOPLOTA HEMIJSKE REAKCIJE** ili **TOPLOTNI EFEKAT HEMIJSKE REAKCIJE** i izražava se u kJ/mol. Količina oslobođene ili vezane toplote prilikom odvijanja hemijske reakcije zavisi od količine supstanci koje reaguju, od pritiska ukoliko su reaktanti ili proizvodi reakcije gasovi, a takodje i od temperature na kojoj se vrši reakcija.

Radi upoređivanja pojedinih hemijskih reakcija po sposobnosti razmene toplote sa okolinom, a i radi lakše komunikacije i upoređivanja podataka toplotni efekat

hemijske reakcije se izražava na određenu količinu supstance to jest, najčešće u kilodžulima po molu neke supstance koja učestvuje u reakciji (obično proizvoda reakcije) Može se reći da ovako izražen toplotni efekat u stvari, predstavlja molarnu toplotu hemijske reakcije.

Pošto se najveći broj hemijskih reakcija odvija pri konstantnom pritisku, toplotni efekat hemijske reakcije izražava se kao entalpija reakcije, $\Delta_r H$, gde r označava da je u pitanju toplota koja se oslobađa ili vezuje pri odvijanju hemijske reakcije pri konstantnom pritisku.

Pošto se hemijske reakcije između gasovitih supstanci mogu odigravati pri konstantnom pritisku, ali taj pritisak može imati različite vrednosti, što utiče na vrednost entalpije reakcije (na primer reakcija između vodonika i azota može teći pri konstantnom pritisku od 1 bara ili 1000 bara) Radi prevazilaženja ovog problema dogovoreno je da se entalpije reakcija izražavaju pri standardnom pritisku od 101325 Pa. Entalpije reakcija izražene pri standardnom pritisku označavaju se sa $\Delta_r H^\ominus$.

Entalpije reakcija zavise i od temperature na kojoj se odvija ta hemijska reakcija. Radi dobijanja kompletne slike o određenoj entalpiji reakcije u zagradu se stavlja temperatura na kojoj se vrši hemijska reakcija. Na primer, $\Delta_r H^\ominus (298\text{K}) = -56$ kJ/mol označava da se 56 kJ toplote oslobodi pri nastajanju 1 mola proizvoda hemijske reakcije pri konstantnom pritisku (ΔH , entalpija) to jest pri standardnom pritisku od 101325 Pa (oznaka \ominus) i na temperaturi od 298K. U daljem tekstu ćemo zbog jednostavnosti izostaviti simbole \ominus i oznaku za temperaturu a sve vrednosti će biti date pri standardnim uslovima (101325 Pa, 298K).

4.4. TERMOHEMIJSKE JEDNAČINE

Kao što je već rečeno entalpija reakcije predstavlja funkciju stanja sistema. Za sada ne postoji mogućnost da se odredi apsolutna vrednost entalpije reakcija, ali se veoma precizno može odrediti razlika entalpije između dva stanja početnog i krajnjeg, to jest, kod hemijske reakcije pre početka i nakon završetka hemijske reakcije. S obzirom da je entalpija funkcija stanja sistema to se početno i krajnje stanje moraju precizno definisati. Kao posledica toga kod termohemijskih jednačina mora se naglasiti agregatno stanje reaktanata i proizvoda reakcije. Proizvod reakcije je nekad i alotropska modifikacija. Na primer:

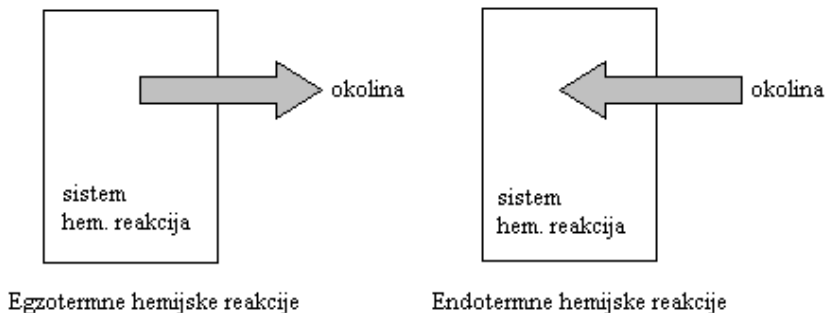


Vidimo da samo razlika u agregatnom stanju vode kao produkta reakcije dovodi do razlike u vrednosti $\Delta_r H$.

Za označavanje agregatnog stanja supstanci u termohemijskim jednačinama ko-riste se sledeće oznake: **(s)** - čvrsto; **(l)** - tečno; **(g)** - gasovito; **(c)** - kristalno i **(aq)** - rastvoreno u vodi, hidratizano.

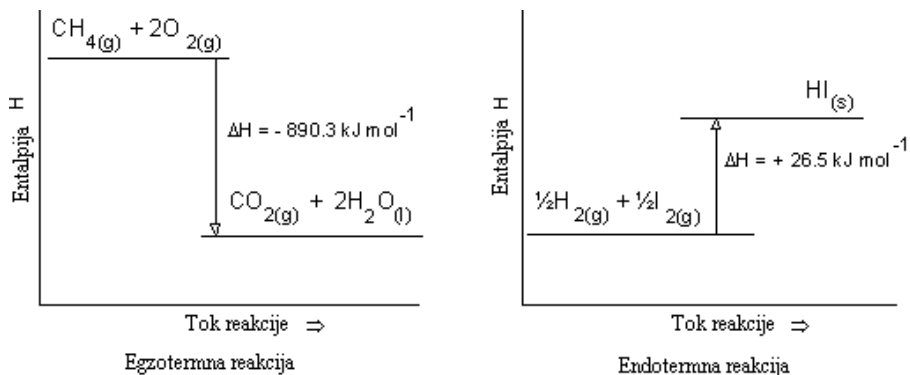
4.5. EGZOTERMNE I ENDOTERMNE HEMIJSKE REAKCIJE

Kao što je već rečeno, tokom odvijanja hemijske reakcije toplota se može oslobađati ili apsorbovati i u skladu sa time hemijske reakcije se dele na egzotermne i endotermne. Kod egzotermnih reakcije dolazi do oslobađanja toplote (toplota prelazi iz sistema u okolinu) dok kod endotermnih reakcija dolazi do apsorpcije toplote (toplota iz okoline prelazi u sistem). Tok toplotne energije kod egzotermnih i endotermnih reakcija prikazan je na sledećoj slici:



Slika 4.1. Tok toplotne energije kod egzotermnih i endotermnih hemijskih reakcija

S obzirom da smo već rekli da je promena entalpije hemijske reakcije razlika u entalpiji krajnjeg (produkti reakcije) i početnog stanja (reaktanti) sledi da je kod egzotermnih reakcija entalpija reaktanata veća od entalpije produkata reakcije dok je kod endotermnih reakcija obrnuto, to jest entalpija reaktanata je manja od entalpije produkata reakcije. Ovo se može predstaviti sledećom slikom:



Slika 4.2. Promene entalpije reakcije kod egzotermnih i endotermnih reakcija

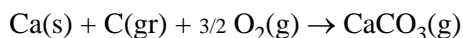
Oдавde sledi da će promena entalpije, ΔH , kod egzotermnih reakcija imati negativan predznak dok će kod endotermnih imati pozitivan predznak.

4.6. HESOV ZAKON - ENTALPIJA STVARANJA JEDINJENJA

Dobijanje pravih i tačnih termohemijskih podataka nije ni malo lak i jednostavan posao a zahteva dosta vremena. Ako bi se entalpija reakcije određivala za svaku hemijsku reakciju ponaosob, uloženi napor za određivanje svih vrednosti entalpija ne bi bio opravdan kroz upotrebu ovih podataka. Na sreću, kao što je već rečeno, entalpija je funkcija stanja sistema i njene vrednosti zavise samo od početnog i krajnjeg stanja, a ne od puta kojim se vrši reakcija. Ova činjenica uobličena je kao jedan od osnovnih zakona termohemije koji je poznat kao Hesov zakon. On glasi: **toplotni efekat hemijske reakcije ne zavisi od načina njenog odvijanja, već zavisi samo od prirode i fizičkog stanja početnih supstanci i produkata reakcije. Ako imamo neku složenu hemijsku reakciju koja se može odigravati u nekoliko stupnjeva onda je entalpija složene reakcije jednaka algebarskom zbiru entalpija pojedinačnih reakcija.**

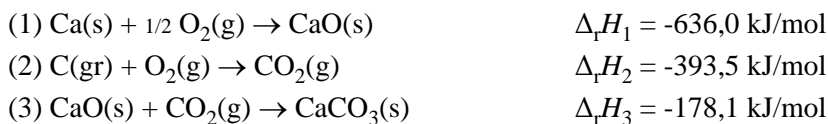
$$\Delta_r H_{\text{složena reakcija}} = \sum \Delta_r H_{\text{pojedinačni stupnjevi}}$$

Uzmimo za primer reakciju nastajanja krečnjaka, CaCO_3 iz hemijskih elemenata koji sačinjavaju krečnjak:

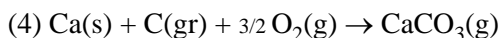


gr = grafit, alotropska modifikacija ugljenika

Razlomljeni koeficijenti kao, na primer $3/2$, $1/2$ itd često se primenjuju u termohemijskim jednačinama da bi dobili jedan mol produkta reakcije. Očigledno je da se entalpija reakcije nastajanja CaCO_3 ne može izmeriti, međutim, do entalpije ove reakcije ipak se može doći primenom Hesovog zakona. Uzeće se entalpije sledeće tri hemijske reakcije:



koje su poznate i lako se mogu odrediti. Sabiranjem hemijskih jednačina (1), (2) i (3) dobija se hemijska jednačina (4):



koja predstavlja formiranje krečnjaka iz hemijskih elemenata. Po Hesovom zakonu entalpija reakcije (4) se dobija sabiranjem entalpija pojedinačnih reakcija (1), (2) i (3) (relacija 5.12).

$$\Delta_r H_4 = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 = -636,0 + (-393,5) + (-178,1) = -1207,6 \text{ kJ/mol}$$

Reakcije (1) (2) i (4) predstavljaju reakcije gde se pojedina hemijska jedinjenja dobijaju iz hemijskih elemenata koji ih sačinjavaju. Entalpije ovakvih reakcija imaju poseban naziv, **entalpije stvaranja jedinjenja**, i označavaju se sa $\Delta_f H$. Prema tome, entalpija stvaranja jedinjenja je **ona količina toplote koja se oslobađa ili apsorbuje pri nastanku jednog mola nekog jedinjenja iz hemijskih elemenata**. Hemijski elementi se uzimaju u svom najstabilnijem obliku pri standardnim uslovima (pritisak 101325 Pa, temperatura 298K) i to je onda standardna entalpija stvaranja jedinjenja koja se označava kao $\Delta_f H^\ominus$. Izražava se u kJ/mol.

Osnova za uvođenje pojma entalpije stvaranja jedinjenja je bio dogovor po kome su entalpije stvaranja najstabilnijih alotropskih modifikacija hemijskih elemenata jednake nuli.

$$\Delta_f H^\ominus (\text{hemijski element}) = 0$$

Poznavanje entalpija stvaranja jedinjenja i primena Hesovog zakona omogućuju izračunavanje promena entalpije bilo koje reakcije po sledećoj relaciji:

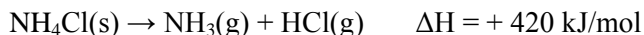
$$\begin{array}{l} \text{Promena entalpije} \\ \text{reakcije} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Zbir toplota stvaranja} \\ \text{proizvoda reakcije} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Zbir toplota stvaranja} \\ \text{reaktanata} \end{array}$$

$$\Delta_r H = \sum p_i \cdot \Delta_f H_i^\ominus \text{ proizvoda} - \sum r_i \Delta_f H_i^\ominus \text{ reaktanata}$$

p i r - odgovarajući stehiometrijski koeficijenti iz jednačine hemijske reakcije

4.7. SLOBODNA ENERGIJA I ENTROPIJA KAO KRITERIJUMI ZA SPONTANOST TOKA HEMIJSKIH REAKCIJA

Promena entalpije pri odvijanju hemijske reakcije predstavlja razliku u sadržaju energije između produkata i reaktanata. Egzotermne reakcije će teći spontano (jer proizvodi reakcije imaju niži sadržaj energije) dok endotermne reakcije ne bi tekle spontano (nastaju produkti sa višom energijom). Međutim, dobro je poznato da postoje endotermne reakcije koje teku spontano. Na primer, amonijum-hlorid se razlaže već na sobnoj temperaturi, u nešto manjem obimu, dok primetno na višim temperaturama pri čemu se troši toplota:



Ovakvih primera ima još i ovde neće biti navedeni.

Na osnovu ovoga očigledno je da promena entalpije nije jedini faktor na osnovu kojeg se može predvideti da li će neka hemijska reakcija teći spontano ili ne.

Da bi razumeli zašto se promena entalpije, ΔH , ne može uzeti kao jedini kriterijum za spontanost toka hemijske reakcije moramo se podsetiti da je toplotna energija jedinstveni oblik energije koji se na konstantnoj temperaturi ne može potpuno

prevesti u drugi oblik energije. Toplotna energija koja se oslobađa u nekom procesu na konstantnoj temperaturi sastoji se iz dva dela:

1. Prvi deo koji je slobodan i može se prevesti u druge oblike energije;
2. Drugi deo koji je neophodan za održavanje sistema na određenoj temperaturi tako da je nedostupan za konverziju u druge oblike energije.

Ovo se može u obliku sledeće jednačine:

$$\text{entalpija} = \text{slobodna energija} + \text{nedostupna energija}$$

Izraženo u obliku određenih simbola jednačina prima sledeći oblik:

$$H = G + TS$$

gde H predstavlja entalpiju a G **slobodnu energiju**. Izraz TS označava nedostupnu energiju i predstavlja proizvod apsolutne temperature, T, i faktora koji se naziva entropija a označava se S.

Neophodno je da se uključi temperatura u izraz za nedostupnu energiju jer toplota teče spontano u pravcu od više temperature ka nižoj temperaturi i tako sledi da bi celokupna toplotna energija sistema bila dostupna za konverziju samo ako bi temperatura okolina bila apsolutna nula. Prema tome izraz za nedostupnu energiju nestaje na apsolutnoj nuli. Entropija je karakteristika samog sistema i praktično je nezavisna od njegove temperature.

Za neki proces koji se odvija pri konstantnoj temperaturi, promena slobodne energije, ΔG , može se izraziti kao:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Slično kao i ΔH , funkcije ΔG i ΔS su funkcije stanja sistema jer zavise samo od početnog i krajnjeg stanja sistema a ne zavise od načina na koji se do te promene došlo. Ove funkcije su veoma korisne za predviđanje spontanosti toka nekog procesa odnosno hemijske reakcije.

Da bi prikazali kako se mogu utvrditi kriterijumi za spontanost nekog procesa i dobili neku predstavu o prirodi entropije razmotrićemo, kao primer, sledeći eksperiment. Sud koji sadrži neki idealni gas, označimo ga sa A, povezan je slavinom za drugi isti takav sud koji sadrži neki drugi idealni gas, označimo ga sa B, a koji ne reaguje hemijski sa gasom A. Sistem se održava na konstantnoj temperaturi. Kada se slavina otvori, dva gasa se spontano izmešaju, nakon čega će oba suda sadržavati smešu oba gasa. Obzirom da tokom odvijanja procesa nije došlo do hemijske reakcije promena entalpije je jednaka nuli. Na osnovu ovoga, promena slobodne energije spontanog mešanja gasova može se izraziti kao:

$$\Delta G = 0 - T\Delta S = - T\Delta S$$

Vidimo da je promena slobodne energije ovog procesa rezultat samo promene entropije. Entropija je osobina koja izražava verovatnoću odnosno neuređenost određenog stanja sistema. U napred opisanom eksperimentu, jednom kada se slavina

otvori, najverovatnija situacija je postijanje homogene smeše dva gasa. Prema tome, entropija sistema je povećana u odnosu na sistem kada su gasovi bili u odvojenim posudama. Treba svakako istaći, da je verovatnoća da se gasovi ponovo razdvoje i vrate svaki usvoju posudu ekstremno mala, odnosno slobodno možemo reći nikakva, jer bi takav proces zahtevao sniženje entropije. Možemo takođe primetiti da je mešanje ova dva idealna gasa nezavisno od temperature (dva gasa će se spontano mešati pri svim temperaturama naravno iznad apsolutne nule), što je u saglasnosti sa time da promena entropije zavisi samo od početnog i krajnjeg stanja sistema i da je praktično nezavisna od njegove temperature. Ovaj primer takođe ilustruje da se spontane promene odigravaju u pravcu povećanja entropije odnosno neuređenosti sistema kada nema promene entalpije. Možemo reći da ukoliko se proces odvija uz smanjenje slobodne energije ($\Delta G < 0$, negativni predznak), bez obzira na promene entalpije i entropije, taj proces odnosno hemijska reakcija će teći spontano.

Relacija:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

objašnjava zašto su izrazito egzotermni procesi spontani mada su ponekad praćeni i snižavanjem entropije. Za takve reakcije, ΔH je dovoljno visoka negativna vrednost da ΔG ostane negativno iako je izraz $-T\Delta S$ pozitivan. Isto tako može se videti da neke endotermne hemijske reakcije mogu biti spontane, ukoliko postoji relativno visoka pozitivna promena entropije, tako da velika negativna vrednost izraza $-T\Delta S$ prevazilazi malu pozitivnu promenu ΔH , tako da je ΔG negativna vrednost.

Ukoliko prilikom odvijanja nekog procesa odnosno hemijske reakcije nema promene slobodne energije ($\Delta G = 0$) taj sistem se nalazi u stanju ravnoteže. Ukoliko je promena slobodne energije veća od nule, ($\Delta G > 0$) data hemijska reakcija nije spontana, a njoj suprotna (reversna) reakcija je spontana.

5. HEMIJSKA KINETIKA I HEMIJSKA RAVNOTEŽA

Deo hemije koji se bavi proučavanjem brzine hemijskih reakcija i mehanizma njenog odvijanja naziva se hemijska kinetika.

Na osnovu termodinamičkih razmatranja odvijanja neke hemijske reakcije možemo dobiti odgovor na pitanje da li se tom prilikom oslobađa ili apsorbuje energija i da li će ta reakcija teći spontano ili ne, međutim ništa se ne može zaključiti o brzini odigravanja te reakcije. Neke hemijske reakcije se odigravaju skoro trenutno (razne vrste eksplozija) dok neke teku veoma sporo (korozija metala) međutim većina hemijskih reakcija se odigrava brzinama koje se nalaze između ova dva ekstrema.

Proučavanjem kinetike hemijskih reakcija dolazi se do saznanja koliko brzo pro-tiče neka hemijska reakcija i kakav je mehanizam reakcije, to jest, redosled događaja koji se odigravaju da bi od reaktanata nastali proizvodi reakcije.

U okviru ovog poglavlja pored osnova hemijske kinetike biće reči i o drugom važnom aspektu odigravanja hemijskih reakcija a to je hemijska ravnoteža. Na osnovu razmatranja hemijske ravnoteže možemo naći odgovor na pitanje - zašto većina

hemijskih reakcija ne teče do kraja i kako možemo uticati na ovu pojavu da bi dobili što više željenog produkta reakcije.

5.1. BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

Brzina hemijske reakcije definiše se kao **promena koncentracije reaktanata ili proizvoda reakcije u jedinici vremena.**

Uzmimo, na primer, sledeću hemijsku reakciju:



Brzina ove reakcije je merilo utroška (nestajanja) reaktanta A i B odnosno, formiranja (nastajanja) proizvoda reakcije C. Matematički, brzina hemijske reakcije može se predstaviti kao promena koncentracije supstance A u funkciji vremena.

$$v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

S obzirom da se koncentracija izražava u mol/dm³ a vreme u sekundama sledi da je jedinica za brzinu hemijske reakcije mol·dm⁻³·s⁻¹.

Brzina ove reakcije se može, takođe, izraziti preko koncentracija supstanci B ili C. Međutim, na osnovu jednačine hemijske reakcije vidi se da će supstanca B nestajati dva puta brže nego supstanca A, a supstanca C će nastajati tri puta brže nego što nestaje supstanca A. Ovo se matematički može predstaviti na sledeći način:

$$v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{3} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

Negativni predznak pokazuje da se koncentracija supstance A, odnosno B, smanjuje tokom vremena, dok pozitivan predznak pokazuje da koncentracija supstance C raste tokom vremena. Na osnovu ovoga sledi da je, pri izražavanju brzine neke reakcije, neophodno navesti koja je supstanca uzeta kao referentna.

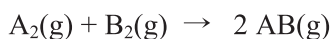
Brzina hemijske reakcije izražava se promenom koncentracije, a ne promenom količine supstance. Na ovaj način postiže se nezavisnost veličine brzine hemijske reakcije od veličine razmatranog sistema. Tačno je da se veća količina supstance stvara u određenom vremenskom intervalu u 1 dm³ neke reakcione smeše, nego u 0,1 dm³ ili u 0,01 dm³ te iste reakcione smeše, ali će brzina nastajanja supstance biti ista u sva tri slučaja.

Brzina hemijske reakcije zavisi od više faktora: prirode reaktanata, temperature, koncentracije reaktanata, prisustva katalizatora, pritiska kod gasovitih supstanci, dodirne površine, sternih faktora i dr. U okviru ovog poglavlja obradiće se ukratko uticaj četiri faktora na brzinu hemijskih reakcija.

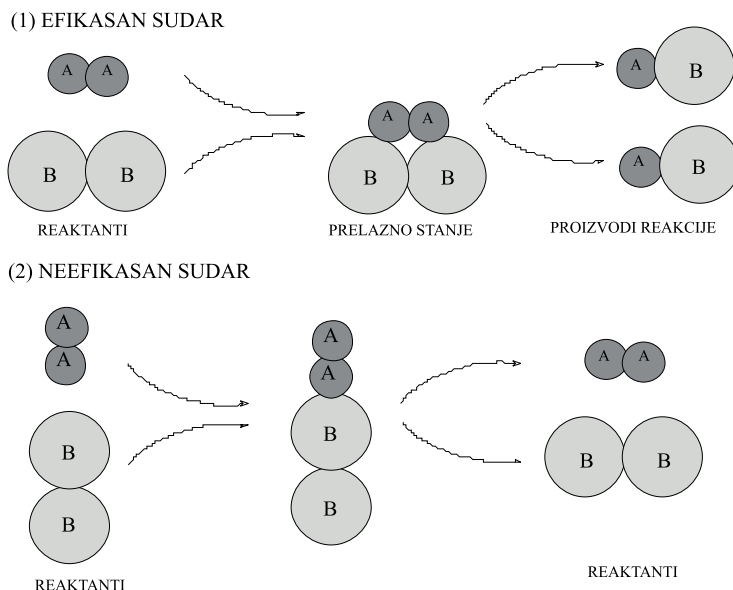
5.1.1. Odvijanje hemijske reakcije. Teorija sudara

Odvijanje hemijske reakcije, pojam brzine hemijske reakcije kao i uticaj pojedinih faktora na brzinu hemijske reakcije najbolje se objašnjavaju preko **teorije sudara**. Osnovna postavka teorije sudara je u tome da prilikom hemijske reakcije čestice reaktanata moraju doći u kontakt, to jest moraju se sudariti jedna sa drugom. Prilikom sudara čestice jednog reaktanta sa česticom drugog reaktanta postoje dve mogućnosti: prvo, ako pri sudaru dve čestice dođe do raskidanja hemijskih veza u česticama reaktanta i formiranja novih hemijskih veza a samim tim i novih jedinjenja takvi sudari se nazivaju **efikasni ili uspešni sudari**; drugo, ako pri sudaru ne dođe do stvaranja novih veza, nego se samo obavi elastični sudar i čestice se razidu onakve kakve su bile takvi sudari se nazivaju **neefikasni ili neuspešni sudari**.

Radi prikazivanja efikasnih i neefikasnih sudara uzećemo kao primer reakciju dva dvoatomna molekula gasa, $A_2(g)$ i $B_2(g)$ pri čemu nastaju dva molekula AB koja se može prikazati sledećom hemijskom jednačinom:



Na sledećoj slici prizani su efikasni i neefikasni sudari reaktanata ove hemijske reakcije; u slučaju (1) jedna molekula A_2 se sudarila sa molekulom B_2 pri čemu su nastale 2 molekule AB – to je efikasan sudar dok u slučaju (2) A_2 i B_2 su se sudarili ali nakon sudara nisu nastali molekuli proizvoda reakcije to je neefikasan sudar.



Slika 5.1. Odvijanje hemijske reakcije prema teoriji sudara

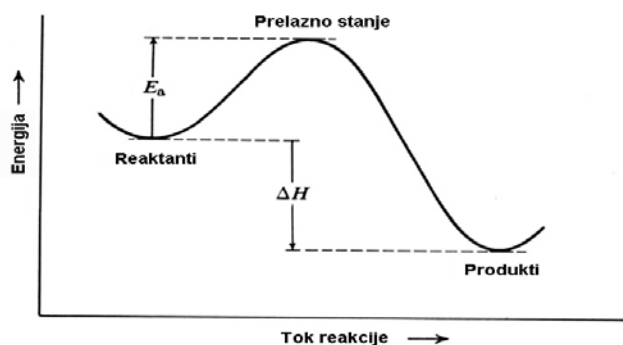
Dva faktora koji utiču da li će sudar dva molekula biti efkasan ili ne su energija molekula i njihova orijentacija.

Kada se dva molekula sudare treba da sadrže dovoljno energije za raskidanje veza između atoma koji sačinjavaju te molekule, tako da za svaku hemijsku reakciju postoji minimum energije koji moraju imati čestice reaktanata da bi se dogodio efikasan sudar.

Iako dve čestice reaktanata koje se sudaraju poseduju dovoljno energije za reakciju one se moraju sudariti i sa odgovarajućom orijentacijom da bi došlo do efikasnog sudara. Na prethodnoj slici u slučaju (1) prikazan je sudar dve čestice reaktanata sa odgovarajućom orijentacijom što dovodi do efikasnog sudara dok je u slučaju (2) prikazan sudar sa neodgovarajućom orijentacijom.

Brzine hemijskih reakcija, po teoriji sudara, su upravo proporcionalne učestanosti efikasnih sudara. Što je veća učestanost efikasnih sudara hemijska reakcija će brže teći. S druge strane, ako od ukupnih sudara molekula reaktanata u reakcionoj smeši samo mali udeo efikasnih sudara, brzina hemijske reakcije će biti mala.

Tok hemijske reakcije, od reaktanta do produkata reakcije, prati i odgovarajući energetska tok. Prema teoriji sudara, kako se čestice reaktanata približavaju jedna drugoj tako njihova energija raste dok se ne dostigne maksimum odnosno vrh »energetskog brega«. Tom prilikom nastaje čestica koja se sastoji od kratkotrajno povezanih molekula reaktanta koja se naziva **aktivirani kompleks** ili **prelazno stanje**. Tok energije prilikom odvijanja neke egzotermne reakcije prikazan je na sledećoj slici.



Slika 5.2. Tok energije prilikom odvijanja egzotermne reakcije

Sa slike se vidi da je potrebna neka početna energija da se započne data hemijska reakcija, mada je reakcija egzotermna. Minimalna količina energije potrebna da dovede molekule reaktanta na vrh »energetskog brega« naziva se **energija aktivacije**, E_a , s obzirom da tada nastaje prelazno stanje možemo reći da je energija aktivacije ona količina energije koja je neophodna za formiranje prelaznog stanja. U trenutku nastajanja prelaznog stanja dolazi do potpunog međudejstva između čestica reaktanata pri čemu se delimično raskidaju veze u molekulima reaktanata a delimično se formiraju veze u molekulima proizvoda reakcije. Kada jednom nastane prelazno

stanje u daljem toku reakcije iz njega nastaju molekuli proizvoda reakcije, pri čemu se oslobađa energija.

Hemijska reakcije sa nižom energijom aktivacije će teći brže u odnosu na reakciju sa višom energijom aktivacije.

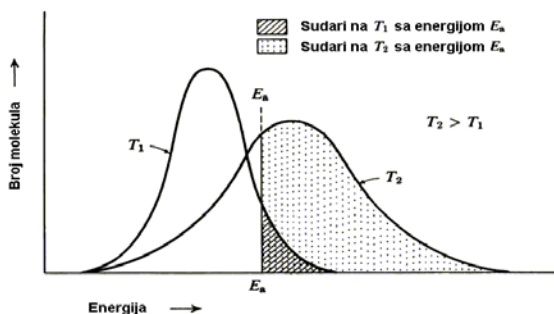
5.1.2. Uticaj prirode reaktanata

Pri istim određenim uslovima (pri istoj temperaturi, pri istim koncentracijama reaktanata i bez prisustva katalizatora) različite hemijske reakcije će teći različitim brzinama zbog različite prirode reaktanata, odnosno usled razlika u osobinama njihovih molekula. Prema teoriji sudara, kada se čestice reaktanata sudare i nastane prelazno stanje, od osobina molekula zavisi kojom brzinom će dolaziti do raskidanja jednih i uspostavljanja drugih veza da bi nastale molekule proizvoda reakcije. Tako na primer, različiti metali na sobnoj temperaturi različitom brzinom reaguju sa vodom: kalijum reaguje veoma brzo i burno, kalcijum veoma sporo dok aluminijum reaguje tako sporo da imamo utisak da reakcija ne teče. Jonske reakcije teku skoro trenutno jer se suprotno naelektrisani joni jako privlače i brzo nalaze a tom prilikom nema raskidanja veza. S druge strane kod molekula sa jakim kovalentnim vezama reakcije teku znatno sporije zbog znatne energije potrebne za raskidanje veza.

5.1.3. Uticaj temperature

Povećavanjem temperature, brzina praktično svih reakcija se povećava a sa sniženjem temperature smanjuje se i brzina hemijske reakcije. Promenom temperature se najlakše utiče na promenu brzine reakcije bilo da se neka hemijska reakcija želi ubrzati ili usporiti.

Temperatura je direktno proporcionalna srednjoj kinetičkoj energiji molekula, tako se na višoj temperaturi molekuli reaktanata kreću brže pri čemu se povećava učestalost njihovih sudara sa većom energijom. Oba ova činioca povećavaju učestalost efikasnih sudara, tako da će se prema teoriji sudara, reakcija odvijati većom brzinom. Povećanje broja molekula koji imaju dovoljno energije da dođe do efikasnog sudara sa porastom temperature prikazano je na sledećoj slici.



Slika 5.3. Promena udela molekula sa E_a sa promenom temperature

Zavisnost brzine hemijske reakcije od temperature prvi je izrazio van'tHof koji je utvrdio da pri promeni temperature od 10 stepeni brzina hemijske reakcije se povećava dva do četiri puta. Ovo je samo empirijska, aproksimativna zavisnost koja ukazuje da promena brzine hemijske reakcije sa temperaturom nije linearna nego eksponencijalna. Ova zavisnost se može predstaviti temperaturnim koeficijentom brzine reakcije, koji se definiše kao odnos brzine hemijske reakcije na temperaturi $t+10$ i brzine hemijske reakcije na temperaturi t . Pošto konstanta brzine hemijske reakcije predstavlja brzinu hemijske reakcije pri jediničnim koncentracijama reaktanata, temperaturni koeficijent brzine reakcije, γ , može se prikazati u obliku sledećeg izraza:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

Ako je poznat temperaturni koeficijent brzine hemijske reakcije i vrednost konstante brzine reakcije na jednoj temperaturi može se izračunati konstanta brzine na nekoj drugoj temperaturi. Pri tome se podrazumeva da temperaturni koeficijent brzine reakcije ima istu vrednost u veoma širokom opsegu temperatura. Izračunavanja ovog tipa se vrše po sledećoj relaciji:

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Tačniju zavisnost konstante brzine reakcije od temperature dao je Arenijus. Ona se matematički može predstaviti sledećim izrazom:

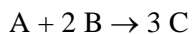
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

U ovom izrazu A predstavlja Arenijusov faktor učestanosti ili preeksponencijalni faktor a E_a energiju aktivacije. Oba ova faktora predstavljaju konstante za datu hemijsku reakciju.

5.1.4. Uticaj koncentracije

Veza između brzine hemijske reakcije i koncentracije reaktanata je poznata kao zakon o dejstvu masa (Guldberg i Waage, 1867). Zakon o dejstvu masa glasi: **brzina hemijske reakcije proporcionalna je proizvodu koncentracija reaktanata pri konstantnoj temperaturi.**

Ako se kao primer ponovo uzme hemijska jednačina reakcije:



i znajući opšti oblik matematičkog izraza za zakon o dejstvu masa:

$$v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^n[B]^m$$

može se napisati izraz za brzinu napred navedene hemijske reakcije:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$$

U prethodnim izrazima k je konstanta proporcionalnosti i naziva se **konstanta brzine hemijske reakcije**. Konstanta brzine hemijske reakcije u stvari predstavlja brzinu hemijske reakcije pri jediničnim koncentracijama reaktanata. Ako se pretpostavi da su koncentracije supstanci A i B jednake jedinici (1 mol/dm³) onda prethodni izraz postaje:

$$v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k$$

Iz ovog izraza se vidi da je pri jediničnim koncentracijama konstanta brzine jednaka brzini hemijske reakcije. Za svaku pojedinačnu reakciju konstanta brzine je konstantna pri određenoj temperaturi. Konstanta brzine ima svoje dimenzije koje zavise od reda reakcije.

Eksponenti koncentracije svake supstance u matematičkom izrazu zakona o dejstvu masa (n i m u ranijem opštem izrazu) nazivaju se red reakcije u odnosu na svaku pojedinačnu supstancu. U konkretnom slučaju, posmatrajući izraz za konkretnu reakciju može se reći: reakcija je prvog reda u odnosu na supstancu A a drugog reda u odnosu na supstancu B. Prema tome, red reakcije u odnosu na pojedinačne reaktante je jednostavno eksponent (ili stepen) na koji je stepenovana njegova koncentracija u izrazu zakona o dejstvu masa za datu reakciju.

Red reakcije predstavlja zbir svih eksponenata u izrazu za brzinu hemijske reakcije ($n + m$, u opštem izrazu). Red reakcije u odnosu na pojedinačne učesnike mora se određivati eksperimentalno i ne može se izvoditi direktno iz uravnotežene hemijske jednačine reakcije. **Ne postoji povezanost između reda reakcije i stehiometrijskih koeficijenata u uravnoteženoj hemijskoj jednačini reakcije izuzev kod elementarnih reakcija koje se odigravaju u jednom stupnju.** Na osnovu reda reakcije može se zaključiti o ukupnoj količini supstance (broju molova) koja učestvuje u datoj hemijskoj reakciji. Na osnovu izraza za brzinu prethodno date konkretne hemijske reakcije može se zaključiti da je ta hemijska reakcija trećeg reda.

Zavisnost brzine hemijske reakcije od koncentracije može se izraziti i molekularnošću. **Molekularnost** predstavlja broj molekula koji reaguju u jednom stupnju. Kod **monomolekulskih** reakcija pojedinačni molekul spontano podleže reakciji. Ovaj tip reakcija je prvog reda u odnosu na supstancu koja se razlaže ili trpi unutrašnje preuređivanje. **Bimolekulske** reakcije su takav tip reakcija gde je neophodan sudar dva molekula i odigravanje reakcije u jednom stupnju. Brzina reakcije kod ovog tipa re-

akcija je proporcionalna učestanosti sudara molekula koji reaguju, i ako su reaktanti prisutni u ograničenim koncentracijama, reakcije su uglavnom drugog reda.

Kod hemijskih reakcija nultog reda brzina hemijske reakcije ne zavisi od koncentracije reaktanata. Ovaj tip reakcija se na određenoj temperaturi uvek odvija konstantnom brzinom bez obzira na promene koncentracija reaktanata. Opšti izraz za brzinu hemijske reakcije kod reakcija nultog reda je:

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

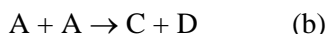
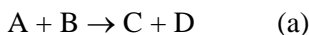
Kod reakcija prvog reda brzina hemijske reakcije zavisi samo od koncentracije jednog reaktanta. Eksponent iznad oznake koncentracije ima vrednost jedan. Ovaj tip reakcija se može prikazati sledećom opštom hemijskom jednačinom:



Opšti izraz za brzinu hemijske reakcije je:

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

Za reakcije drugog reda karakteristično je da brzina hemijske reakcije zavisi od koncentracija dva reaktanta. Ovom prilikom postoje dva slučaja: prvi, kada su dve supstance reaktanti pri čemu je u odnosu na svaku od njih reakcija prvog reda, a u celini je reakcija drugog reda i drugi, kada je samo jedna supstanca reaktant i u odnosu na nju je reakcija drugog reda, a takođe i reakcija u celini. Ovi tipovi reakcija se mogu prikazati sledećim opštim hemijskim jednačinama:



Opšti izrazi za brzinu hemijske reakcije kod ova dva slučaja su:

$$(a) \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$(b) \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

5.1.5. Katalizatori i kataliza

Kataliza je proces u kojem dolazi do promene brzine hemijskih reakcija pod uticajem dodatih supstanci – katalizatora. Katalizatori su supstance koje imaju sposobnost da menjaju brzinu hemijske reakcije kada se dodaju reakcionoj smeši pri čemu ostaju hemijski neizmenjeni u odnosu na njihovu količinu i hemijski sastav.

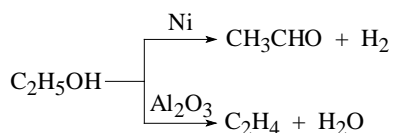
Ako se u prisustvu katalizatora povećava brzina hemijske reakcije onda se kataliza smatra pozitivnom a ako dolazi do smanjenja brzine hemijske reakcije onda se kataliza naziva negativnom. Obično se pozitivna kataliza naziva samo kataliza dok se katalizator koji usporava hemijsku reakciju naziva inhibitor.

U poređenju sa količinama reagujućih supstanci količina katalizatora, koja značajno menja brzinu hemijske reakcije, je beznačajno mala. Tako, na primer brzina oksidacije natrijum-sulfita u vodenom rastvoru se značajno povećava pri dodatku samo 10^{-13} mol/dm³ bakar-sulfata. Pri povećanju koncentracije katalizatora u reakcionoj smeši raste i brzina hemijske reakcije.

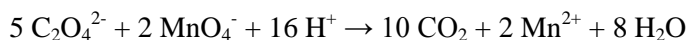
Katalizatori ne mogu izazvati neku hemijsku reakciju, oni samo ubrzavaju hemijske reakcije koje su termodinamički moguće to jest one koje će spontano teći ($\Delta G < 0$).

Katalizatori se odlikuju i specifičnošću delovanja. To znači da neka supstanca koja u jednoj hemijskoj reakciji deluje kao katalizator u drugoj hemijskoj reakciji neće pokazati nikakvo dejstvo. Odnosno, ako se u reakcionu smešu dodaju različite supstance kao katalizatori možemo dobiti različite proizvode reakcije, jer će različiti katalizatori ubrzavati različite hemijske reakcije pod uslovom da su termodinamički moguće. Na primer, etanol se na povišenoj temperaturi može razložiti uz dehidrogenaciju pri čemu nastaje etanal a takođe se razlaže uz dehidrataciju pri čemu nastaje eten.

Obe reakcije su termodinamički moguće i veoma su spore. Ako se pare etanola pri temperaturi od 400 °C prevode preko nikla kao katalizatora odigravaće se proces dehidrogenacije, a ako se pri istim uslovima kao katalizator koristi aluminijum-oksidi odigravaće se proces dehidratacije.



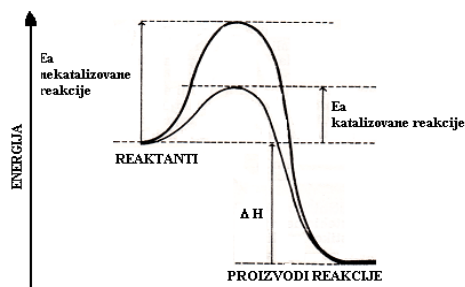
U nekim slučajevima katalizator nastaje u toku same hemijske reakcije, to jest neki od produkata reakcije predstavljaju katalizator. Ovakve reakcije se nazivaju autokatalitičke a sama pojava autokataliza. Kod ovakvih reakcija brzina reakcije na početku je veoma mala, nsatankom proizvoda reakcije – katalizatora ona brzo raste i nakon dostignutog maksimuma počinje da opada usled smanjenja koncentracije reaktanta. Kao primer autokatalitičke reakcije možemo navesti reakciju oksidacije oksalne kiseline kalijum-permanganatom u kiseloj sredini.



Prve kapi rastvora kalijum-permanganata veoma sporo reaguju, međutim čim nastane malo Mn^{2+} jona koji katalizuju datu reakciju, reakcija dalje teče veoma brzo.

Razlikujemo dva tipa procesa katalize – homogenu i heterogenu katalizu. Ukoliko se katalizator i reaktanti nalaze u jednoj fazi (obično gasovitoj ili tečnoj) takva kataliza se naziva homogenom. Kod heterogene katalize katalizator i reaktant se nalaze u različim fazama. U najvećem broju slučajeva reaktanti se nalaze u tečnoj ili gasovitoj fazi dok je katalizator čvrstog agregatnog stanja, pri čemu se reakcija odvija na granici dveju faza to jest na površini čvrstog katalizatora.

Kod oba ova procesa dejstvo katalizatora svodi se na sniženje energije aktivacije u sistemu reaktanata. Tok nekatalizovane i katalizovane hemijske reakcije prikazan je na sledećoj slici:

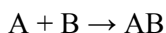


Slika 5.4. Tok nekatalizovane i katalizovane hemijske reakcije

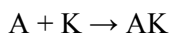
Prema tome, katalizovane hemijske reakcije odvijaju se znatno većom brzinom u odnosu na nekatalizovane zbog toga što usled znatnog sniženja energije aktivacije veliki broj molekula zadovoljava uslove nastajanja efikasnih sudara.

Postoji niz teorija kojima se objašnjava mehanizam delovanja katalizatora, to jest način na koji dolazi do sniženja energije aktivacije u prisustvu katalizatora. Dosadašnja istraživanja su pokazala da je ovaj mehanizam različit kod homogene u odnosu na heterogenu katalizu.

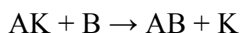
Za objašnjenje mehanizma homogene katalize njarasprostranjenija je teorija intermedijernih jedinjenja (međuprodukata). Suština ove teorije je da kada se neka spora hemijska reakcija:



izvodi u prisustvu katalizatora K, u jednoj fazi, katalizator stupa u hemijsku reakciju sa jednim od reaktanata, pri čemu nastaje intermedijarno jedinjenje:



Ova reakcija protiče brzo jer je energija aktivacije niska. Nakon toga intermedijarno jedinjenje AK reaguje sa drugim reaktantom pri čemu se oslobađa molekula katalizatora:



Energija aktivacije ove reakcije je takođe niska, pa prema tome i ova reakcija protiče dosta brzo. Oslobodena molekula katalizatora ponovo reaguje sa drugom molekulom

reaktanta i proces se ponavlja. Nakon završene hemijske reakcije dobijamo produkte reakcije i nezmenjenu količinu katalizatora. Katalizatori ovog tipa su uglavnom jedinjenja koja se lako mogu oksidivati i redukovati, zatim H^+ i OH^- joni.

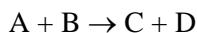
Radi objašnjenja heterogene katalize razvijena je takozvana adsorpciona teorija katalize. Pri heterogenoj katalizi reakcija se dešava na površini katalizatora pa prema tome struktura površine čvrstog katalizatora određuje njegovu aktivnost. Radi povećanja aktivne površine katalizatora on ima obično poroznu strukturu ili se nanosi u tankom sloju na neku neutralnu supstancu sa poroznom strukturom, na primer azbest. Prema ovoj teoriji molekuli reaktanata se adsorbuju na površinu katalizatora tako dolazi do povećanja njihove koncentracije u površinskom sloju što dovodi do povećanja brzine reakcije. Međutim, glavni doprinos povećanju brzine reakcije daje sniženje energije aktivacije koje nastaje kao rezultat interakcije reaktanata sa aktivnim mestima na površini katalizatora. Mehanizmi ovih interakcija su veoma složeni i do danas nisu u potpunosti objašnjeni.

5.2. HEMIJSKA RAVNOTEŽA

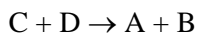
Jedan broj hemijskih reakcija na primer reakcije sagorevanja, kada se započinu teku sve dok se jedna od polaznih supstanci ne potroši. Ovakvo kompletno odvijanje reakcija vrši se uvek kada je na neki način omogućeno da produkti reakcije napuštaju sistem gde se vrši interakcija među reaktantima. Neki uobičajeni načini kako proizvodi reakcije napuštaju region reagovanja su nastajanje gasovitih produkata ili teško rastvorljivih supstanci. Ovaj tip hemijskih reakcija su **nepovratne hemijske reakcije**.

Međutim, ako produkti reakcije ne mogu da napuste mesto reakcije (zato što su istog agregatnog stanja ili se nalaze u rastvoru zajedno sa reaktantima) moguće je da produkti reakcije počnu da reaguju međusobno ponovo dajući polazne supstance. Ovaj tip hemijskih reakcija su **povratne hemijske reakcije**.

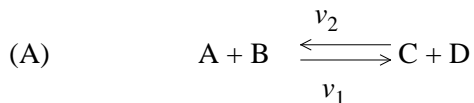
Razmotrimo opšti primer kada dva reaktanta, A i B međusobno reaguju na neki način dajući dve supstance, C i D, kao produkte reakcije. Ovaj proces može se prikazati sledećom hemijskom jednačinom:



Ako je reakcija povratna, čim se nagradi C i D započinje "obrnuta" reakcija:



Kao rezultat toga koncentracija supstanci A i B će se smanjivati sa vremenom dok će se koncentracija C i D povećavati dok se postigne stanje ravnoteže gde se brzine reakcija u jednom i drugom pravcu izjednačavaju. Takvo uravnoteženo dinamičko stanje naziva se hemijska ravnoteža. Ovakva situacija označava se dvostrukim strelicama u hemijskim jednačinama.



Ravnotežne koncentracije produkata i reaktanata nisu jednake. One se same podešavaju da se izjednače brzine reakcija u oba smera. Reakcija se ne zaustavlja, već nema daljih promena koncentracija, kako reaktanata tako i proizvoda reakcije. Prema tome, stanje hemijske ravnoteže karakteriše se prisutnošću, kako reaktanata tako i proizvoda reakcije, a njihova koncentracija u reakcionoj smeši dalje se ne menja sa vremenom, sve dok se ne izvrši neki spoljni uticaj.

Prema zakonu o dejstvu masa brzine hemijskih reakcija u jednom i drugom pravcu (v_1 i v_2) proporcionalne su proizvodu koncentracija reagujućih supstanci (k_1 i k_2 su odgovarajuće konstante brzine reakcija):

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] \qquad v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

gde su: [A], [B], [C] i [D] oznake za koncentraciju u mol/dm³ supstanci A, B, C i D

Pri postizanju stanja hemijske ravnoteže, po definiciji, brzine hemijskih reakcija u oba pravca izjednačavaju se:

$$v_1 = v_2$$

Tako da se može pisati:

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

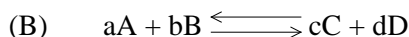
Matematičkom transformacijom dobija se sledeći izraz:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$$

Odnos dve konstante brzina k_1 i k_2 predstavlja novu konstantu koja se naziva **konstanta ravnoteže**.

Konstanta ravnoteže hemijske reakcije je odnos proizvoda koncentracija proizvoda reakcije i proizvoda koncentracija reaktanata i konstantna je pri konstantnoj temperaturi.

Za opštu hemijsku reakciju koja se može predstaviti sledećom hemijskom jednačinom:



gde su a, b, c i d odgovarajući stehiometrijski koeficijenti u jednačini, odgovarajući izraz za konstantu ravnoteže je:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Koncentracije koje figurišu u izrazu za konstantu ravnoteže predstavljaju **ravnotežne koncentracije**, kako reaktanata tako i proizvoda reakcije, to jest, one koncentracije

koje se postižu u stanju ravnoteže i dalje se sa vremenom ne menjaju. Vidi se da je u izrazu za konstantu ravnoteže potrebno koncentraciju svake supstance, koja učestvuje u ravnoteži, podići na stepen koji odgovara stehiometrijskom koeficijentu te supstance u hemijskoj jednačini koja predstavlja datu povratnu reakciju. Po konvenciji, proizvod koncentracija produkata reakcije stavlja se u brojilac razlomka koji predstavlja konstantu ravnoteže, a proizvod koncentracija reaktanata u imenilac.

Ovaj oblik izraza za konstantu ravnoteže ostaje bez obzira na mehanizam reakcije. Takođe, bez obzira na početne koncentracije, koncentracije svih supstanci prisutne u stanju ravnoteže biće takve, da njihov odnos, kao što je dato ranije () odgovara vrednosti konstante ravnoteže na datoj temperaturi. Vrednost konstante ravnoteže se menja sa temperaturom, jer predstavlja odnos konstanti brzina hemijskih reakcija koje zavise od temperature.

Treba napomenuti da u izraz za konstantu ravnoteže ulaze koncentracije samo onih supstanci koje se menjaju tokom reakcije što znači da u ovaj izraz ne ulaze na primer, supstance čvrstog agregatnog stanja.

Jedinica konstante ravnoteže je u stvari jedinica kojom se izražavaju koncentracije supstanci koje se nalaze u ravnoteži. Osnovna SI jedinica je mol/m³ ali se daleko češće koristi mol/dm³. Kod hemijskih reakcija gde su svi učesnici gasovite supstance, to jest, reakcija se vrši u gasnoj fazi, koncentracije supstanci se mogu zameniti njihovim parcijalnim pritiscima jer su oni proporcionalni koncentraciji. Tako izražena konstanta ravnoteže obeležava se K_p a jedinica kojom se izražava je jedinica pritiska (Pa odnosno kPa itd) Ako uzmemo da hemijska jednačina reakcije koja je označena sa (B) predstavlja reakciju koja se dešava u gasnoj fazi izraz za K_p bio bi sledeći:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

Kada se neki sistem nalazi u ravnoteži, i ako delujući spolja, promenimo neki od uslova koji remete ravnotežu (temperaturu, koncentraciju reaktanata ili proizvoda reakcije i pritisak) sistem će reagovati uspostavljanjem nove ravnoteže sa izmenjenim koncentracijama komponenti. Kakva će biti reakcija sistema može se predvideti pomoću L'Šateljjeovog principa: **Ako se nekom sistemu koji je u ravnoteži promeni neki od spoljašnjih uslova, sistem će da uspostavi novo ravnotežno stanje tako da se protivi izvršenoj promeni.** Tom prilikom, izuzev u slučaju promene temperature, ne menja se vrednost konstante ravnoteže.

Ako u povratnoj hemijskoj reakciji koja je predstavljena hemijskom jednačinom označenom sa (A) povećamo koncentraciju supstance A time ćemo povećati v_1 što vodi do nastajanja veće količine proizvoda reakcije, a time se povećava v_2 . Kada se brzine reakcija u oba smera izjednače dostiže se stanje ravnoteže u kojem će, u poređenju sa prethodnim stanjem ravnoteže, biti veća koncentracija proizvoda reakcije, to jest došlo je do pomeranja ravnoteže u pravcu stvaranja proizvoda reakcije ili kraće,

došlo je do pomeranja ravnoteže udesno. Tom prilikom vrednost konstante ravnoteže se ne menja.

6. RASTVORI

Disperzni sistemi (disperzija- lat. raspršivanje, rasipanje) su smeše u kojima su jedna ili više supstanci raspršene u nekoj drugoj supstanci u obliku sitnih čestica. Komponente od kojih se sastoji disperzni sistem su: **disperziono sredstvo** – supstanca u kojoj se vrši disperzija i **dispergovana faza** – supstanca koja se disperguje. Prema stepenu disperzije to jest prema veličini čestica disperzni sistemi se dele u tri grupe što je prikazano u sledećoj tabeli:

Tabela 6.1. Podela disperznih sistema prema stepenu disperzije

	Pravi rastvori	Koloidni sistemi	Grubo disperzni sistemi
Veličina čestica (nm)	< 1 (molekuli i joni)	1 - 100	> 100
Stabilnost	Stabilni	Ne talože se spontano (mogu se destabilizovati)	Nestabilni

Različita veličina čestica uslovljava i različite osobine ovih disperznih sistema naročito u pogledu stabilnosti kako je i prikazano u prethodnoj tabeli. U okviru ovog poglavlja razmotriće se osobine pravih rastvora i na kraju osobine koloidnih sistema.

6.1. PRAVI RASTVORI

Rastvori su homogene smeše supstanci koje imaju isti sastav u svakom delu svoje zapremine. Prema tome, rastvori su smeše dve ili više supstanci u jednoj fazi to jest prilikom pripremanja rastvora jedna supstanca se meša sa drugom supstancom tako da se posle mešanja može zapaziti postojanje jedne faze, jednog agregatnog stanja. S obzirom da su rastvori smeše svaka supstanca u rastvoru zadržava svoje osobine a osobine rastvora zavisice od osobina svake supstance koja sačinjava rastvor i od njihovog kvantitativnog odnosa. Cilj ovog poglavlja o rastvorima je upoznavanje sa pojmom rastvora i njihovim osobinama i razmevanje toga kako osobine rastvora zavise od njegovog sastava.

Uobičajeno je da se jedna komponenta rastvora naziva **rastvarač** a druga **rastvorna supstanca** ili **rastvorak**. Rastvaračem se smatra ona supstanca koja ima isto agregatno stanje kao i dobijeni rastvor (pri mešanju vode i šećera voda se smatra rastvaračem zato što je dobijeni rastvor tečnog agregatnog stanja kao i voda) u slučaju kada su supstance istog agregatnog stanja (na primer, mešanje dve tečnosti: voda i alkohol) rastvaračem se smatra ona supstanca koje ima više. Kada se rastvorak meša sa rastvaračem radi dobijanja rastvora, proces koji se pri tome dešava, a pri čemu dolazi do usitnjavanja i raspoređivanja jedne supstance u drugoj, naziva se **rastvaranje**. Rastvori koji sadrže relativno malo rastvorka u odnosu na rastvarač

nazivaju se **razblaženi rastvori** dok se oni koji sadrže mnogo rastvorka nazivaju **koncentrovani rastvori**.

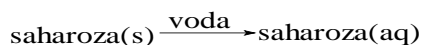
Rastvori zauzimaju veoma značajno mesto u životu i hemijskoj laboratoriji. Velika većina hemijskih reakcija odigrava se u rastvorima, a kod svake ćelije protoplazmu možemo smatrati rastvorom. Sve prirodne vode koje nas okružuju i koje koristimo su rastvori, a takođe i vazduh koji udišemo. Veliki deo vremena koji hemičar provodi u laboratoriji sastoji se od pripreme i manipulacije rastvorima.

U okviru ovog poglavlja pod rastvorima ćemo podrazumevati rastvore u užem smislu reči, to jest, takve smeše gde je rastvarač supstanca tečnog agregatnog stanja (najčešće voda) dok rastvorak može biti supstanca sva tri agregatna stanja: čvrstog, tečnog ili gasovitog. Što se tiče stepena disperzije, to jest, do kojeg nivoa je izvršeno usitnjavanje prilikom rastvaranja, ovde ćemo razmatrati samo takozvane prave rastvore gde je disperzija izvršena do veličine molekula, odnosno jona. S obzirom na veliki značaj vodenih rastvora, kako u životu tako i u poljoprivredi, u okviru ovog poglavlja uglavnom će biti reči o njima mada su ovde izneti opšti principi koji vrede i za nevodene rastvore.

6.1.1. Rastvorljivost

Gasovi se mešaju jedan sa drugim u svim odnosima gradeći gasne smeše ili gasne rastvore. Neke tečnosti, kao što su na primer etanol i voda, takođe daju rastvore bez obzira na odnos u kome su pomešani. Nasuprot tome, većina smeša drugih supstanci kao: gasova i tečnosti, tečnosti i tečnosti, čvrstih i tečnosti daju rastvore samo u ograničenom opsegu odnosa. Proizilazi da svi rastvorci nemaju istu sposobnost rastvaranja u nekom rastvaraču pri čemu izrazi **rastvoran**, **slabo rastvoran** i **nerastvoran** označavaju smanjenje sposobnosti rastvorka za rastvaranjem u određenom rastvaraču na datoj temperaturi. Očigledno je da se javlja potreba za definisanjem i kvantitativnim izražavanjem sposobnosti nekog rastvorka za rastvaranjem u datom rastvaraču. Pre definisanja pojma rastvorljivosti biće razmotren proces rastvaranja na molekularnom nivou što je neophodno za razumevanje tog pojma kao i za razumevanje uticaja rastvorka na osobine rastvora.

Prilikom mešanja čestice rastvorka (atomi, molekuli, joni) interaguju sa česticama rastvarača i bivaju inkorporirane u strukturu rastvarača. Prilikom rastvaranja saharoze u vodi kao rastvaraču, molekuli saharoze iz kristalne strukture prelaze u rastvor. Kada se saharoza potpuno rastvori njeni molekuli su ravnomerno raspoređeni u dobijenom rastvoru, i ako se uslovi držanja rastvora ne promene molekuli saharoze, ili bilo kojeg drugog rastvorka, mogu ostati neograničeno dugo u rastvoru a da se ne istalože. Rastvorena saharoza se može ponovo dobiti u čvrstom stanju isparavanjem vode iz rastvora. Proces rastvaranja saharoze se može prikazati sledećom hemijskom jednačinom:

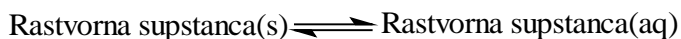


Na površini kristala saharoze koji je dodat u vodu molekuli saharoze stupaju u konkurenciju za stvaranje vodoničnih veza sa molekulima vode. Kada molekul saharoze na površini kristala uspostavi vodonične veze sa molekulima vode on raskida vodonične veze sa drugim molekulima saharoze, sa kojima je bio okružen u kristalnoj rešetki, izlazi iz kristalne rešetke i odlazi u rastvor. Ukoliko je čvrsta supstanca dodata u rastvarač (vodu) jonske prirode (sadrži jonsku vezu) tada polarni molekuli vode svojim negativno naelektrisanim krajem (delimično negativno naelektrisani atom kiseonika) okružuju katjon i izvlače ga iz kristalne rešetke. Molekuli vode takođe napadaju anjone koji se nalaze na površini kristala, bilo putem stvaranja vodoničnih veza ili pozitivnim krajem dipola vode i odvlače ih u rastvor. Drugi molekuli vode napadaju jone koji su sada na površini i odvlače ih u rastvor i proces rastvaranja napreduje do potpunog rastvaranja.

Težnja molekula odnosno jona rastvorka da se ravnomerno raspodeli po celoj zapremini rastvora, a koja se ostvaruje putem kretanja čestica rastvorka ka delovima rastvora gde im je manja koncentracija sa jedne strane i kretanjem čestica rastvarača u suprotnom pravcu, to jest ka delovima rastvora gde je veća koncentracija rastvorka, naziva se **difuzija**. Proces difuzije prestaje kada se postigne homogenost rastvora, to jest ista koncentracija rastvorka u svakom njegovom delu. Difuzija se najbrže odvija kod gasova zbog veoma slabog međudejstva između molekula gasa i velikog rastojanja između njih dok je kod tečnosti ovaj proces znatno sporiji (oko milion puta) i zbog toga treba dosta čekati od momenta stavljanja čvrste supstance u rastvarač do postizanja homogenog rastvora. Proces difuzije kod tečnih rastvora se ubrzava zagrevanjem ili mešanjem.

Kako proces rastvaranja napreduje tako sve više raste koncentracija molekula odnosno jona u rastvoru. Ti molekuli odnosno joni u svom kretanju mogu ponovo doći do površine kristala rastvorka i ponovo se ugraditi u kristalnu rešetku i time započinje suprotan proces od rastvaranja **kristalizacija**. U početku je brzina procesa rastvaranja znatno veća od brzine kristalizacije ali kako raste koncentracija rastvorka u rastvoru tako se i povećava brzina kristalizacije da bi se jednog momenta brzine ta dva suprotna procesa izjednačile i tada je postignuta dinamička ravnoteža. U stanju dinamičke ravnoteže, koliko se molekula ili jona rastvori u jedinici vremena toliko isto se molekula ili jona ugradi u kristalnu rešetku a posledica toga je da broj molekula odnosno jona u rastvoru ostaje konstantan, to jest koncentracija rastvora se dalje ne menja.

Ovako dobijeni rastvor se naziva **zasićeni rastvor** i predstavlja rastvor u kome se rastvoreni i nerastvoreni rastvorak nalaze u dinamičkoj ravnoteži. Ovo se može predstaviti sledećom hemijskom jednačinom:



Zasićeni rastvor predstavlja gornju granicu mogućnosti rastvorka da se rastvori u datoj količini rastvarača i prema tome predstavlja prirodnu meru rastvorljivosti datog rastvorka. **Rastvorljivost** supstance je koncentracija njenog

zasićenog rastvora u datom rastvaraču. Odnosno, rastvorljivost predstavlja količinu rastvorka koja se rastvara u datoj količini rastvarača na određenoj temperaturi. Sadržaj rastvorka u zasićenom rastvoru se može izraziti na bilo koji način predstavljanja kvantitativnog sastava rastvora ali se uobičajeno izražava kao količinska koncentracija ili kao masa rastvorka koja se rastvara u 100 g rastvarača.

Važno je napomenuti da je rastvor zasićen samo ako je u kontaktu sa čvrstom supstancom jer se mora uspostaviti ravnoteža između rastvorenog i nerastvorenog rastvorka. Rastvori koji imaju manji sadržaj rastvorka od zasićenog rastvora nazivaju se **nezasićeni rastvori**. U pojedinim slučajevima i na određeni način, može se postići veći sadržaj rastvorka u rastvoru od zasićenog rastvora i takvi rastvori se nazivaju **prezasićeni rastvori**. Prezasićeni rastvori se dobijaju sporim hlađenjem rastvora koji su zasićeni na višoj temperaturi. Nakon hlađenja, ako ne dođe do kristalizacije, rastor sadrži više rastvorka nego zasićeni rastvor na datoj temperaturi. Nije došlo do kristalizacije zbog odsustva kristalizacionih centara na kojima počine kristalizacija tako ubacivanjem samo nekoliko kristala date supstance, ili snažnim mešanjem rastvora dolazi do nagle kristalizacije i sav višak rastvorka, do zasićenog rastvora na toj temperaturi, će se istaložiti u vidu kristala.

Rastvorljivost supstanci zavisi od: (1) prirode rastvorka i rastvarača, (2) temperature i (3) pritiska (samo kod rastvorljivosti gasova).

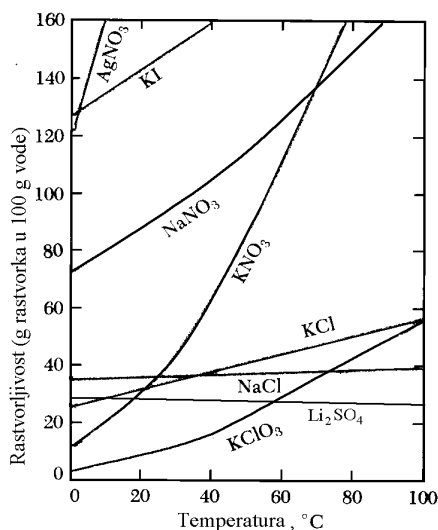
Za predviđanje rastvorljivosti jedne supstance u drugoj postoji pravilo koje glasi "slično se rastvara u sličnom" a zasnovano je na molekularnim strukturama rastvarača i rastvorka i donekle održava uticaj prirode rastvorka i rastvarača na rastvorljivost. Rastvarači koji imaju polarne molekule, kao što je voda, dobro rastvaraju supstance koje imaju polarne molekule ili jonske supstance. Rastvarači koji imaju nepolarne molekule rastvaraju supstance slične prirode. Tako ugljentetrahlorid rastvara ugljovodonike, jod i ostale nepolarne supstance koje su inače nerastvorne u vodi.

Uticaj ostalih faktora koji utiču na rastvorljivost (temperatura i pritisak kod gasova) razmotriće se kod pojedinih tipova rastvora. Naime, rastvori se mogu klasifikovati na osnovu agregatnog stanja rastvorka i rastvarača. Najrasprostranjeniji su rastvori čvrsto u tečnom, zatim tečno u tečnom i gasovito u tečnom. Gasovi i čvrste supstance takođe mogu biti rastvarači. Poznate su mnoge gasne smeše (npr. vazduh) i svi gasovi koji hemijski ne reaguju mogu se mešati među sobom u svim odnosima, pri čemu je određivanje rastvarača i rastvorka od malog značaja. Kao primere rastvora čvrsto u čvrstom možemo navesti legure. U okviru ovog poglavlja razmotriće se uticaj temperature (i pritiska kod gasova) na rastvorljivost kod rastvora čvrsto u tečnom, zatim tečno u tečnom i gasovito u tečnom.

6.1.1.1. Rastvorljivost čvrstih supstanci u tečnostima

Rastvorljivost čvrstih supstanci u tečnostima zavisi od prirode rastvorka i rastvarača i temperature. Može se reći, da kod velike većine čvrstih supstanci prilikom rastvaranja u tečnostima sa povećanjem temperature dolazi i do povećanja

rastvorljivosti. Ovo znači da se u istoj masi vode, na primer, može rastvori veća masa rastvorka na višoj temperaturi u odnosu na početnu. Slika 1. prikazuje zavisnost rastvorljivosti nekih supstanci od temperature. Kako se sa datog grafikona može uočiti stepen povećanja rastvorljivosti čvrstih supstanci u tečnostima se veoma razlikuje od supstance do supstance. Tako, natrijum-hlorid ima praktično istu rastvorljivost pri povećanju temperature (njegova rastvorljivost se povećava samo 10% pri povećanju temperature za 100 °C, od 0 do 100 °C. S druge strane, rastvorljivost srebro-nitrata se povećava preko 700% u okviru istog temperaturnog opsega. Postoji i mali broj supstanci kod kojih se sa povećanjem temperature smanjuje rastvorljivost, jedan takav primer je litijum-sulfat gde se sa povećanjem temperature od 0 do 100 °C rastvorljivost smanjuje za 10%.



Slika 6.1. Promene rastvorljivosti pojedinih čvrstih supstanci sa temperaturom

Ove promene rastvorljivosti čvrstih supstanci sa temperaturom, kao i različita rastvorljivost različitih supstanci na istoj temperaturi koriste se kod prečišćavanja supstanci kristalizacijom kao i kod razdvajanja supstanci frakcionom kristalizacijom.

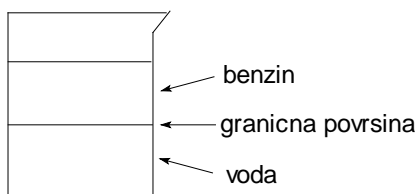
6.1.1.2. Rastvorljivost tečnosti u tečnosti

Prilikom mešanja dve tečnosti moguća su tri slučaja: (1) dve tečnosti **se mešaju** bez ograničenja u svim odnosima (2) dve tečnosti se **ne mešaju** i (3) dve tečnosti se **ograničeno mešaju**.

U prvom slučaju, na primer prilikom mešanja etanola i vode, dve tečnosti formiraju jednu fazu to jest ne postoji granična površina između njih. Ovakvo mešanje dveju tečnosti dešava se u svim odnosima.

Kada se dve tečnosti ne mešaju, između dva sloja tečnosti se javlja granična površina. Svaki sloj tečnosti predstavlja fazu za sebe, a u celini imamo heterogeni sistem. Ovakvo ponašanje se javlja kod tečnosti koje se jako razlikuju po fizičko-

hemijskim svojstvima, na primer benzin i voda, gde je jedna tečnost izrazito polarna supstanca (voda) a druga nepolarna (benzin).



Slika 6.2. Dve tečnosti koje se ne mešaju

U gornjem sloju skoro da i nema molekula vode, u njemu se nalazi praktično čist benzin dok se u donjem sloju nalazi praktično čista voda. Sa promenom temperature situacija se ne menja, pri bilo kojoj temperaturi uvek je isti odnos rastvorljivosti.

Između ova dva krajnja slučaja, koja su ilustrovana sa dva prethodna primera, nalaze se slučajevi mešanja dve tečnosti koji se nazivaju ograničeno mešanje. Prilikom mešanja dve tečnosti koje spadaju u grupu sa ograničenim mešanjem takođe se formiraju dva sloja. U tom pogledu, bar vizuelno, ovaj slučaj liči na prethodni slučaj, tečnosti koje se ne mešaju. Međutim, bitna razlika je u tome što slojevi tečnosti nisu praktično čiste tečnosti kao u prethodnom slučaju nego rastvori jedne tečnosti u drugoj. Ovaj slučaj će biti razmotren na primeru anilina i vode. Prilikom mešanja anilina i vode formiraju se dva sloja, gornji sloj predstavlja vodu (to jest, rastvor anilina u vodi) a donji sloj anilin (to jest, rastvor vode u anilinu). Sa porastom temperature povećava se sadržaj anilina u gornjem sloju i sadržaj vode u donjem sloju na određenoj kritičnoj temperaturi (u ovom slučaju 167 °C) dolazi do stvaranja homogenog sistema i iznad kritične temperature te dve tečnosti se mešaju u svim odnosima. Promena međusobne rastvorljivosti dve tečnosti koje se ograničeno mešaju, na primeru anilina i vode prikazano je na sledećoj tabeli:

Tabela 6.2. Zavisnost međusobne rastvorljivosti anilina i vode od temperature

temperatura, °C	Maseni udeo anilina u sloju (%)	
	Gornji sloj (voda)	Donji sloj (anilin)
20	3,1	95,0
40	3,3	94,7
80	5,5	93,5
120	9,1	88,1
160	24,9	71,2
167	Potpuno rastvaranje (homogeni sistem)	

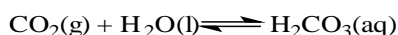
Iz tabele se jasno vidi da sa porastom temperature dolazi do porasta rastvorljivosti anilina u vodi a takođe i vode u anilinu da bi na temperaturi od 167 °C prešli u homo-

geni sistem. Temperatura na kojoj ograničeno mešanje dveju tečnosti postaje neograničeno mešanje u svim odnosima je karakteristična za svaki par tečnosti.

6.1.1.3. Rastvorljivost gasova u tečnostima

Rastvorljivost gasova u tečnostima zavisi od: prirode tečnosti i gasa, temperature i pritiska.

Ovde će u prvom redu biti razmotrena rastvorljivost gasova u vodi i u tom pogledu razlikujemo dve grupe gasova: gasovi koji se slabo rastvaraju u vodi i gasovi koji se dobro rastvaraju u vodi. U grupu gasova koji se slabo rastvaraju u vodi spadaju gasovi kao što su: inertni gasovi, kiseonik, vodonik, azot, ugljenik(II)-oksid itd. to jest gasovi koji hemijski ne reaguju sa vodom. Gasovi kao što su ugljenik(IV)-oksid, amonijak, hlorovodonik, sumpor(IV)-oksid itd. spadaju u grupu gasova koji se dobro rastvaraju u vodi jer hemijski reaguju sa njom, na primer:



Rastvorljivost gasova u vodi se smanjuje povećanjem temperature. Poznato je da se u čaši hladne vode stvaraju mehurići vazduha kada se zagreje do sobne temperature. Ova osobina gasova se koristi za udaljavanje rastvorenih gasova u vodi, voda se jednostavno prokuva pri čemu se odstrane svi rastvoreni gasovi u njoj. Rastvorljivost nekih gasova u vodi kao i zavisnost rastvorljivosti od temperature data je u tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Rastvorljivost nekih gasova u vodi u zavisnosti od temperature (rastvorljivost gasa je data kao zapremina gasa, svedena na normalne uslove, koja se rasvara u jedinici zapremine vode pri pritisku od 1 bara)

gas	Temperatura (°C)						
	0	10	20	40	70	90	100
N ₂	0,02354	0,01861	0,01545	0,01184	0,00977	0,0095	0,0090
O ₂	0,04889	0,03802	0,03102	0,02306	0,01833	0,0172	0,0170
H ₂	0,02148	0,01955	0,01819	0,01644	0,01600	0,0160	0,0160
CO ₂	1,713	1,190	0,878	0,530	-	-	-
HCl	507	474	442	402	-	-	-
NH ₃	1176	897	702	-	-	-	-

Iz tabele se jasno mogu uočiti gasovi koji se dobro i slabo rastvaraju u vodi, kao to da se sa porastom temperature smanjuje rastvorljivost gasova u vodi.

Uticaj pritiska na rastvorljivost gasova u tečnostima formulisao je engleski hemičar Henri koji je poznat kao Henrijev zakon. Henrijev zakon glasi: Rastvorljivost gasova u tečnostima, pri konstantnoj temperaturi, upravo je proporcionalna pritisku gasa iznad tečnosti. Ukoliko se iznad tečnosti nalazi smeša gasova, svaki od njih se rastvara u u tečnosti proporcionalno svom parcijalnom pritisku.

Matematički izraz za Henrijev zakon se može napisati na sledeći način:

$$R = k_H \times P$$

gde je R - rastvorljivost gasa u vodi, P - parcijalni pritisak gasa iznad tečnosti i k_H - Henrijeva konstanta koja je karakteristična za gas i rastvarač a s obzirom da se menja sa temperaturom daje se za svaku temperaturu posebno.

6.1.2. Kvantitativni sastav rastvora

Sposobnost pojedinih supstanci da se rastvaraju je različita, zavisi od različitih faktora, tako da možemo dobijati razblaženije, odnosno koncentrovanije rastvore. Na primer, ako uzmemo tri čaše sa istom zapreminom vode i u prvu čašu stavimo 1 kašiku soli, u drugu 2 kašike, a u treću 3 kašike soli, kada se proces rastvaranja završi i ako sada poredimo ova tri rastvora, na prvi pogled ne vidimo nikakvu razliku: sva tri su bistre homogene tečnosti. Mada znamo da ova tri rastvora sadrže različite količine soli, to se ne vidi. Ako probamo ukuse ovih rastvora konstatovaćemo da su neki slaniji a drugi manje slani, a što se tiče sadržaja soli, moći ćemo kazati da su neki rastvori koncentrovaniji, a drugi razblaženiji.

Na osnovu ovog primera sledi, da rastvori kao smeše nemaju definisan odnos između komponenti, kao što je to slučaj sa hemijskim jedinjenjima, nego taj odnos može varirati u veoma širokim granicama. Očigledno da postoji potreba da se na neki način kvantitativno definiše i izrazi sastav rastvora.

Sastav rastvora se može izraziti na nekoliko dogovorenih načina i to, kao: odnos rastvarača i rastvorka, udeo rastvorka u rastvoru, koncentracija i molalitet.

Međutim, neki od ovih načina se mnogo više upotrebljavaju u praksi od ostalih, tako da će u okviru ovog poglavlja biti reči samo o onim načinima izražavanja sastava rastvora koji se često koriste a to su: maseni udeo, zapreminski udeo, količinski udeo, masena koncentracija, količinska koncentracija i molalitet.

6.1.2.1. Maseni udeo

Maseni udeo predstavlja udeo mase rastvorka u ukupnoj masi rastvora, i može se definisati kao odnos mase rastvorka, $m(B)$, i ukupne mase rastvora, odnosno zbira masa svih komponenti koji sačinjavaju rastvor, $\sum_i m_i$.

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{\sum_i m_i}$$

Maseni udeo je brojevana veličina i prema tome jedinica je 1. Često se izražava u procentima (%) Tada je jedinica 0,01 jer $\% = 1/100 = 0,01$. Za izražavanje masenog udela u procentima opšti izraz (7.1) za maseni udeo treba pomnožiti sa 100 pri čemu se dobija:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{\sum_i m_i} \cdot 100 \%$$

Treba napomenuti da je pravilno kazati **maseni udeo supstance u rastvoru iznosi...** Na primer, ako je maseni udeo šećera u nekom rastvoru 0,05 ili 5 % onda ćemo reći:

maseni udeo šećera u rastvoru je 5 %. Nije ispravno reći maseni procenat je 5% ili rastvor je 5-to procentni ali je i dalje u upotrebi.

U praksi se najčešće susrećemo sa rastvorima koji se sastoje samo od dve komponente, rastvorka i rastvarača. U tom slučaju prethodni izraz može se dati i u obliku:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(B) + m(A)} \cdot 100 = \frac{m(B)}{m(\text{rastvora})} \cdot 100\%$$

gde su: $m(B)$ - masa rastvorka
 $m(A)$ - masa rastvarača

Ovaj način izražavanja sastava rastvora je popularan zbog relativno lakog pripremanja rastvora sa određenim masenim udelom (potrebni su samo sudovi i vaga). Osim toga, rastvori imaju isti sastav, bez obzira na temperaturu pripremanja, jer se masa ne menja sa temperaturom kao zapremina. Neke hemikalije se transportuju i prodaju u obliku rastvora, najčešće u vodi, kao sumporna kiselina, amonijak, fosforna kiselina i sastav tih komercijalnih rastvora obavezno se izražava kao maseni udeo.

6.1.2.2. Zapreminski udeo

Ovaj način izražavanja sastava rastvora koristi se kod rastvora gde su obe komponente, koje sačinjavaju rastvor, istog agregatnog stanja i to, uglavnom, tečnog ili gasovitog. Najznačajniji su rastvori tečnosti u tečnosti, gde se najviše primenjuje ovaj način izražavanja sastava rastvora. U praksi se najviše susrećemo sa zapreminskim udelom kod sastava alkoholnih pića, gde se mora navesti zapreminski udeo alkohola u piću.

Zapreminski udeo predstavlja udeo zapremine rastvorka u ukupnoj zapremini rastvora.

$$\varphi(B) = \frac{V(B)}{\sum_i V_i}$$

Jedinica je 1, a često se izražava u procentima (%) tada je jedinica 0,01 jer % = 1/100 = 0,01. Za izražavanje zapreminskog udela u procentima prethodni izraz za zapreminski udeo treba pomnožiti sa 100 pri čemu se dobija:

$$\varphi(B) = \frac{V(B)}{\sum_i V_i} \cdot 100\%$$

U praksi se najčešće susreću rastvori koji se sastoje samo od dve komponente, rastvorka i rastvarača. U tom slučaju prethodni izraz se može dati i u obliku:

$$\varphi(B) = \frac{V(B)}{V(B) + V(A)} \cdot 100\% = \frac{V(B)}{V(\text{rastvora})} \cdot 100\%$$

gde su: $V(B)$ - zapremina rastvorka
 $V(A)$ - zapremina rastvarača

6.1.2.3. Količinski udeo

Količinski udeo predstavlja udeo količine (broja molova) rastvorka u ukupnoj količini (ukupan broj molova) svih supstanci koje sačinjavaju rastvor. Za ovaj način izražavanja sastava rastvora sreću se još i nazivi molski udeo ili molska frakcija. Pošto je količina supstance proporcionalna broju čestica, proizilazi da količinski udeo u suštini predstavlja udeo čestica rastvorka u ukupnom broju čestica u rastvoru. Inače, ovaj način izražavanja sastava rastvora retko se koristi, ali je u nekim slučajevima nezamenjiv, kao na primer kod koligativnih osobina rastvora i kod gasnih smeša (gasni rastvori) upravo zato što postoji proporcionalnost sa brojem čestica. Jedinica za količinski udeo je mol/mol odnosno 1.

$$\chi(B) = \frac{n(B)}{\sum_i n_i}$$

Prilikom izražavanja u procentima (%) jedinica je 0,01 (% = 1/100 = 0,01) Za izražavanje količinskog udela u procentima prethodni izraz treba pomnožiti sa 100 pri čemu se dobija:

$$\chi(B) = \frac{n(B)}{\sum_i n_i} \cdot 100\%$$

U praksi se najčešće susrećemo sa rastvorima koji se sastoje samo od dve komponente, rastvorka i rastvarača. U tom slučaju prethodni izraz može se dati i u obliku:

$$\chi(B) = \frac{n(B)}{n(B) + n(A)} \cdot 100\%$$

gde su: $n(B)$ - količina rastvorka
 $n(A)$ - količina rastvarača

6.1.2.4. Koncentracija rastvora

Koncentracija je grupni naziv za načine izražavanja sastava rastvora koji predstavljaju odnos mase, zapremine, količine ili broja čestica rastvorka i zapremine rastvora. Može se kazati da je koncentracija rastvora veličina koja pokazuje koja se masa, odnosno zapremina, količina (broj molova) ili broj čestica rastvorka nalazi u određenoj zapremini rastvora.

Obzirom da se koncentracija rastvora može se izraziti na četiri načina, od kojih su u najširoj upotrebi masena koncentracija i količinska koncentracija, zato će oni biti obrađeni u okviru ovog poglavlja.

Masena koncentracija predstavlja odnos mase rastvorka i zapremine rastvora (u kome se nalazi rastvorena ta masa rastvorka). SI jedinica za ovu fizičku veličinu je kg/m^3 ali se u hemiji uglavnom koriste decimalne jedinice kao: g/dm^3 , g/cm^3 , mg/cm^3 itd. dm^3

$$\gamma(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{V}$$

Ovaj način izražavanja sastava rastvora se često koristi zbog svoje jednostavnosti.

Količinska koncentracija rastvora predstavlja fizičku veličinu koja je definisana kao odnos količine rastvorka i zapremine rastvora. Simbol za označavanje ove veličine može biti dvojak, u opštem slučaju: $c(\text{B})$ ili $[\text{B}]$ ili u konkretnom, na primer, $c(\text{KCl})$ ili $[\text{KCl}]$.

$$c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V}$$

SI jedinica je mol/m^3 međutim, u praksi, uglavnom se koriste decimalne jedinice, mol/dm^3 (mol/l) ili mmol/dm^3 . Ovaj način izražavanja koncentracije rastvora u stvari predstavlja broj molova rastvorka u 1 dm^3 rastvora i najčešće se koristi od svih vidova kvantitativnog izražavanja sastava rastvora. Ovome svakako doprinosi primena ovog načina izražavanja koncentracije u analitičkoj hemiji, posebno u volumetriji, a takođe i u fizičkoj hemiji, na primer u hemijskoj kinetici itd. Zbog toga se i predlaže da naziv za ovu fizičku veličinu bude samo koncentracija. Prema tome, kada se naiđe na naziv koncentracija, bez ikakvih dopunskih naziva, podrazumevamo da se radi o količinskoj koncentraciji.

6.1.3. Koligativne osobine rastvora

Pod koligativnim osobinama rastvora podrazumevaju se one osobine razblaženih rastvora koje zavise samo od broja čestica u rastvoru. Za razliku od nekih drugih osobina rastvora ove osobine ne zavise od vrste čestica, već samo od njihovog broja, to jest pri istom broju čestica u rastvoru, bez obzira na njihovu vrstu, parametri koji odražavaju koligativne osobine će imati istu vrednost.

U koligativne osobine razblaženih rastvora ubrajaju se: sniženje napona pare rastvarača iznad rastvora, sniženje tačke mržnjenja rastvora, povećanje tačke ključanja rastvora i osmotski pritisak. U okviru ovog poglavlja razmotriće se sve ove osobine razblaženih rastvora neelektrolita dok će se o koligativnim osobinama rastvora elektrolita govoriti u poglavlju o elektrolitičkoj disocijaciji.

6.1.3.1. Koligativne osobine rastvora neelektrolita

6.1.3.2. Sniženje napona pare rastvarača iznad rastvora

Jedna od osnovnih karakteristika svake tečnosti je da na određenoj temperaturi ima njoj svojstven napon pare, što je posledica isparavanja tečnosti na svim temperaturama. Naime, pri bilo kojoj temperaturi tečnosti jedan broj molekula date tečnosti ima dovoljnu energiju da se odvoji od ostalih molekula i njihovih privlačnih sila i pređe u gasovito stanje, taj proces se naziva **isparavanje**. Sa druge strane, kako raste broj molekula tečnosti u prostoru iznad tečnosti jedan njihov broj gubi energiju i ponovo se vraća u tečno agregatno stanje, ovaj proces se naziva **kondenzacija**. Posle izvesnog vremena se uspostavlja ravnoteža između procesa isparavanja i kondenzacije (izjednačavaju se brzine ova dva procesa) što ima za posledicu uvek isti broj molekula tečnosti u prostoru iznad tečnosti. **Napon pare** je parcijalni pritisak molekula tečnosti iznad njene površine pri uspostavljenoj dinamičkoj ravnoteži između isparavanja i kondenzacije. Kako sa porastom temperature raste udeo molekula koji imaju dovoljnu energiju da pređu u stanje pare, to napon pare tečnosti raste sa porastom temperature.

Pri rastvaranju neke **neisparljive** supstance (neisparljiva je ona supstanca čiji molekuli ili joni ne prelaze u gasnu fazu, prema tome, ista nema napon pare za razliku od rastvarača) u nekoj tečnosti dobijeni rastvor pokazuje niži napon pare u odnosu na čist rastvarač na istoj temperaturi. U dobijenom rastvoru nalazi se manje molekula rastvarača u poređenju sa čistim rastva-račem a u skladu sa time i proporcionalno manje molekula rastvarača koji imaju dovo-ljno energije da na istoj temperaturi pređu u gasnu fazu. Napon pare biće niži. Promene napona pare sa promenom temperature za čisti rastvarač i rastvor su prikazane na slici 3. Ovo se matematički prikazuje Raoulovim zakonom:

$$P(r) = P_0 \cdot \chi(r\check{c})$$

gde je $P(r)$ - napon pare rastvarača iznad rastvora
 P_0 - napon pare čistog rastvarača
 $\chi(r\check{c})$ - količinski udeo rastvarača u rastvoru

Na osnovu ove relacije sledi da rastvori imaju uvek niži napon pare u odnosu na čist rastvarač, jer je kod rastvora $\chi(r\check{c})$ uvek manje od 1. Ako su poznati P_0 i $\chi(r\check{c})$ može se izračunati napon pare rastvora.

Međutim, u praksi nas najviše interesuje koliko je sniženje napona pare rastva-rača u odnosu na rastvor neke neisparljive supstance u tom rastvaraču. Sniženje napona pare rastvora možemo definisati kao razliku između napona pare čistog rastvarača i napona pare rastvarača iznad rastvora:

$$\Delta P = P_0 - P(r)$$

Ako se u ovom izrazu zameni napon pare rastvarača iznad rastvora na osnovu prethodnog izraza dobija se:

$$\Delta P = P_0 - P_0 \cdot \chi(r\check{c})$$

Sređivanjem ovog izraza dobija se:

$$\Delta P = P_o \cdot [1 - \chi(r\check{c})]$$

S obzirom da je $1 - \chi(r\check{c})$ ustvari količinski udeo rastvorka (jer je $\chi(r\check{c}) + \chi(B) = 1$) dobija se konačan izraz za sniženje napona pare rastvarača iznad rastvora:

$$\Delta P = P_o \cdot \chi(B)$$

Na osnovu ovog izraza sledi da je sniženje napona pare rastvarača iznad rastvora u odnosu na čist rastvarač proporcionalno količinskom udelu rastvorka.

Za izračunavanje sniženja napona pare rastvarača iznad rastvora mora biti poznat napon pare čistog rastvarača na datoj temperaturi i količinski udeo rastvorene supstance (ili podaci na osnovu kojih se može izračunati).

Izračunavanje sniženja napona pare rastvarača iznad rastvora može se pojedno-staviti ako se zanemari vrednost $n(B)$ ukoliko je ona znatno manja od $n(r\check{c})$ što je slučaj kod većine razblaženih rastvora. Tako se dobija pojednostavljeni izraz za izračunavanje koji većinom zadovoljava u praksi:

$$\Delta P = P_o \cdot \frac{n(B)}{n(r\check{c})}$$

6.1.3.3. Sniženje tačke mržnjenja rastvora

Ova koligativna osobina razblaženih rastvora, kao i povišenje tačke ključanja, posledica je sniženja napona pare rastvarača iznad rastvora. Težnja molekula rastvarača da formiraju čvrstu fazu iz tečne faze (mržnjenje) smanjuje se proporcionalno dodavanjem rastvorka. Pošto mržnjenje rastvora podrazumeva uspostavljanje ravnoteže između čvrstog rastvarača i tečnog rastvora (izjednačavanje napona pare rastvora sa naponom pare leda), rastvor će se morati hladiti na nižu temperaturu nego čist rastvarač, pre početka kristalizacije. Prema tome, tačka mržnjenja (tačka topljenja) rastvora niža je u poređenju sa tačkom mržnjenja čistog rastvarača. Promene napona pare čistog rastvarača i rastvora sa temperaturom i postizanje temperatura mržnjenja i ključanja prikazano je na Slici 3.

Sniženje tačke mržnjenja proporcionalno je broju čestica rastvorene supstance.

Sniženje tačke mržnjenja je razlika između tačke mržnjenja čistog rastvarača i tačke mržnjenja rastvora.

$$\Delta t_m = t_{m0} - t_m(r)$$

gde je:

Δt_m - sniženje tačke mržnjenja rastvora

t_{m0} - tačka mržnjenja čistog rastvarača

$t_m(r)$ - tačka mržnjenja rastvora

Sniženje tačke mržnjenja rastvora proporcionalno je molalitetu rastvora, koji se iz čisto praktičnih razloga uzima kao merilo broja čestica rastvorka.

$$\Delta t_m = K_m(r\check{c}) \cdot b(B)$$

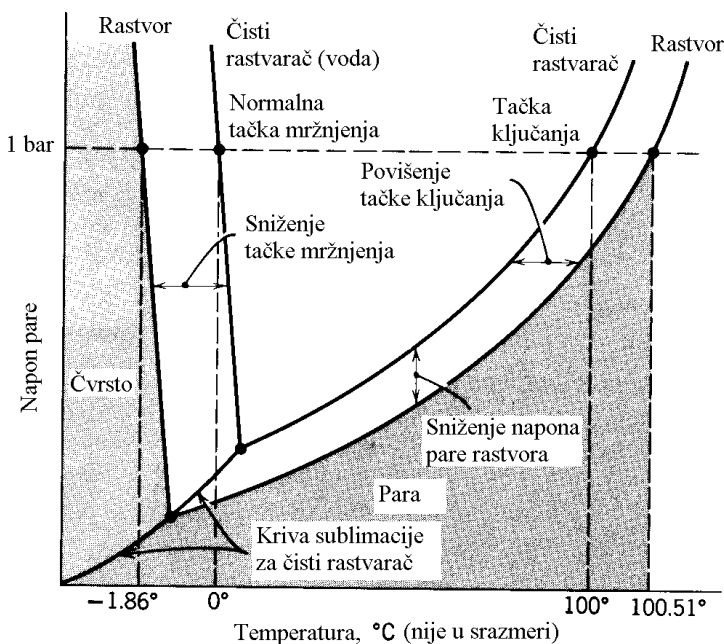
gde je:

$K_m(r\check{c})$ - konstanta proporcionalnosti, krioskopska konstanta rastvarača,

$b(B)$ – molalitet.

Krioskopska konstanta, $K_m(r\check{c})$ predstavlja u stvari sniženje tačke mržnjenja rastvora kad je njegov molalitet jednak 1 mol/kg. Ova veličina je karakteristična za upotrebljeni rastvarač i razlikuje se od rastvarača do rastvarača. Dimenzije ove

konstante su $\frac{\text{kg} \cdot \text{step}}{\text{mol}}$.



Slika 6.3. Promene napona pare vode i rastvora nekog neelektrolita ($b = 1 \text{ mol/kg}$) sa temperaturom

6.1.3.4. Povišenje tačke ključanja rastvora

Ova koligativna osobina razblaženih rastvora takođe je posledica sniženja napona pare rastvarača iznad rastvora. Već je rečeno da se napon pare, koji možemo uzeti kao merilo težnje molekula za napuštanjem tečnosti, proporcionalno smanjuje sa porastom količine rastvorka. Tačka ključanja tečnosti predstavlja onu temperaturu pri kojoj se napon pare izjednači sa spoljašnjim pritiskom (obično 101325 Pa; približno 1 bar).

Kako je napon pare rastvarača iznad rastvora niži od napona pare čistog rastvarača na svim temperaturama, proizilazi da će se vrednost normalnog atmosferskog pritiska (kada počinje ključanje) postići na višoj temperaturi kod rastvora nego kod čistog rastvarača. Iz ovoga proizilazi da je tačka ključanja rastvora povećana u odnosu na čisti rastvarač.

Povišenje tačke ključanja definiše se kao razlika između tačke ključanja rastvora i tačke ključanja čistog rastvarača:

$$\Delta t_k = t_k(r) - t_{k0}$$

gde je:

Δt_k - povišenje tačke ključanja rastvora

$t_k(r)$ - tačka ključanja rastvora

t_{k0} - tačka ključanja čistog rastvarača

Slično kao i sniženje tačke mržnjenja rastvora i povišenje tačke ključanja rastvo-ra je proporcionalno molalnosti rastvora:

$$\Delta t_k = K_k(r\check{c}) \cdot b(B)$$

gde je: $K_k(r\check{c})$ - konstanta proporcionalnosti, ebulioskopska konstanta,

$b(B)$ – molalitet.

Ebulioskopska konstanta predstavlja u stvari povišenje tačke ključanja rastvora gde je $b(B) = 1$ mol/kg i karakteristična je vrednost za svaki rastvarač.

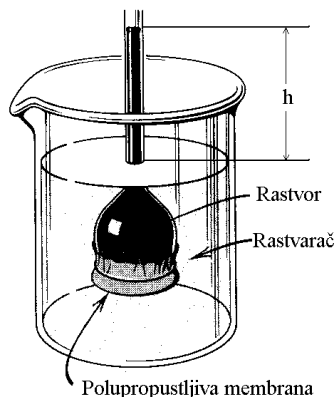
6.1.3.5. Osmotski pritisak

Kada se rastvor i rastvarač, ili pak dva rastvora različite koncentracije razdvoje polupropustljivom membranom, dolazi do pojave **osmoze**. Osmoza je proces pri kome molekuli rastvarača prelaze iz razblaženijeg rastvora (ili čistog rastvarača) u rastvor više koncentracije kroz polupropustljivu membranu.

Polupropustljiva membrana pri procesu osmoze propušta samo molekule rastvarača (vode) dok molekuli rastvorka ne mogu prolaziti kroz nju. Kao polupropustljive membrane mogu se koristiti celofan, celuloza nitrat, životinjski mehur a u poslednje vreme i keramičke membrane. Mehanizmi procesa osmoze koji se dešavaju na membrani nisu jednostavni. Polupropustljiva membrana može se smatrati kao sito, ili kao serija kapilara ili kao selektivni rastvarač za jednu od komponenta rastvora. Nezavisno od ovoga proces osmoze se posmatra kao čisto fizički proces.

Krajnji cilj procesa osmoze je isti kao i kod procesa difuzije, uspostavljanje homogenog rastvora. Međutim, kod procesa difuzije slobodno su se kretale molekule kako rastvarača tako i rastvorka dok kod procesa osmoze polupropustljiva membrana omogućuje kretanje samo molekulama rastvarača. Treba istaći da molekuli rastvarača prolaze kroz polupropustljivu membranu i iz koncentrovanijeg u razblaženiji rastvor, samo znatno manjom brzinom, pa je krajnji efekat pojave osmoze da molekuli

rastvarača prolaze kroz polupropustljivu membranu isključivo iz razblaženog u koncentrovani rastvor. Usled toga zapremina rastvora se povećava a njegova koncentracija smanjuje, a zbog povećanja nivoa rastvora dolazi do porasta hidrostatičkog pritiska koji zaustavlja proces osmoze. Ovi procesi se šematski mogu prikazati na sledećoj slici:



Slika 6.4. Šematski prikaz osmoze

Pritisak koji je potrebno primeniti na rastvor da se zaustavi proces osmoze, naziva se **osmotski pritisak** i zavisi od koncentracije rastvora i njegove temperature. Što je veća koncentracija rastvora na Slici 4. to će biti i veća i visina stuba, h , koja je potrebna za zaustavljanje osmoze i rastvor ima veći osmotski pritisak.

Relaciju za izračunavanje osmotskog pritiska dao je Van't Hoff i ona važi samo za razblažene rastvore tzv. idealne rastvore, kod kojih se može zanemariti međusobna interakcija molekula rastvorka. Praveći analogiju sa idealnim gasovima Van't Hoff je utvrdio da je osmotski pritisak razblaženog rastvora jednak pritisku koji bi rastvorena supstanca imala da je u gasnom stanju na temperaturi rastvora i da zauzima zapreminu jednaku zapremini rastvora. U skladu sa ovim, polazeći od jednačine gasnog stanja dobija se:

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

gde je:

Π - osmotski pritisak rastvora

V - zapremina rastvora

n - količina rastvorka u zapremini rastvora V

R - gasna konstanta

T - temperatura rastvora

Transformacijom ovog izraza (delenjem sa V) dobija se:

$$\Pi = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

Kako je $\frac{n}{V} = c$ dobija se:

$$\Pi = c \cdot R \cdot T$$

Kao što se vidi, u ovom izrazu za razliku od izraza za sniženje tačke mržnjenja i povišenje tačke ključanja, gde figuriše molalitet, kod izračunavanja osmotskog pritiska koristi se količinska koncentracija, c . Međutim, kod veoma niskih koncentracija rastvora može se bez neke veće greške koncentracija zameniti molalnošću.

Pojava osmoze je posebno značajna za žive organizme jer biološke membrane se ponašaju kao polupropustljive membrane koje dozvoljavaju prolazak vode, malih molekula i hidratisanih jona. S druge strane biološke membrane sprečavaju prolazak proteina i enzima, koji su sintetizovani unutar ćelije, u spoljašnju sredinu. Razlika u koncentraciji rastvorenih materija u unutrašnjosti biljne ćelije i spoljašnjoj sredini uslovljava osmozu, tako da voda sa rastvorenim malim molekulama hranjivih supstanci prelazi u koncentrovaniji rastvor u unutrašnjosti ćelije. Ulazak vode u biljnu ćeliju, zbog osmoze, održava turgorov pritisak ćelija odnosno cele biljke a kada se prekine sa dotokom vode (suša) turgorov pritisak opada i biljka vene.

Kada dva rastvora poredimo u pogledu vrednosti osmotskog pritiska oni mogu biti izotonični, hipotonični i hipertonični jedan u odnosu na drugi. Dva rastvora su izotonična kada imaju iste vrednosti osmotskog pritiska, kada se dva takva rastvora razdvoje polupropustljivom membranom dolazi do uspostavljanja dinamičke ravnoteže u prelasku molekula vode kroz polupropustljivu membranu, i rastvori ne menjaju svoje zapremine. Kada neki rastvor dođe u kontakt preko polupropustljive membrane sa hipertoničnim rastvorom, to jest sa rastvorom koji ima veći osmotski pritisak od njega, molekuli vode će prelaziti u hipertonični rastvor i dati rastvor će smanjivati svoju zapreminu. U kontaktu nekog rastvora preko polupropustljive membrane sa hipotoničnim rastvorom, koji ima manji osmotski pritisak od datog rastvora, molekule vode će se kretati ka datom rastvoru i njegova zapremina će se povećavati. Biljne ili životinjske ćelije se normalno ponašaju u izotoničnom rastvoru, stavljene u hipotonični rastvor (na primer u destilovanu vodu) one će bubriti sve dok ne dođe do pucanja njihove membrane. U hipertoničnom rastvoru ćelije će se smežurati usled izlaska vode iz njih u spoljašnju sredinu. Zbog toga se u medicini kao rastvori za infuzije, rastvori za ispiranje rana ili rastvori za čuvanje organa i ćelija, koriste takozvani fiziološki rastvori koji su izotonični u odnosu na krvne ćelije. Ova pojava se takođe koristi pri konzervisanju, usoljeno meso je sačuvano od bakterijske ili gljivične kontaminacije zbog osmoze, koncentrovana so dehidrira bakterije ili gljivice jer je to hipertoničan rastvor u odnosu na njih, po istom principu se voće može sačuvati visokom koncentracijom šećera (ušećereno voće, džemovi itd).

6.2. KOLOIDNI SISTEMI

Koloidni sistemi su disperzni sistemi kod kojih se veličina čestica kreće u rasponu od 1 – 100 nm.

S obzirom na agregatna stanja disperznog sredstva i disperzne faze postoje koloidno-disperzni sistemi prikazani u sledećoj tabeli.

Tabela 6.4. Tipovi koloidnih sistema

Disperzna faza	Disperzno sredstvo	Primer
gas	gas tečnost čvrsta	Nemoguć (homogen sistem) pena vazduh u mineralima
tečnost	gas tečnost čvrsta	magla mleko voda u maslacu
čvrsta supstanca	gas tečnost čvrsta supstanca	dim gvožđe (III)-hidroksid u vodi koloidno zlato u staklu

Najčešći koloidni sistemi jesu oni kod kojih je disperzno sredstvo tečnost, najčešće voda, a disperzna faza čvrsta supstanca. To su koloidni rastvori ili **solovi**. Solove je 1860. godine istraživao. Graham (1805—1869). On je primetio da neke supstance, kao npr. želatin, skrob i tanin, sporije difunduju u rastvor nego npr. šećer i so, te iste supstance takođe ne prolaze kroz sitnoporoznu pergamentnu membranu. Kako prvospomenute supstance ne kristalizuju, a one druge kristalizuju, on je jedne nazvao **koloidima** (kolla = tutkalo), a druge **kristaloidima**. Danas se pojam koloida odnosi isključivo na stepen disperzije, tj. na čestice s dimenzijama oko 1—100 nm.

Koloidi su u prirodi vrlo rasprostranjeni. Tako su npr. u koloidnom stanju krv, skrob, belančevine, želatin, tanin, a u koloidnom stanju mogu se pripremiti zlato, srebrni halogenidi i dr. U nizu industrijskih postupaka dolaze do izražaja koloidna svojstva tih sistema, npr. uređaj za uklanjanje dima, elektroforeza, flotacija ruda, priprema boja i pigmenta, fotografski slojevi, porcelan, štavljenje, proizvodnja gume itd.

6.2.1. Osobine koloidnih sistema

Koloidi pokazuju sledeća karakteristična svojstva:

— Tindalov efekat. Svetlo koje sa strane prolazi kroz koloidni rastvor disperguje se na česticama tako da je njegov trag vidljiv u obliku malih svetlih tačkica. M. Faradej (1791—1867) je tu pojavu otkrio 1857. godine, a Tindal (1820—1893) je detaljnije istražio. Pravi rastvori (čestice manje od 1 nm) ne pokazuju taj efekat.

— Koloidne se čestice, kao i molekule, stalno se kreću u disperznom sredstvu. One pokazuju tzv. Braunovo kretanje a brzina im je oko 1 cm/s. Molekule u pravim rastvorima se kreću brzinom i do 100 000 cm/s.

— Koloidne čestice su naelektrisane. Koloidni rastvori su zbog toga stabilni jer je koagulacija (nastajanje većih čestica) sprečeno ili nabojem čestica (hidrofobni koloidi) ili omotačem vode (hidrofilni koloidi), a kod koloida sa veoma sitnim česticama i samim Braunovim kretanjem.

— Koloidne se čestice mogu istaložiti elektrolitom suprotnog naboja. Tako se npr. hloridnim jonom, tj. dodatkom kuhinjske soli, može neutralisati naboj koloidnih čestica $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ako su one pozitivno nabijene, pa dolazi do koagulacije koloida.

— Koloidni rastvori pokazuju vrlo malen osmotski pritisak. To se tumači time što koloidni rastvor ima oko 10^5 do 10^6 puta manji broj čestica nego pravi rastvor koji sadrži istu masu dispergovane supstance, pa je i osmotski pritisak oko 10^5 do 10^6 puta manji. Analogno tome koloidni rastvori pokazuju i malo sniženje tačke mržnjenja, odnosno povišenje tačke ključanja.

— Koloidne se čestice mogu razdvojiti od čestica pravih rastvora ultrafiltracijom. Ta se filtracija obavlja kroz fine membrane: životinjske, biljne ili veštačke, čija je veličina pora oko 10^{-6} cm. Drugi način odvajanja koloidnih čestica od molekula i jona je dijaliza. Prilikom dijalize, zbog Braunovog kretanja čestice pravog rastvora (molekuli odnosno joni) prolaze kroz polupropustljivu membranu u vodu koja spolja obliva membranu, a koloidne supstance zaostaju unutar membrane.

— Koloidne čestice koje pokazuju afinitet prema disperznom sredstvu obavijene su molekulama rastvarača (vode) i zovu se **Liofilni (hidrofilni)** koloidi, a ako taj afinitet ne pokazuju, onda su to **liofobni (hidrofobni)** koloidi.

Koloidni sistemi imaju veliku površinsku energiju koja je uslovljena velikom površinom koloidnih čestica. Površinska energija je umnožak površine i napetosti površine ($\text{m}^2 \cdot \text{N}/\text{m} = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$), a napetost površine je rad, koji se mora obaviti da bi molekule iz unutrašnjosti došle na površinu.

Zbog velike površine koloidnih čestica, odnosno zbog velike površinske energije, može doći na koloidnim česticama do nagomilavanja drugih molekula, tj. do adsorpcije. U ovom pogledu se razlikuju hidrofobni i hidrofilni koloidni rastvori.

6.2.2. Hidrofobni koloidi

Koloidi toga tipa, s obzirom da nemaju afiniteta prema disperznom sredstvu, adsorbuju iz rastvora pozitivne ili negativne ione, pa su sve čestice istoimeno naelektrisane. Zbog tog naboja koloidni rastvor je stabilan. Na površinu čestice adsorbuju se oni joni kojih u rastvoru ima u suvišku. Na primer, ako pri nastajanju srebro-bromida ima u suvišku bromid-iona, oni će se adsorbovati i koloidna čestica će imati negativan naboj:



Ako postoji višak jona srebra, koloidna čestica će imati pozitivan naboj:



Da li je naboj čestica pozitivan ili negativan, može se ispitati pomoću elektroda urođenih u koloidni rastvor, a nalaze se pod velikim jednosmernim električnim naponom. Čestice će u zavisnosti od naboja putovati ka katodi ili anodi. Takvo kretanje koloidnih čestica zove se **elektroforeza**.

U hidrofobne koloide spadaju solovi hidroksida metala kao npr. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ili $\text{Al}(\text{OH})_3$ kao i solovi oksida metala, npr. TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 . Oni su obično pozitivno nabijeni. Negativno nabijeni su obično solovi metala, npr. Au, Ag, Pt i solovi sulfida metala, kao As_2S_3 , Sb_2S_3 .

Neutralizacijom naboja koloida dolazi do taloženja koje se naziva **koagulacija**. Ona se najčešće izvodi dodatkom jona suprotnog naboja, koji imaju dobru moć adsorpcije. Do koagulacije može doći i neutralizacijom naboja pri mešanju dva koloidna rastvora.

Ispiranjem istaloženih koloida neki talozi se mogu opet koloidno rastvoriti, to jest prevesti u oblik sola. To je obrnut proces od koagulacije i zove se **peptizacija**, a pojavljuje se pri ispiranju sulfida, halogenida, hidroksida i dr.

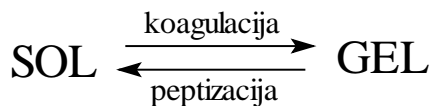
Hidrofobni koloidi su uglavnom **ireverzibilni** koloidi, jer se njihove čestice koagulacijom povećavaju, tako da se teško ponovo vraćaju u stanje sola.

U nekim koagulatima (istaloženim koloidima) može se zameniti jedan jon drugim istoimeno naelektrisanim jonom. Takvi koagulati, tzv. **izmjenjivači iona** jesu npr. hidrati aluminijum-oksida i natrijum-alumosilikati, tzv. *permutiti* i *zeoliti*. Oni se koriste, na primjer, za uklanjanje jonova kalcijuma i magnezijuma iz vode, radi omekšavanja tvrde vode.

6.2.3. Hidrofilni koloidi

Stabilizacija hidrofilnih koloida uslovljena je sposobnoću čestica da adsorbuju molekule vode, dolazi do procesa **hidratacije**. Čestice hidrofilnih koloida, usled njihovog velikog afiniteta prema vodi, obavijene su plaštom molekula vode koji sprečava spajanje koloidnih čestica u veće agregate.

U rastvorima hidrofilnih koloida velike koncentracije može doći do prelaza rastvora (sola) u želatinoznu masu (gel), koja se može zagrevanjem ili razblaživanjem vodom opet prevesti u sol. Takvi koloidi koji se mogu prevoditi iz sola u gel i obratno zovu se **reverzibilni** koloidi.



Hidrofilni koloidi su manje osjetljivi na dodatak elektrolita od hidrofobnih koloida. Grupi hidrofilnih koloida pripadaju npr. rastvori tutkala, želatina, koncentrovani rastvori silikatne kiseline, aluminijum-hidroksida i dr.

Hidrofilni koloid može se dodati hidrofobnom koloidu da bi se sprečilo povećanje čestica, tj. da se spriječi ireverzibilna koagulacija hidrofobnog koloida. U tom slučaju dolazi do stabilizacije čestica hidrofobnog koloida tako što se hidrofilni koloid na njima adsorbuje. Takav hidrofilni koloid zove se zaštitni koloid. Tako se npr. koloidno srebro može stabilizovati dodatkom proteinskih supstanci, a koloid srebro-bromida može se zaštititi želatinom (u cilju dobijanja fotografske emulzije).

6.2.4. Dobijanje koloidnih sistema

Koloidi se mogu dobiti sljedećim postupcima:

Disperzijom — usitnjavanjem čestica disperzne faze:

- mljevenjem u koloidnim mlinovima, npr. za dobijanje pigmentata boja
- peptizacijom taloga
- pomoću ultrazvuka.

Kondenzacijom — povećavanjem čestica disperzne faze:

- taloženjem reakcijama, tj. taloženjem teško rastvorljivih supstanci i zaustavljanjem rasta kristala kada dostigne koloidne dimenzije
- kondenzacijom koja je uzrokovana fizičko-hemijskim postupkom, npr. promenom rastvarača. Primer: Ako se malo smole rastvorene u alkoholu uspe u vodu, dobija se koloidni rastvor smole.
- Bragova metoda, zasiva se na raspršivanju metala u električnom luku pod vodom: zbog visoke temperature metal isparava, ali se u vodi ohladi i kondenzuje u čestice koloidnih dimenzija.

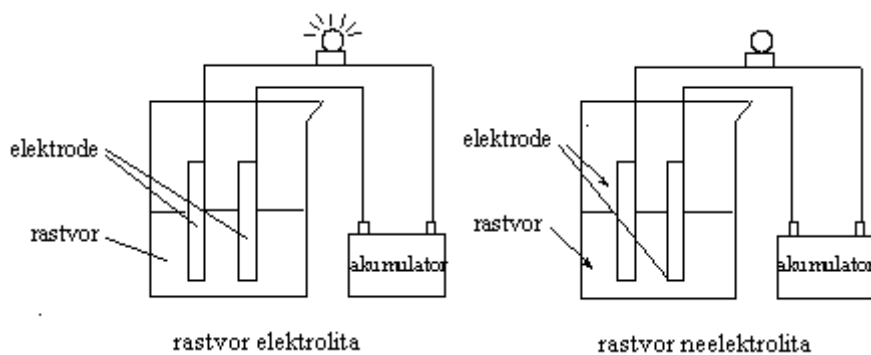
7. ELEKTROLITIČKA DISOCIJACIJA

7.1. ELEKTROLITI I NEELEKTROLITI

Supstance rastvorljive u vodi mogu se podeliti u dve grupe, u zavisnosti od električne provodljivosti rastvora, na **elektrolite** i **nelektrolite**.

Elektroliti su supstance koje pri rastvaranju u rastvaraču (vodi) daju jone, naelektrisane čestice koje se slobodno kreću u rastvoru. Rastvori elektrolita razlikuju se od rastvora neelektrolita po električnoj provodljivosti i po znatno većim vrednostima koligativnih parametara. Prema tome, usled prisustva jona koji se slobodno kreću, rastvori elektrolita provode električnu struju i nazivaju se provodnicima drugog reda. Provodnici prvog reda su metali i kroz njih se kreću elektroni sa mesta višeg ka mestu nižeg potencijala dok se kroz rastvore elektrolita (provodnici drugog reda) elektroni kreću zahvaljujući prisustvu jona koji vrše ulogu njihovih prenosilaca. Nasuprot njima, rastvori **neelektrolita** (supstance koje se ne razlažu na jone) ne provode električnu struju jer ne sadrže nosioce naelektrisanja (jone). U elektrolite najčešće ubrajamo tri klase hemijskih jedinjenja: **kiseline, baze i soli**.

Prisustvo jona u rastvoru se eksperimentalno može utvrditi uporebom aparata za merenje provodljivosti rastvora. Ovi aparati mogu biti veoma jednostavni, kao ovaj prikazan na sledećoj slici, koji se sastoji od sijalice povezane sa izvorom jednosmerne struje i dve elektrode. Sijalica će svetleti samo ako se između elektroda nalazi električni provodnik.

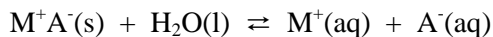


Slika 7.1. Ispitivanje provodljivosti rastvora

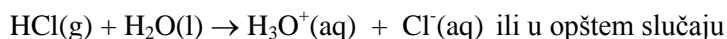
Kada se elektrode urone u vodeni rastvor neelektrolita sijalica ne svetli a kada se elektrode urone u rastvor elektrolita sijalica će svetleti što svedoči da rastvori elektrolita provode električnu struju.

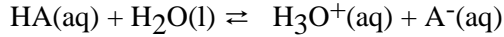
7.2. POREKLO JONA U RASTVORU. PROCES ELEKTROLITIČKE DISOCIJACIJE

Poreklo jona u rastvoru elektrolita može se objasniti na dva načina. U slučaju jonskih čvrstih supstanci joni su već prisutni u kristalnoj rešetki rastvorka. Prilikom rastvaranja dolazi do razlaganja kristalne rešetke supstance pri čemu se oslobođeni joni disperguju u rastvaraču i postaju pokretni, može se reći da tom prilikom dolazi do disocijacije kristalne rešetke. Ovako se objašnjava poreklo jona u rastvorima jedinjenja sa jonskom vezom, kao što je većina soli i može se predstaviti sledećom hemijskom jednačinom:

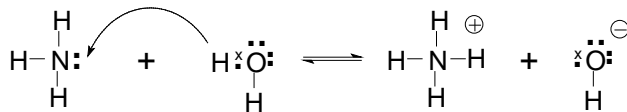
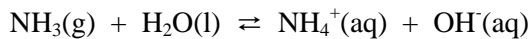


Kod jedinjenja koja u svom molekulu imaju polarnu kovalentnu vezu, prilikom rastvaranja u vodi dolazi do reakcije između rastvorka i molekula vode pri čemu se menja hemijska veza između atoma u molekulu rastvorka. Na primer, hlorovodonik je gas na sobnoj temperaturi sa polarnom kovalentnom vezom između atoma vodonika i hlora. Suvi gasoviti hlorovodonik ili hlorovodonik preveden u tečno stanje ne provode električnu struju. Kada se gasoviti hlorovodonik rastvori u vodi, pod uticajem polarnih molekula vode, elektron sa vodonikovog atoma prelazi na hlor kao elektronegativniji element, pri čemu postaje negativno naelektrisan hloridni jon, a proton se vezuje za molekul vode i gradi hidronijum jon, H_3O^+ . Prema tome, nakon procesa rastvaranja u rastvoru hlorovodonika nalaze se hidratizani H_3O^+ i Cl^- joni, raspoređeni u vodi. Ovaj proces se može prikazati sledećom hemijskom jednačinom i šemom:





Ovakav način rastvaranja, kada dolazi do promene u hemijskom karakteru rastvorka, naziva se **elektrolitička disocijacija**. **Elektrolitička disocijacija je spontani proces razlaganja elektrolita na jone pod uticajem dipolnih molekula vode**. Kod nekih jedinjenja, na primer sirćetne kiseline ili amonijaka, pri rastvaranju dolazi samo do delimične elektrolitičke disocijacije kao rezultat njihove interakcije sa vodom. Delimična disocijacija u ovom slučaju znači da ne dolazi do razlaganja svih molekula sirćetne kiseline na jone (kao što je slučaj kod HCl gde se praktično svi molekuli disosuju), već se samo jedan manji broj molekula razlaže. U rastvoru ovakvih supstanci nalaze se pozitivni i negativni joni koji su nastali procesom disocijacije a i nedisosovani molekuli rastvorka. Elektrolitička disocijacija amonijaka može se predstaviti sledećom hemijskom jednačinom i šemom:



Većina soli je potpuno disosovana a i nekoliko uobičajenih kiselina i baza, kao što su HCl, NaOH itd, praktično se potpuno disosuju prilikom rastvaranja u vodi.

7.3. STEPEN ELEKTROLITIČKE DISOCIJACIJE

Sve supstance klasifikovane kao elektroliti nemaju istu sposobnost razlaganja na jone u vodenim rastvorima. Merilo sposobnosti disocijacije elektrolita predstavlja **stepen elektrolitičke disocijacije** koji se obeležava sa α . Stepem elektrolitičke disocijacije je **odnos broja disosovanih molekula u rastvoru prema ukupnom broju molekula u rastvoru koji je bio pre disocijacije**. Ova definicija može se izraziti sledećom relacijom:

$$\alpha = \frac{N_j}{N_u}$$

gde je: N_j - broj jonizovanih molekula,

N_u - ukupni broj molekula (pre disocijacije).

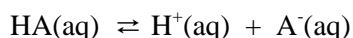
Iz ove definicije sledi da stepen elektrolitičke disocijacije ima svoju minimalnu i maksimalnu vrednost, njegova vrednost kreće se od 0 do 1. Minimalnu vrednost 0 ima kada nijedan molekul nije disosovan ($N_j = 0$) što je karakteristično za neelektrolite, to jest, svi neelektroliti imaju stepen elektrolitičke disocijacije jednak nuli ($\alpha = 0$). Maksimalnu vrednost, 1, stepen elektrolitičke disocijacije ima u slučaju da svi prisutni molekuli u rastvoru disosuju pa je u tom slučaju $N_j = N_u$. Osim u **apsolutnoj vrednosti** (0 - 1), stepen elektrolitičke disocijacije se često izražava i u **relativnim vrednostima**, % (0 - 100%). Tada prethodni izraz postaje:

$$\alpha(\%) = \frac{N_j}{N_u} \cdot 100$$

Vrednosti stepena elektrolitičke disocijacije zavise od prirode elektrolita, temperature rastvora i koncentracije elektrolita u rastvoru. Zavisnost stepena elektrolitičke disocijacije od koncentracije rastvora je obrnuto proporcionalna, što znači da se pri razblaživanju rastvora povećava stepen elektrolitičke disocijacije, a pri povećanju koncentracije on se smanjuje. Zbog ovoga jaki i slabi elektroliti moraju se definisati, prema vrednosti stepena elektrolitičke disocijacije, pri uvek istoj koncentraciji elektrolita u rastvoru i pri istoj temperaturi. Prema dogovoru, ta koncentracija elektrolita pri kojoj se upoređuju stepeni elektrolitičke disocijacije je 0,1 mol/dm³ a temperatura 25 °C. Slabi elektroliti su oni koji imaju α do 0,3 (odnosno 30%) a jaki elektroliti su oni čiji α pri toj koncentraciji prelazi 0,3 (odnosno 30%).

Eksperimentalno se stepen elektrolitičke disocijacije može odrediti merenjem električne provodljivosti rastvora ili merenjem parametara koligativnih osobina rastvora.

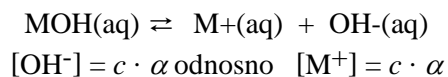
Ako se uzme, na primer, rastvor slabe jednobazne kiseline, HA, njena disocijacija se može prikazati sledećom jednačinom:



Na osnovu poznatog stepena elektrolitičke disocijacije date slabe kiseline može se izračunati koncentracija jona, prvenstveno H^+ , na osnovu sledećih izraza:

$$[\text{H}^+] = c \cdot \alpha \text{ odnosno } [\text{A}^-] = c \cdot \alpha$$

Slično, izrazi za izračunavanje koncentracije jona, prvenstveno OH^- , u rastvorima baza bi bili:



Koristeći prethodne izraze može se izračunati koncentracija vodonikovih odnosno hidroksilnih jona u rastvoru kiseline ili baze, kao i koncentracija ostalih jona ako su

poznati stehiometrijska koncentracija kiseline, odnosno baze, (c) i stepen elektrolitičke disocijacije (α) pri toj koncentraciji.

7.4. KOLIGATIVNE OSOBINE RASTVORA ELEKTROLITA

Rastvori elektrolita zbog disocijacije imaju veći broj čestica nego rastvori neelektrolita iste stehiometrijske koncentracije. Na osnovu ovoga sledi da rastvori elektrolita imaju veće vrednosti parametara koligativnih osobina nego rastvori neelektrolita.

Ova činjenica je i eksperimentalno potvrđena pa se postavilo pitanje na osnovu kojih zakonitosti se mogu unapred izračunati parametri koligativnih osobina rastvora elektrolita. Proučavajući koligativne osobine rastvora neelektrolita i elektrolita Van't Hoff je uveo **korekcionni faktor**, i , pomoću kojeg se izračunavaju koligativne osobine rastvora elektrolita.

Korekcionni faktor, i , definiše se kao odnos izmerene vrednosti parametara koligativnih osobina za rastvor elektrolita i izračunate vrednosti za koligativnu osobinu rastvora neelektrolita iste molalnosti. Ova definicija se može predstaviti sledećim izrazom, na primeru povišenja tačke ključanja rastvora:

$$i = \frac{\Delta t_k'}{\Delta t_k}$$

gde je:

$\Delta t_k'$ - povišenje tačke ključanja izmereno za rastvor elektrolita

Δt_k - povišenje tačke ključanja izračunato za rastvor neelektrolita iste molalnosti kao rastvor elektrolita

U stvari, korekcionni faktor predstavlja povećanje **ukupnog** broja čestica u rastvoru elektrolita u odnosu na rastvor neelektrolita iste molalnosti. Povećanje ukupnog broja čestica se nalazi kao odnos ukupnog broja čestica u rastvoru elektrolita i ukupnog broja čestica u rastvoru neelektrolita iste molalnosti:

$$i = \frac{N'}{N}$$

Na osnovu poznatog broja jona koji nastaju disocijacijom jednog molekula elektrolita (z) i stepena elektrolitičke disocijacije pri toj koncentraciji, α , može se izračunati korekcionni faktor:

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

Merenja koligativnih osobina rastvora elektrolita često se koriste za eksperimentalno određivanje stepena elektrolitičke disocijacije, odnosno prividnog stepena elektrolitičke disocijacije jakih elektrolita. Pri tome se određuje korekcionni faktor, i , a poznat je broj jona koji nastaju disocijacijom jednog molekula elektrolita, z . Do stepena

elektrolitičke disocijacije se dolazi rešavanjem prethodne relacije po α , pri čemu se dobija:

$$\alpha = \frac{i - 1}{z - 1}$$

Na osnovu poznatog korekcionog faktora, i , izrazi za izračunavanje parametara koligativnih osobina rastvora elektrolita dobijaju sledeći oblik:

Sniženje napona pare rastvarača iznad rastvora:

$$\Delta P = P_0 \cdot \chi(B) \cdot i$$

Sniženje tačke mržnjenja rastvora:

$$\Delta t_m = K_m(\text{rč}) \cdot b(B) \cdot i$$

Povišenje tačke ključanja rastvora:

$$\Delta t_k = K_k(\text{rč}) \cdot b(B) \cdot i$$

Osmotski pritisak:

$$\Pi = c \cdot R \cdot T \cdot i$$

7.5. KISELINE I BAZE

Naziv kiselina i baza pripadaju dvema grupama jedinjenja sa suprotnim karakteristikama. Specifične definicije ovih pojmova variraju prema pojedinim strukturnim osobinama jedinjenja. Za različite primene postoji više koncepata (teorija) kiselina i baza. Ovde će biti razmotrena tri koncepta kiselina i baza i koji imaju široku primenu.

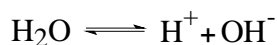
7.5.1. Arenijusova teorija

Arenijus, tvorac teorije o elektrolitičkoj disocijaciji, 1884. godine daje definiciju kiselina i baza kao elektrolita:

Kiseline su elektroliti koji pri disocijaciji u vodenom rastvoru kao pozitivne jone daju isključivo H^+ , odnosno kiselina je supstanca koja povećava koncentraciju vodonikovih jona, H^+ , kada se rastvori u vodi.

Baze su elektroliti koji pri disocijaciji u vodenom rastvoru kao negativne jone daju isključivo hidroksidne jone, OH^- , odnosno baza je supstanca koja povećava koncentraciju hidroksidnih jona, OH^- , kada se rastvori u vodi.

Vidimo da kod Arenijusove definicije kiselina i baza ključnu ulogu imaju vodonikovi i hidroksidni joni, to jest upravo oni joni koji nastaju disocijacijom molekula vode. Voda je veoma slab elektrolit, tako da samo mali broj molekula vode



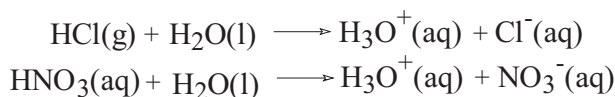
disocira stvarajući H^+ i OH^- jone.

Međutim, disocijacija vode nije tako jednostavna na što bi ukazivala prethodna hemijska reakcija. Umesto toga ovaj proces bi se mogao smatrati kao međusobno delovanje dva molekula vode pri čemu jedan molekul daje drugome H^+ kao što se može prikazati sledećom hemijskom jednačinom:



H_3O^+ koji nastaje na ovaj način se naziva hidronijum-jon; koji nije ništa drugo nego hidratizirani vodonikov jon $H(H_2O)^+$. Uobičajeno je da se mesto H_3O^+ piše $H^+(aq)$ ili samo H^+ pri čemu se podrazumeva da je H^+ hidratizirano.

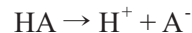
Kiseline kao što su HCl i HNO_3 pri rastvaranju u vodi povećavaju koncentraciju H_3O^+ kao rezultat njihove kompletne disocijacije što se može prikazati sledećim hemijskim jednačinama:



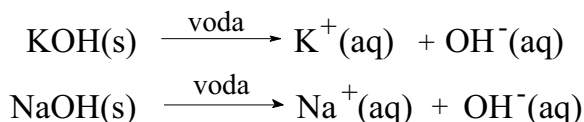
Prema tome, prema Arenijusovoj definiciji, HCl i HNO_3 su kiseline; one povećavaju broj $H^+(aq)$ jona u rastvoru. Drugi primeri Arenijusovih kiselina su perhlorna kiselina, $HClO_4$, sumporna kiselina H_2SO_4 , sirćetna kiselina CH_3COOH , fosforna kiselina H_3PO_4 , itd. Odnosno u opštem slučaju ponašanje Arenijusove kiseline u vodenom rastvoru se može prikazati na sledeći način:



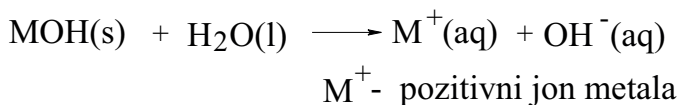
A^- - negativni jon kiselinskog ostatka



Arenijusove baze su rastvorljivi metalni hidroksidi, jer disociraju i pri tome povećavaju koncentraciju OH^- u vodi. Prikazaćemo primer dve jake baze, KOH i $NaOH$:



Drugi primeri metalnih hidroksida su kalcijum-hidroksid, $Ca(OH)_2$, litijum-hidroksid $LiOH$, cezijum-hidroksid $CsOH$, itd. Odnosno u opštem slučaju ponašanje Arenijusove baze u vodenom rastvoru se može prikazati na sledeći način:

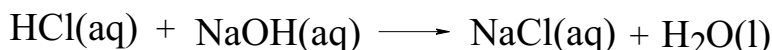


Različita kovalentna jedinjenja koja ne sadrže hidroksidni jon jedine se sa vodom pri čemu nastaju jedinjenja koja se takođe mogu smatrati kao Arenijusove baze. Na primer, amonijak, NH_3 , kada se rastvara u vodi daje amonijum-hidroksid koji je baza po Arenijusu:



Arenijusova definicija kiselina i baza može da objasni ponašanje kiselina i baza u vodenim rastvorima, tako i reakciju neutralizacije.

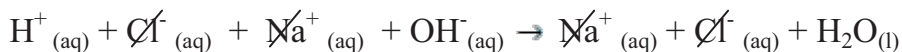
Reakcija između kiselina i baza je neutralizacija jedne sa drugim pri čemu se stvara "neutralno" jedinjenje, koje više nije ni kiselina ni baza, i molekula rastvarača to jest vode. Na primer, pri reakciji između hlorovodonične kiselinenogvode rastvora natrijum-hidroksida dolazi do stvaranja natrijum-hlorida i vode od kojih ni jedno nije ni Arenijusova kiselina ni baza.



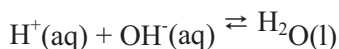
Jonska jedinjenja koja nastaju na ovaj način nazivaju se soli. Prema tome, opšti oblik Arenijusove reakcije neutralizacije bi bio:



Jonska jednačina reakcija se dobija pišući hemijsku jednačinu sa jonima i skraćivanjem jona koji se pojavljuju sa obe strane hemijske jednačine:



Dobijena hemijska jednačina je:



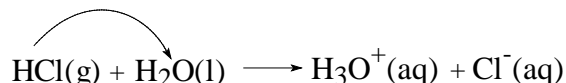
Tako vidimo da se reakcija neutralizacije Arenijusove kiseline i baze svodi na stvaranje vode od vodonikovih i hidroksidnih jona. Ova reakcija stvaranja vode je vodeća sila u neutralizacionim reakcijama.

7.5.2. Brenšted-Lorijeva teorija

1923.god. nezavisno jedan od drugog, danski hemičar J.N.Brešted i engleski hemičar T.M.Lori dali su teoriju kiselina i baza koja se još zove *protolitička teorija kiselina i baza*. Prema toj teoriji: **kiseline su supstance koje otpuštaju protone** (donori protona), a **baze su supstance koje primaju protone** (akceptor protona).

Uporedimo Brenšted-Lorijevu i Arenijusovu teoriju kiselina i baza. Arenijusove kiseline povećavaju koncentraciju H^+ jona u vodi, a Brenšted-Lorijeve kiseline su donori protona. Da li su vodonikovi joni i protoni jedno te isto? Da, jesu. Atom vodonika se sastoji od jednog protona i jednog elektrona. Vodonikov jon nastaje

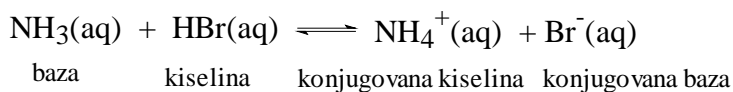
pri oduzimanju elektrona pri čemu zaostaje proton. Treba zapaziti da za definisanje kiseline po Brenšted-Loriju nije neophodno prisustvo vode. Za razliku od toga, prema Arenijusovoj teoriji, bez vode kiseline i baze ne mogu postojati. Arenijusove baze povećavaju koncentraciju OH^- u vodi dok su Brenšted-Lorijeve baze akceptori protona. Kao što smo već videli u reakciji neutralizacije u vodi OH^- se jedini sa H^+ (protonom) pri čemu nastaje voda, što znači da je Brenšted-Lorijeva baza. Međutim, mnoge supstance koje ne sadrže hidroksidne jone se klasifikuju kao baze prema Brenšted-Loriju zbog toga što mogu da vezuju protone. Ovo se može videti razmatranjem reakcije hlorovodonika, gasa, $\text{HCl}(\text{g})$ i $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ gde vidimo da HCl predaje H^+ jon vodi dajući H_3O^+ i Cl^-



HCl je Brenšted-Lorijeva kiselina, jer je predaje proton vodi. Voda je akceptor protona ili Brenšted-Lorijeva baza.

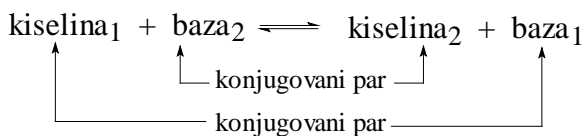
Nakon što kiselina otpusti proton, dobijeni anjon je baza- on bi mogao primiti proton i ponovo stvoriti kiselinu. Baza koja tako nastaje se zove konjugovana baza kiseline. Kada primi proton, ona stvara konjugovanu kiselinu baze. U prethodnoj jednačini, Cl^- je konjugovana baza kiseline HCl , a H_3O^+ je konjugovana kiselina baze H_2O .

Razmotrimo još jedan primer:



U ovoj jednačini, HBr daje proton NH_3 ; prema tome HBr je kiselina a NH_3 je baza. Konjugovana baza HBr je bromidni jon, Br^- ; a konjugovana kiselina NH_3 je amonijum jon NH_4^+ .

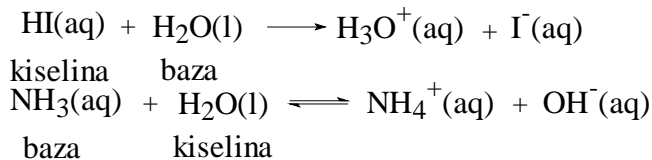
Reakcije između kiselina i baza po Brenšted-Lorijevoj teoriji ne mogu da teku izolovano, već je potrebno da reaguju dva konjugovana para kiselina-baze, što se može predstaviti na sledeći način:



Kiselina_1 otpušta proton i prelazi u konjugovanu bazu₁, a baza₂ prima proton i prelazi u konjugovanu kiselinu₂. Supstance sa istim brojem u subskritu u gornjoj jednačini su konjugovani parovi (kiselina_1 , baza₁, kiselina_2 , baza₂).

Reakciju otpuštanja i prelaska protona sa kiseline na bazu Brenšted je nazvao *protolizom* ili *protolitičkom reakcijom*. Ovakvi tipovi reakcija između kiseline i baza nazivaju se kiselobazne ili acido-bazne reakcije. Proton se vezuje za slobodan elektronski par baze, stoga je elektrofilna čestica, a baza koja vezuje proton, tj. jezgro vodonikovog atoma je nukleofilna čestica. Stoga se protolitičke reakcije još nazivaju elektrofilne i nukleofilne reakcije. Koja će se supstanca u sistemu ponašati kao kiselina, a koja kao baza zavisi od njihovog afiniteta prema protonu.

Amfiprotične supstance mogu biti i donori i akceptori protona. Na primer, voda je amfiprotična supstanca. U prisustvu jače kiseline, ona se ponaša kao baza, a u prisustvu jače baze, ona se ponaša kao kiselina. Ako se HI (aq), jaka kiselina, doda u vodu dolazi do prenosa protona sa HI na vodu, tako da se voda ponaša kao baza.



Međutim, ako se amonijak, $\text{NH}_3(\text{aq})$, koja je slaba baza, pomeša sa vodom dolazi do prenosa protona sa vode na amonijak, tako da se voda ponaša kao kiselina.

Vidimo da reakcije kiselina-baza odnosno protolitičke reakcije kiselina-baza predstavljaju razmenu protona.

Položaj ravnoteže ove hemijske reakcije će zavistiti od relativne sposobnosti otpuštanja protona ovih dveju kiselina u svakom slučaju (ili od relativne sposobnosti primanja protona dve baze). Treba zapaziti da je konjugovana baza jače kiseline uvek slaba baza. Nasuprot ovome, konjugovana baza slabe kiseline je jaka baza.

Relativna jačina kiselina kao donora protona se meri preko nivoa reakcije sa uobičajnim bazama u stanju ravnoteže. Relativna jačina baze kao akceptora protona se utvrđuje na sličan način. Tabela 7.1 prikazuje jedan broj supstanci poredanih prema jačini kiselina, najjača kiselina je na vrhu tabele. S obzirom da je konjugovana baza slabe kiseline jaka baza i obrnuto, baze stvorene u datim reakcijama su obrnutom redu po jačini to jest najjača baza je na dnu tabele.

Tabela 7.1. Reakcije kiselina-baza u vodi

KISELINA		BAZA
HClO_4	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$
HCl	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
H_2SO_4	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$
H_3PO_4	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
CH_3COOH	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
H_2S	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$
NH_4^+	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$
H_2O	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
NH_3	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_2^-$

Po Brenšted-Lorijevoj teoriji supstanca je kiselina ili baza u zavisnosti od toga kako reaguje. Postoje mnoge supstance uključujući i jone koje mogu biti kiseline ili baze i podležu reakciji autojonizacije, u Tabeli 7.2 se nalaze neki primeri tih supstanci.

Tabela 7.2. Autojonizacija pojedinih supstanci

Supstanca	
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
$\text{NH}_3 + \text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$

Sirćetna kiselina, CH_3COOH , se ponaša kao kiselina u prisustvu srednje jakog akceptora protona, a acetatni jon, kao baza u prisustvu donatora protona. Voda može poslužiti kao baza u prisustvu donora protona ili njegov akceptor opet u zavisnosti od toga koja druga supstanca je prisutna. U prisustvu HCl , voda je akceptor protona ili baza, dok u prisustvu amonijaka voda je donor protona ili kiselina.

Relativna jačina baze, prema Brenšted-Lorijevoj teoriji, je merilo njene sposobnosti za primanje protona. Između dve bilo koje supstanci koje se takmiče za protone, ona koja veže protone u prisustvu druge supstance je baznija. Na primer, voda se može takmičiti sa hloridnim jonom za proton, ali Cl^- je tako slaba baza da voda lako vezuje proton i stvara H_3O^+ u ovoj reakciji:

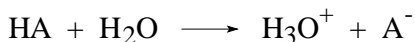


S druge strane, voda gubi protone kada se takmiči za protone se amonijakom.



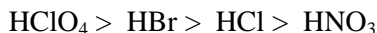
Amonijak uzima protone od vode, pri čemu se voda ponaša kao kiselina u reakciji: Relativne jačine takmičara za protone mogu se izvesti iz Tabele 7.1. Najjači akceptori protona su baze na dnu tabele, dok najjače kiseline ili donori protona su kiseline na vrhu tabele.

Voda je dovoljno jaka baza da reaguje uglavnom potpuno sa nekim od najboljih donora protona, kao što su HClO_4 , HNO_3 , HCl i HBr prema hemijskoj jednačini prikazanoj u opštem obliku:



Iz ovog razloga nije moguće utvrditi razliku u jačini ovih kiselina u vodenim rastvorima. Drugim rečima, najjača kiselina koja se može meriti u vodi je H_3O^+ .

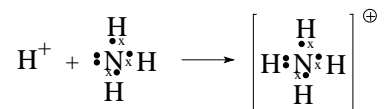
Supstance koje bolji donator protona od H_3O^+ stvaraju ovaj jon u vodi i sve izgledaju kao kiseline iste jačine. Ova pojava je poznata kao nivelacioni efekat vode na jačinu kiselina. Radi razlikovanja ovih kiselina po jačini, neophodno je upotrebiti neki rastvarač koji je slabiji akceptor protona nego voda, u kojima ova supstance nisu potpuno disosovale kao u vodi. Na ovaj način je ustanovljen sledeći redosled kiselina prema relativnoj jačini



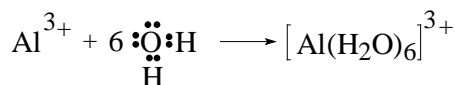
7.5.3. Luisova teorija

G.N.Lewis (Luis) je 1923. godine, iste godine kad se pojavila i Brenšted-Lorijeva teorija, predložio sveobuhvatniju teoriju kiselina i baza. Luis je definisao **kiselinu kao molekul ili jon koji može da primi elektronski par od drugog molekula ili jona, a bazu kao supstancu koja može da deli svoj elektronski par sa kiselinom..** Tako, **kiselina je akceptor elektronskog para, a baza donator elektronskog para.** Kada Luisova kiselina reaguje sa Luisovom bazom gradi se koordinativna-kovaletna veza. Ovo je reakcija neutralizacije po Luisovom konceptu.

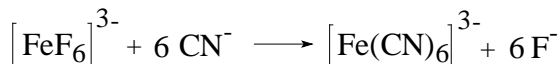
Predstavljanje jednačina hemijskih reakcija putem Luisovih formula čine jasnijim mehanizam građenja koordinativne veze u neutralizaciji Luisove kiselina. Neutralizacija protona sa molekulom amonijaka se može predstaviti sledećom hemijskom jednačinom:



Par kiselina-baza, Al^{3+} i H_2O , podleže reakciji neutralizacije po Luisu pri čemu se gradi šest koordinativnih veza:



Mnoge reakcije zamene mogu poslužiti za ilustraciju relativne jačine Luisovih kiselina i baza. Na primer, cijanidni jon je jača baza nego fluoridni jon sudeći po njegovoj sposobnosti da zameni fluoridni jon u heksafluoroferatnom-(III)-jonu:



Postoji mnogo reakcija koje se mogu uklopiti u Luisovu teoriju kiselina i baza. Za razliku od primanja i otpuštanja protona kod Brenšted-Lorijeve teorije, Luisova teorija stavlja u prvi plan elektronski par. Luisovoj kiselini nedostaje elektronski par u praznoj orbitali ili ima orbitalu koja se može popuniti dok Luisova baza ima slobodan

elektronski par i može obezbediti taj elektronski par drugoj supstanci kojoj on nedostaje. Tabela 7.3 prikazuje nekoliko Luisovih kiselina i baza i njihove produkte reakcije.

Tabela 7.3. Luisove kiseline i baze

Kiselina	Baza	Produkt reakcije
HCl	+ NH ₃	→ NH ₄ ⁺ + Cl ⁻
BF ₃	+ NH ₃	→ F ₃ BNH ₃
BF ₃	+ F ⁻	→ BF ₄ ⁻
S	+ SO ₃	→ S ₂ O ₃ ⁻
AuCl ₃	+ Cl ⁻	→ AuCl ₄ ⁻
SnCl ₂	+ 2 Cl ⁻	→ SnCl ₄

Može se zaključiti da Luisova teorija uključuje ne samo hemijske osobine koje su u vezi sa teorijom Brenšted-Lorija nego i mnoge hemijske reakcije kod kojih se ne dešava transfer protona i sa te tačke gledišta ova teorija je šira i korisnija. Njena velika širina znatno otežava, to jest praktično onemogućava, ustanovljavanje skale jačina kiselina i baza za sve Luisove kiseline i baze, ali se poređenja mogu praviti između odvojenih grupa supstanci.

7.6. JAKI ELEKTROLITI

Za jake elektrolite smo rekli da su to supstance koje su u vodenim rastvorima praktično potpuno disosovane, to jest stepen elektrolitičke disocijacije ima maksimalnu vrednost 1. Uzimajući ovo u obzir koncentracija H⁺ odnosno OH⁻ jona u rastvoru jake kiseline odnosno baze po Arenijusu se može izračunati po sledećim izrazima:

$$[H^+] = c \quad \text{odnosno} \quad [OH^-] = c$$

gde je c - koncentracija jakog elektrolita

S obzirom da je kod jakih elektrolita disocijacija potpuna koncentracija jona u rastvoru je praktično jednaka stehiometrijskoj koncentraciji elektrolita u rastvoru.

Pri povećanju koncentracije rastvora jakih elektrolita dolazi do pojačane interakcije između jona suprotnog naelektrisanja (uglavnom elektrostatičko privlačenje). Svaki pojedini jon će biti opkoljen uglavnom jonima suprotnog naelektrisanja pri čemu se obrazuju takozvani "jonski rojevi" što ima za posledicu smanjenje pokretljivosti jona u rastvoru ali pri tome ne dolazi do obrazovanja neutralnih molekula. U ovakvim rastvorima merenjem provodljivosti, a takođe i merenjem parametara koligativnih osobina, dobija se, usled smanjene pokretljivosti jona, manja vrednost stepena elektrolitičke disocijacije od očekivane vrednosti 1(jedan), takozvani "prividni" stepen elektrolitičke disocijacije. Isti se smanjuje sa porastom koncentracije jakog elektrolita u rastvoru, jer raste međusobna interakcija

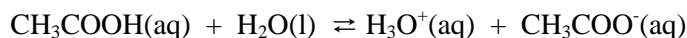
jona u rastvoru, a povećava se razblaživanjem rastvora. Zbog toga napred date relacije imaju ograničenu važnost, ali se mogu bez neke veće greške primenjivati za izračunavanje koncentracije jona u razblaženim rastvorima jakih elektrolita (do 0,01 mol/dm³).

7.7. SLABI ELEKTROLITI

7.7.1. Konstanta disocijacije

Za razliku od jakih elektrolita, reakcija slabih kiselina ili baza sa vodom pri čemu dolazi do disocijacije je **povratan proces**. Na ove reakcije se može primeniti zakon o dejstvu masa, tj. može se izraziti konstanta ravnoteže na isti način kao za bilo koju povratnu reakciju.

Uzmimo kao primer reakciju disocijacije sirćetne kiseline koja se može predstaviti sledećom hemijskom jednačinom:



konstanta ravnoteže za ovu reakciju je:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

U razblaženim vodenim rastvorima elektrolita koncentracija vode je praktično nepromenljiva (iznosi oko 55,5 mol/dm³) tako da se množenjem prethodnog izraza sa koncentracijom vode dobija novi izraz i nova konstanta koja se naziva **konstanta disocijacije**:

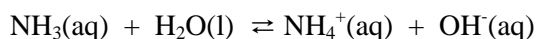
$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K \cdot 55,5 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

Konstanta disocijacije se obeležava na sledeći način:

konstanta disocijacije slabe kiseline: K_a

konstanta disocijacije slabe baze: K_b

U razblaženom vodenom rastvoru amonijaka povratna reakcija interakcije sa vodom može se predstaviti sledećom hemijskom jednačinom:

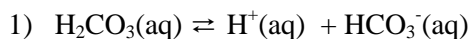


konstanta disocijacije za ovu slabu bazu je:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]}$$

Kiseline koje sadrže više od jednog vodonikovog atoma koji može preći u stanje jona (npr. H₂CO₃; H₂S; H₃PO₄ itd) nazivaju se višebazne kiseline ili poliprotične kiseline.

Njihova disocijacija teče postupno u onoliko stupnjeva koliko ima vodonikovih atoma koji mogu jonizovati. Uzmimo kao primer ugljenu kiselinu, njena disocijacija teče u dva stupnja koji se mogu predstaviti sledećim hemijskim jednačinama:



Za prvi stupanj disocijacije konstanta ravnoteže bila bi:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

a za drugi stupanj izraz bi bio sledeći:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Treba napomenuti da koncentracije koje figurišu u izrazima za konstante disocijacije predstavljaju **ravnotežne koncentracije**, to jest one koncentracije jonskih vrsta i nedisosovanih molekula slabog elektrolita koje se nalaze u rastvoru u momentu uspostavljanja ravnoteže.

Vrednost konstante disocijacije zavisi samo od prirode elektrolita i temperature. Ista se ne menja pri promeni početne koncentracije elektrolita, a ne menja se u prisustvu drugih jona, čak ni u prisustvu jakog elektrolita sa zajedničkim jonom. Konstante disocijacije nekih slabih kiselina i baza date su u sledećoj tabeli.

Tabela 7.4. Konstante disocijacije nekih slabih kiselina i baza [mol/dm³]

Kiselina/baza	Formula	K ₁	K ₂	K ₃
Azotasta	HNO ₂	4·10 ⁻⁴		
Benzoeva	C ₆ H ₅ COOH	6,6·10 ⁻⁵		
Borna	H ₃ BO ₃	5,8·10 ⁻¹⁰		
Fenol	C ₆ H ₅ OH	1,0·10 ⁻¹⁰		
Fosforna	H ₃ PO ₄	7,5·10 ⁻³	6,3·10 ⁻⁸	2,2·10 ⁻¹³
Mravlja	HCOOH	1,8·10 ⁻⁴		
Oksalna	H ₂ C ₂ O ₄	5,9·10 ⁻²	6,4·10 ⁻⁵	
Sirćetna	CH ₃ COOH	1,8·10 ⁻⁵		
Ugljena	H ₂ CO ₃	4,3·10 ⁻⁷	5,6·10 ⁻¹¹	
Amonijak	NH ₃	1,8·10 ⁻⁵		
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	4,2·10 ⁻¹⁰		
Dimetilamin	(CH ₃) ₂ NH	7,4·10 ⁻⁴		
Etilamin	C ₂ H ₅ NH ₂	4,6·10 ⁻⁴		
Piridin	C ₆ H ₅ N	1,5·10 ⁻⁹		

Treba uvek imati u vidu da što je veća vrednost konstante disocijacije kiseline ili baza to je dati elektrolit jača kiselina ili baza. Odnosno, to znači da što je veća vrednost konstante disocijacije položaj ravnoteže disocijacije je više pomeren u korist jonizovanog oblika elektrolita.

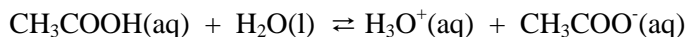
Može se zapaziti da je kod višebaznih (poliprotičnih) kiselina uvek najveća prva konstanta disocijacije, zatim sledi druga pa treća ako je ima. Ovo smanjenje jačine kiselina je uglavnom zbog sve veće teškoće odvajanja pozitivno naelektrisanog protona od negativno naelektrisanog anjona date višebazne kiseline.

Konstanta disocijacije je bolje merilo za poređenje jačine elektrolita od stepena elektrolitičke disocijacije s obzirom da ne zavisi od koncentracije datog elektrolita.

Na bazi poznatih vrednosti konstanti disocijacija može se izračunati koncentracija vodonikovih odnosno, hidroksidnih jona u rastvorima slabih kiselina ili baza, kada im je poznata koncentracija. Pored toga, poznavajući vrednost konstante disocijacije mogu se izračunati koncentracije ostalih jonskih vrsta (osim H^+ i OH^- jona) u rastvorima slabih elektrolita. Pri dodatku nekog jakog elektrolita u rastvor slabe kiseline ili baze dolazi do promene koncentracije pojedinih jonskih vrsta, što se takođe može izračunati na bazi poznate konstante disocijacije slabog elektrolita.

7.7.1.1. Izračunavanje koncentracije H^+ i OH^- jona

Uzmimo kao primer sirćetnu kiselinu, ali se izračunavanje može odnositi na bilo koju jednobaznu kiselinu. Disocijacija sirćetne kiseline može se predstaviti u najjednostavnijem obliku:



a konstanta disocijacije sledećim izrazom:

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

Pošto pri disocijaciji sirćetne kiseline nastaje jednak broj H^+ i CH_3COO^- jona, to su i njihove koncentracije u rastvoru jednake. Na osnovu ovoga moguće je u ovom izrazu koncentraciju acetatnih jona zameniti koncentracijom vodonikovih jona:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

Ravnotežna koncentracija molekulskog oblika sirćetne kiseline, $[CH_3COOH]$, jednaka je početnoj koncentraciji sirćetne kiseline, c , umanjenoj za koncentraciju dela koji je

disosovao, a on je jednak koncentraciji nastalih jona. Odavde sledi da je $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - [\text{H}^+]$, pa se zamenom dobija:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]}$$

Koncentracija vodonikovih jona u rastvorima slabe kiseline dobija se rešavanjem kvadratne jednačine koja se dobija na osnovu prethodnog izraza:

$$[\text{H}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}^+] - K_a \cdot c = 0$$

Rešenje ove kvadratne jednačine je sledeće:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c}$$

Mnogo prostiji izraz za izračunavanje koncentracije vodonikovih jona u rastvoru slabe kiseline može se dobiti ako se u prethodnom izrazu u imeniocu zanemari koncentracija vodonikovih jona. Ovo se može uraditi uz pretpostavku da je, zbog male disocijacije slabe kiseline, ravnotežna koncentracija nedisosovane kiseline praktično jednaka početnoj koncentraciji $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c}$$

Rešavanjem po $[\text{H}^+]$ se dobija prostiji izraz za izračunavanje koncentracije vodonikovih jona u rastvorima slabih kiselina:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

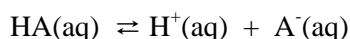
Na analogan način se može izvesti obrazac za izračunavanje koncentracije hidroksidnih jona u rastvorima slabe baze:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

Treba napomenuti, i svakako uzeti u obzir, da izračunavanja po uprošćenim izrazima i daju zadovoljavajuće rezultate samo pri stvarno maloj disocijaciji (maksimalno do 3%) to jest, vrednost koncentracije vodonikovih jona ne bi smela da pređe 3% vrednosti početne stehiometrijske koncentracije slabe kiseline odnosno baze. Kada ovi uslovi nisu zadovoljeni, izračunavanje po uprošćenim izrazima dovodi do velike greške pa se mora koristiti egzaktan izraz.

7.7.2. Ostvaldov zakon razblaženja

Kako je već rečeno, stepen elektrolitičke disocijacije menja se sa koncentracijom rastvora slabog elektrolita. Veza između stepena elektrolitičke disocijacije i koncentracije rastvora može se ostvariti preko konstante disocijacije slabog elektrolita i poznata je kao Ostvaldov zakon razblaženja. Za izvođenje izraza za Ostvaldov zakon razblaženja uzeće se opšti primer slabe kiseline, HA čija se disocijacija može predstaviti sledećom hemijskom jednačinom:



Konstanta disocijacije za ovaj slabi elektrolit je:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Ako se sa c obeleži koncentracija slabog elektrolita, onda će koncentracija jona u rastvoru prema relaciji za izračunavanje na osnovu stepena disocijacije biti: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c \cdot \alpha$ a ravnotežna koncentracija nedisocovanog slabog elektrolita biće stehiometrijska koncentracija umanjena za koncentraciju nastalih jona:

$$[\text{HA}] = c - c \cdot \alpha$$

Zamenom u izraz za konstantu disocijacije slabog elektrolita dobija se:

$$K_a = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c - c \cdot \alpha} = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

S obzirom da je kod većine slabih elektrolita, stepen elektrolitičke disocijacije znatno manji od jedinice to se α u imeniocu prethodnog izraza može zanemariti. Uvođenjem ove aproksimacije, $1 - \alpha \cong 1$ dolazi se do pojednostavljenog izraza za Ostvaldov zakon razblaženja:

$$K = c \cdot \alpha^2$$

Iz ove relacije stepen elektrolitičke disocijacije izražava se kao:

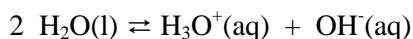
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Treba napomenuti da pojednostavljeni izrazi Ostvaldovog zakona razblaženja daju zadovoljavajuće rezultate, samo ako je α znatno manje od 1 (vrednosti za α do 5%).

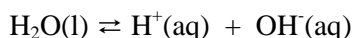
Izrazi za Ostvaldov zakon razblaženja povezuju stepen elektrolitičke disocijacije, koncentraciju slabog elektrolita u rastvoru i konstantu disocijacije. Kada su poznata dva od tri pomenuta parametra, treći se može lako izračunati.

7.7.3. Jonski proizvod vode

Merenja električne provodljivosti pokazala su da je voda veoma slab elektrolit i da u veoma maloj meri disosuje prema jednačini:



Ili, u pojednostavljenom prikazu:



Konstanta ravnoteže za povratnu reakciju disocijacije vode je:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

U razblaženim vodenim rastvorima koncentracija vode ostaje praktično konstantna, s obzirom na njenu visoku vrednost ($55,5 \text{ mol/dm}^3$ u čistoj vodi) tako da male promene neće uticati na vrednost konstante. Uzimajući u obzir ovu činjenicu, moguće je i levu i desnu stranu prethodnog izraza pomnožiti sa koncentracijom vode, a proizvod $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ je nova konstanta koja se naziva **jonski proizvod vode** i obeležava se obično sa K_w :

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$$

Jonski proizvod vode je **proizvod koncentracija vodonikovih i hidroksidnih jona u vodenim rastvorima i konstantna je vrednost na konstantnoj temperaturi**. Vrednost jonskog proizvoda zavisi od temperature, kao i sve konstante ravnoteže, i na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ima vrednost od $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$, koja se najviše koristi.

Na osnovu ove relacije i jednačine reakcije disocijacije vode sledi da je u čistoj vodi koncentracija vodonikovih jona jednaka koncentraciji hidroksidnih jona i iznosi 10^{-7} mol/dm^3

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{dm}^6} = 10^{-7} \text{ mol} / \text{dm}^3$$

Bilo gde da je prisutna voda, kao čista voda ili kao rastvarač u razblaženim rastvorima kiselina, baza ili soli, jonski proizvod ima uvek istu, konstantnu vrednost. Dodatkom raznih elektrolita u vodu menja se samo koncentracija vodonikovih ili hidroksidnih jona, ali tako da njihov proizvod uvek ima vrednost jonskog proizvoda vode. Na primer, pri dodatku kiseline u čistu vodu povećaće se koncentracija vodonikovih jona, što će poremetiti stanje ravnoteže i dovesti do ubrzanog spajanja vodonikovih i hidroksidnih jona u molekule vode sve dok se ponovo ne uspostavi hemijska ravnoteža. U novom stanju ravnoteže biće veća koncentracija vodonikovih jona nego pre, a manja koncentracija hidroksidnih jona, ali će njihov proizvod ostati isti. Pri

dotatku baze u vodu dešava se sličan proces, samo što se na kraju dobija stanje gde je veća koncentracija hidroksidnih jona, a manja koncentracija vodonikovih jona.

Poznavanje vrednosti jonskog proizvoda vode omogućava izračunavanje koncentracije vodonikovih jona u vodenim rastvorima ako je poznata koncentracija hidroksidnih jona, i obrnuto. Za izračunavanja koriste se izrazi koji se dobijaju rešavanjem izraza za jonski proizvod vode ili po koncentraciji vodonikovih jona ili po koncentraciji hidroksidnih jona.

$$\text{a) } [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{b) } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

7.7.4. Vodonični eksponent, pH i pOH

Uobičajeni način za izražavanje kiselosti, odnosno baznosti rastvora je vodonični eksponent ili pH. Ovaj način izražavanja kiselosti uveden je početkom ovog veka (Sorensen, 1909) iz praktičnih razloga. Uglavnom se koristi kod razblaženih rastvora čija je koncentracija manja od 1 mol/dm³. Matematički, se **pH definiše kao negativni dekadni logaritam koncentracije vodonikovih jona**, i može se predstaviti sledećim izrazom:

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

Analogno veličini pH može se definisati i **pOH kao negativni dekadni logaritam koncentracije hidroksidnih jona**.

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

U izrazima za pH odnosno pOH koncentracija vodonikovih, odnosno hidroksidnih jona, treba uvek da bude izražena u jedinicama mol/dm³.

Radi ustanovljavanja veze između pH i pOH polazi se od izraza za jonski proizvod vode

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

Logaritmovanjem obe strane ovog izraza i množenjem sa (-1) dobija se:

$$\log [\text{H}^+] + \{-\log [\text{OH}^-]\} = 14$$

Odgovarajuća zamena daje konačni izraz koji povezuje pH i pOH:

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

Na osnovu ovog izraza lako se može izračunati vrednost pH kada je poznata vrednost pOH i obrnuto. Treba napomenuti da ovaj izraz važi samo za sobnu temperaturu kada je vrednost jonskog proizvoda vode 10⁻¹⁴; na drugim temperaturama zbir vrednosti pH i pOH imaće drugu vrednost.

Za čistu vodu važi da je $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ jer u istoj meri nastaju H^+ i OH^- joni.

Pri dodatku kiseline ili baze u vodu dolazi do promene koncentracije vodonikovih i hidroksidnih jona, što ima za posledicu i promenu pH odnosno pOH. Pošto je pH negativni dekadni logaritam, onda sa porastom vrednosti pH opada koncentracija vodonikovih jona u rastvoru i obrnuto. Pošto je pH logaritamska funkcija **promena pH vrednosti od jedne pH jedinice označava promenu koncentracije vodonikovih jona od 10 puta, a promena od 2 pH jedinice 100 puta, 3 pH jedinice 1000 puta itd.**

Vrednost pH nekog rastvora ekperimentalno se može odrediti uglavnom na dva načina, elektrohemijski (pH-metrom) ili kolorimetrijski (merenje obojenosti rastvora indikatora).

Poznavanje vrednosti pH u nekom rastvoru od velikog je značaja, pogotovo ako taj rastvor dolazi u dodir sa živim organizmima jer pH sredine veoma utiču na životne procese, kako kod životinja, tako i kod biljaka, a pogotovo kod mikroorganizama koji praktično žive u rastvorima. Tako, na primer pH sredine utiče na propustljivost membrane ćelija, aktivnost enzima, vezivanje kiseonika za hemoglobin itd.

Poznavajući sastav vodenog rastvora, to jest znajući koje komponente su rastvorene i u kojoj koncentraciji, moguće je na osnovu zakonitosti koje su ovde date izračunati koncentraciju vodonikovih jona, odnosno pH u nekom rastvoru. Podrazumeva se da je na osnovu istih zakonitosti takođe moguće tačno proračunati sastav rastvora u cilju dobijanja željene koncentracije vodonikovih jona u tom rastvoru, to jest željeni pH.

Kod izračunavanja iz ove oblasti treba uvek imati na umu da je pH samo drukčije izražena koncentracija vodonikovih jona i da se ove dve veličine lako mogu preračunavati jedna u drugu. Drugim rečima, kada je poznata koncentracija vodonikovih jona u nekom rastvoru, poznat je i pH i obrnuto.

Koncentracija vodonikovih jona u nekom rastvoru kada je poznat pH tog rastvora (na primer, dobijen merenjem pH-metrom) lako se izračunava rešavanjem izraza za pH po $[\text{H}^+]$:

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

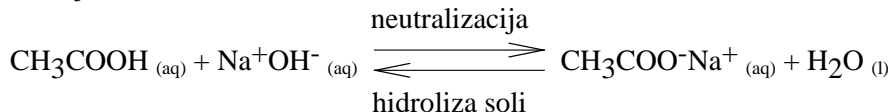
Analogno se dobija izraz za $[\text{OH}^-]$:

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

7.7.5. Hidroliza soli

Rastvori pojedinih soli u vodi pokazuju neutralnu reakciju (npr. NaCl , KNO_3) dok rastvori drugih soli (iako su u pitanju neutralne soli) daju baznu (npr. CH_3COONa , KCN) ili kiselu reakciju (npr. NH_4Cl). Razlog ovoj pojavi je reakcija koja se dešava u vodenim rastvorima soli a naziva se **hidroliza soli. Hidroliza soli je reakcija jona nastalih disocijacijom soli sa vodom.**

S obzirom da soli nastaju reakcijom između kiselina i baza koja se naziva neutralizacija, reakciju hidrolize možemo smatrati kao suprotnu reakciju reakciji neutralizacije.



Kao što smo već videli, ne podležu sve soli u vodenim rastvorima reakciji hidrolize. Da li će neka so hidrolizovati ili ne zavisi od njenog porekla.

Soli nastale neutralizacijom jake kiseline jakom bazom ne podležu reakciji hidrolize. Rastvori ovih soli reaguju neutralno.

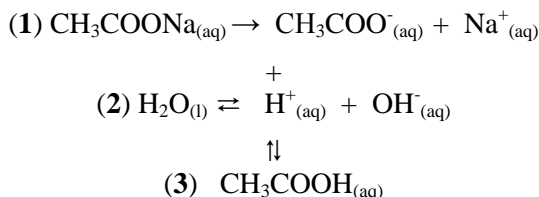
Soli slabe kiseline i jake baze podležu hidrolizi i rastvori ovakvih soli reaguju bazno. Nasuprot njima, rastvori soli slabe baze i jake kiseline reaguju kiselo.

Soli slabih baza i slabih kiselina takođe podležu reakciji hidrolize, a reakcija rastvora ovih soli će zavisiti od vrednosti konstanti disocijacije slabe baze i slabe kiseline. Ukoliko je slaba kiselina nešto jači elektrolit od slabe baze, rastvor će reagovati slabo kiselo i obrnuto.

Iz svega ovoga vidi se da reakciji hidrolize podležu sve soli koje, da tako kažemo, u svom sastavu imaju slabi elektrolit. Reakcija rastvora ovakvih soli može se predvideti na osnovu jačine elektrolita od kojih so potiče: reakcija rastvora će biti "na strani" jačeg elektrolita. Tako rastvor soli slabe kiseline i jake baze reagovaće bazno.

Na primeru natrijum-acetata, soli slabe kiseline i jake baze, prikazaće se ravnoteže koje su prisutne u rastvoru ove soli, i izvešće se izrazi za izračunavanje konstante hidrolize, koncentracije hidroksilnih jona i stepena hidrolize.

Ravnoteže koje su prisutne u vodenom rastvoru natrijum-acetata mogu se prikazati na sledeći način:

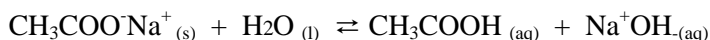


Slika 7.2. Ravnoteže u rastvoru natrijum-acetata

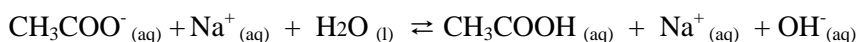
Voda kao veoma slab (amfoteran) elektrolit disocira u veoma maloj meri dajući H^+ i OH^- jone (reakcija 2) Natrijum-acetat prilikom rastvaranja u vodi, kao jak elektrolit, praktično potpuno disosuje dajući natrijumov katjon i acetatni anjon (reakcija 1). Kada se u istom rastvoru pored veoma niske koncentracije H^+ jona, nađe visoka koncentracija acetatnih jona, mora se uspostaviti hemijska ravnoteža povratne reakcije disocijacije sirćetne kiseline (reakcija 3). Acetatni joni nastali disocijacijom natrijum-acetata vezivaće H^+ jone nastale disocijacijom vode. Na taj način se remeti hemijska ravnoteža reakcije 2 pa će molekuli vode daljom disocijacijom težiti da nadoknade

"manjak" H^+ jona, sve dok se ne uspostavi hemijska ravnoteža u reakciji 3. U stanju ravnoteže, biće manjak H^+ jona (vezali su se u nedisosovanu CH_3COOH reakcija 3) i višak OH^- jona (nastalih remećenjem ravnoteže u reakciji 2). Zbog toga vodeni rastvor natrijum-acetata reaguje bazno.

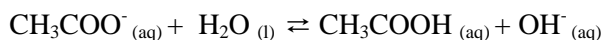
Hemijska reakcija koja se dešava pri rastvaranju natrijum-acetata predstavlja se sledećom hemijskom jednačinom:



Ili u jonskom obliku:



Pošto natrijumov katjon ostaje nepromenjen i pojavljuje se i sa leve i desne strane strelice može se skratiti, reakcija se tako svodi na reakciju acetatnog jona sa vodom:



Konstanta ravnoteže ove povratne reakcije izražava se kao:

$$K = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [H_2O]}$$

Koncentracija vode se uključuje u konstantu množenjem prethodne relacije (i leve i desne strane) sa koncentracijom vode, koja se praktično ne menja u toku reakcije. Na ovaj način dobija se nova konstanta, konstanta hidrolize:

$$K \cdot [H_2O] = K_h = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Množenjem brojioca i imenioca izraza za konstantu hidrolize sa $[H^+]$ dobija se:

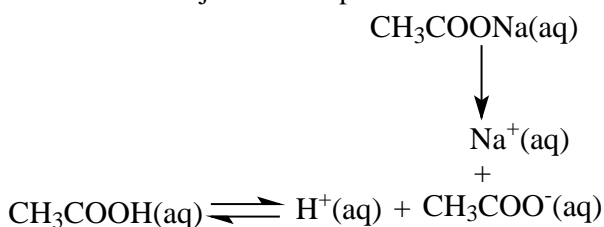
$$K_h = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Iz ovog izraza sledi da se konstanta hidrolize soli nastale od slabe kiseline i jake baze dobija jednostavnim delenjem jonskog proizvoda vode i konstante disocijacije slabe kiseline. Vidi se konstanta hidrolize, koja određuje položaj ravnoteže u reakciji, zavisi od vrednosti jonskog proizvoda vode na datoj temperaturi i vrednosti konstante disocijacije slabog elektrolita, u ovom slučaju slabe kiseline. Ovo je potpuno u skladu sa razmatranjem ravnoteža u rastvoru natrijum-acetata gde se vidi da obim hidrolize soli praktično zavisi od ravnoteža koje su određene jonskim proizvodom vode i konstantom disocijacije slabe kiseline. Takođe, se može zaključiti da će veći obim hidrolize pokazivati slabiji elektroliti, to jest što je slabiji elektrolit prisutan u sastavu soli to je veći obim hidrolize soli.

7.7.6. Pufferi

Pufferi (puferske smeše ili regulatori pH) predstavljaju takve sisteme koji su sposobni da se odupiru promeni pH u rastvorima. Pufferi imaju važnu ulogu u održavanju određenog nivoa kiselosti u biološkim sistemima. Za mnoge telesne tečnosti kažemo da su "puferovane", tj. njihovo pH se održava u relativno uskim granicama. Pripremanje puferskih sistema zauzima jedno od značajnih mesta u laboratorijskom radu, posebno u biohemijskim i fiziološkim laboratorijama. Ispitivanje aktivnosti enzima, izolacija pojedinih makromolekula, rad sa biljnim kulturama i uzgoj mikroorganizama zahtevaju rastvore tačno određene pH vrednosti, koja se neće menjati tokom reakcije odnosno tokom rasta kulture mikroorganizama.

Pufferi ili puferske smeše se sastoje od slabe kiseline i njene soli koja sadrži isti anjon ili od slabe baze i njene soli koja sadrži isti katjon. Delovanje puferskih smeša možemo predstaviti kao poseban slučaj delovanja zajedničkog jona u rastvorima slabih elektrolita. Uzmimo, na primer, smešu sirćetne kiseline i njene soli, natrijum-acetata, koji se nalaze u istom rastvoru i prema tome predstavljaju pufersku smešu. Prisustvo jakog elektrolita u rastvoru, natrijum-acetata, kao soli sa zajedničkim jonom, suzbija disocijaciju sirćetne kiseline. Zbog toga ovaj rastvor može da sadrži visoke koncentracije nedisosovanih molekula sirćetne kiseline a takođe i visoke koncentracije anjona acetata. Ovo je šematski prikazano na slici 7.3.



Slika 7.3. Ravnoteže u acetatnom puferskom sistemu

S obzirom na ovo ovaj rastvor će se moći odupirati promeni pH pri dodatku izvesne količine jake baze ili jake kiseline. Naime, kada se doda malo jake kiseline (npr. HCl) acetatni joni će reagovati sa viškom H^+ jona, pri čemu će nastati nedisosovana CH_3COOH ; kada se doda jaka baza (npr. NaOH) reagovaće CH_3COOH sa NaOH i nastaće H_2O i CH_3COO^- . U oba ova slučaja relativno niska koncentracija H^+ jona ostaje uglavnom nepromenjena; menjaju se samo malo relativno visoke koncentracije CH_3COOH i CH_3COO^- . Međutim, ove promene ne utiču bitno na nisku koncentraciju vodonikovih jona, to jest na pH rastvora. Sve dok u rastvoru imamo dovoljne količine CH_3COOH i CH_3COO^- , ovaj sistem će igrati ulogu pufera.

Postoje mnogi puferski sistemi, od kojih ćemo navesti samo četiri, koji su najznačajniji a samim tim se i najviše koriste. To su: acetatni puferski sistem (CH_3COOH ,

CH₃COONa); amonijačni (NH₃, NH₄Cl); karbonatni (NaHCO₃, Na₂CO₃) i fosfatni (NaH₂PO₄ i Na₂HPO₄ ili Na₂HPO₄ i Na₃PO₄). Ovi sistemi se mogu podeliti u dve grupe - kisele i bazne puferske sisteme.

Za izračunavanje koncentracije H⁺ jona u puferskom sistemu polazi se od konstante disocijacije slabog elektrolita. Izvođenje obrasca razmotriće se na primeru acetatnog puferskog sistema. Ravnoteže u jednom takvom rastvoru prikazane su na slici .

Konstanta disocijacije sirćetne kiseline:

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

Rešavanjem ovog izraza po koncentraciji vodonikovih jona dobija se:

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

S obzirom da pri dodatku soli kao jakog elektrolita sa zajedničkim jonom dolazi do suzbijanja disocijacije kiseline može se smatrati da je u tom rastvoru ravnotežna koncentracija nedisosovane sirćetne kiseline praktično jednaka stehiometrijskoj koncentraciji dodate sirćetne kiseline, c_k:

$$[CH_3COOH] = c_k$$

Zbog praktično potpune disocijacije soli, može se smatrati da je ravnotežna koncentracija acetatnih jona jednaka koncentraciji dodate soli, c_s:

$$[CH_3COO^-] = c_s$$

Zamenom u relaciji za koncentraciju vodonikovih jona a na osnovu prethodnih relacija dobija se konačni izraz:

$$[H^+] = \frac{c_k}{c_s} \cdot K_a$$

Na analogan način dolazi se do relacije za izračunavanje koncentracije hidroksidnih jona u puferskim rastvorima koji se sastoje od slabe baze i njene soli (npr. amonijačni pufer).

$$[OH^-] = \frac{c_b}{c_s} \cdot K_b$$

Ukoliko se želi direktno računati koncentracija H⁺ jona u takvim puferskim sistemima ovaj izraz se može transformisati preko jonskog proizvoda vode, pri čemu se dobija:

$$[H^+] = \frac{c_k \cdot K_w}{c_s \cdot K_b}$$

Iz dobijenih izraza za izračunavanje koncentracije vodonikovih jona u puferkim rastvorima, sledi da koncentracija ovog jona **zavisu samo od odnosa koncentracija kiseline i njene soli sa jakom bazom ili odnosa koncentracija baze i njene soli sa jakom kiselinom i konstante disocijacije slabe kiseline ili baze.**

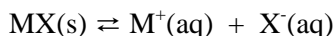
Prema tome, prilikom razblaživanja puferkih sistema vodom ne dolazi do promene pH rastvora jer se ne menja odnos koncentracija slabe kiseline i njene soli ili slabe baze i njene soli.

Apsolutna vrednost koncentracija slabe kiseline i njene soli ili slabe baze i njene soli određuje **puferski kapacitet**, veličinu koja nam govori o sposobnosti puferkog sistema da se odupire promeni pH pri dodatku male količine jake kiseline ili baze. Što je veća vrednost koncentracija slabe kiseline i njene soli ili slabe baze i njene soli to je veći puferski kapacitet odnosno može se dodati veće količina jake kiseline ili baze a da ne dođe do promene pH vrednosti pufera. Ako su koncentracije slabe kiseline i njene soli ili slabe baze i njene soli međusobno jednake pufer će se jednako odupirati dodatku male količine jake kiseline ili baze i imaćemo maksimalni puferski kapacitet. Ukoliko su prisutne različite koncentracije slabe kiseline i njene soli ili slabe baze i njene soli puferski kapacitet biće limitiran nižom koncentracijom bilo slabe kiseline i njene soli ili slabe baze i njene soli.

7.8. PROIZVOD RASTVORLJIVOSTI

Proizvod rastvorljivosti je veličina karakteristična za teško rastvorljiva jedinjenja. Teško rastvorljiva jedinjenja su ona koja se slabo rastvaraju u nekom rastvaraču, to jest koncentracija rastvorka u zasićenom rastvoru je veoma mala.

Pri dodatku neke teško rastvorljive soli u vodu u dovoljnoj količini da se nagradi zasićeni rastvor, uspostavlja se dinamička ravnoteža između čvrste faze i jona soli u rastvoru. Ako se dodata so označi sa MX onda se ovaj proces može prikazati sledećom hemijskom jednačinom:



Očigledno je da ova reakcija predstavlja jednu heterogenu ravnotežu, tako da prilikom pisanja konstante ravnoteže u obzir se uzimaju samo one supstance čija koncentracija može da se menja. Konstanta koja je karakteristična za ovaj vid ravnoteže se naziva **proizvod rastvorljivosti**.

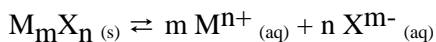
$$P_{MX} = [M^+] \cdot [X^-] \text{ [mol}^2/\text{dm}^3 \text{ ili mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}]$$

gde su: $[M^+]$ i $[X^-]$ koncentracije jona teško rastvorljivog jedinjenja u njegovom **zasićenom rastvoru**.

Proizvod rastvorljivosti se može definisati kao: **proizvod koncentracija jona teško rastvorljivog jedinjenja u njegovom zasićenom rastvoru**. Ova konstanta

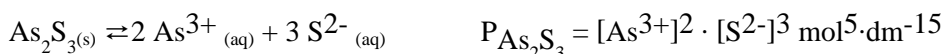
pored prirode teško rastvorljivog jedinjenja, kao i sve konstante ravnoteže, zavisi od temperature, tako da se obično pored vrednosti proizvoda rastvorljivosti daje i temperatura na kojoj je izvršeno merenje. Ukoliko ista nije navedena, podrazumeva se da je to sobna temperatura (298 K).

Kod složenijih jedinjenja proizvod rastvorljivosti se piše na sledeći način:



$$P_{M_m X_n} = [M^{n+}]^m \cdot [X^{m-}]^n \quad [(mol/dm^3)^{m+n}]$$

Na primer,



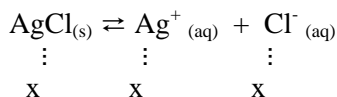
Proizvod rastvorljivosti je značajna veličina u hemiji, posebno u analitičkoj hemiji, gde se dosta radi sa talozima teško rastvorljivih jedinjenja. Poznavanje vrednosti proizvoda rastvorljivosti omogućava da se pojedine pojave u vezi sa teško rastvorljivim jedinjenjima mogu predvideti a neke vrednosti i izračunati.

7.8.1. Proizvod rastvorljivosti i rastvorljivost

Rastvorljivost neke soli ili druge supstance je **koncentracija zasićenog rastvora te supstance** izražava se u mol/dm³ (zbog toga se negde može naći izraz molarna rastvorljivost). Kako je proizvod rastvorljivosti proizvod koncentracija jona teško rastvorljivog elektrolita u **zasićenom rastvoru** odmah postaje jasna veza između ove dve veličine.

Ako je poznata rastvorljivost nekog elektrolita lako se može izračunati proizvod rastvorljivosti. Naravno, proizvod rastvorljivosti će biti za onu temperaturu na kojoj je izmerena i rastvorljivost. Treba napomenuti da je ovo jedan od načina kako se eksperimentalno dolazi do vrednosti proizvoda rastvorljivosti. Isto tako, ako je poznata vrednost proizvoda rastvorljivosti može se lako izračunati rastvorljivost dotičnog jedinjenja, naravno na temperaturi na kojoj je data vrednost proizvoda rastvorljivosti.

Na primeru srebro-hlorida, AgCl, biće prikazana veza između proizvoda rastvorljivosti i rastvorljivosti. Sa x će se označiti rastvorljivost srebro-hlorida to jest njegova koncentracija u zasićenom rastvoru. Ravnoteža u heterogenom sistemu AgCl/voda može se predstaviti sledećom hemijskom jednačinom:



Iz ove jednačine se vidi da su koncentracije jona srebra i hlorida međusobno jednake (x) i obe jednake rastvorljivosti, AgCl. Prema tome:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$$

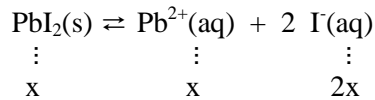
Ove koncentracije se mogu zameniti u izrazu za proizvod rastvorljivosti, s obzirom da se odnose na **zasićeni rastvor**. Tako se dobija:

$$P = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = x \cdot x = x^2$$

Iz ove relacije se lako može izračunati rastvorljivost, x:

$$x = \sqrt{P_{\text{AgCl}}}$$

Kod složenijih jedinjenja se postupa na isti način. Na primer, ravnoteža u sistemu PbI_2/voda se može predstaviti sledećom hemijskom jednačinom:



Pošto disocijacijom nastaje jedan jon olova i dva jona jodida, koncentracija jodida u rastvoru će biti dva puta veća (2x) od koncentracije jona olova (x). S obzirom na ovo sledi:

$$[\text{Pb}^{2+}] = x \quad \text{a} \quad [\text{I}^{-}] = 2x$$

Zamenom u izraz za proizvod rastvorljivosti, slično kao i u prethodnom slučaju, dobija se:

$$P = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4 \cdot x^3$$

Iz ove relacije lako se može izračunati x:

$$x = \sqrt[3]{\frac{P_{\text{PbI}_2}}{4}}$$

7.8.2. Suzbijanje rastvorljivosti

Efekat dodatog zajedničkog jona je veoma značajan za teško rastvorljiva jedinjenja. Iako proizvod rastvorljivosti ostaje konstantan, dodatkom elektrolita sa zajedničkim jonom koncentracija pojedinih jona može se menjati u veoma širokim granicama.

Ukoliko se želi svesti koncentracija jednog jona, koji je prisutan u rastvoru, na određeni nivo, to jest na određenu koncentraciju, iz proizvoda rastvorljivosti može se izračunati do koje koncentracije treba povećati koncentraciju drugog jona.

Izračunavanja ovoga tipa svode se na rešavanje izraza za proizvod rastvorljivosti po koncentraciji jona koja se izračunava ako je poznata koncentracija drugog jona. Na primer, ako se uzme opšti izraz za proizvod rastvorljivosti:

$$P = [\text{M}^+] \cdot [\text{X}^-]$$

Ako je poznata koncentracija X^- jona, koncentracija M^+ jona će biti:

$$[M^+] = \frac{P_{MX}}{[X^-]}$$

Ukoliko je poznata koncentracija M^+ jona, koncentracija X^- jona će biti:

$$[X^-] = \frac{P_{MX}}{[M^+]}$$

I kod složenijih jedinjenja postupa se na isti način, samo će krajnji izrazi biti nešto složeniji.

8. OKSIDACIJA I REDUKCIJA. OSNOVI ELEKTROHEMIJE

8.1. OKSIDACIJA I REDUKCIJA

Pored reakcija protolize gde se vrši razmena protona, u osnovni tip hemijskih reakcija, spadaju reakcije oksido-redukcije. Reakcije oksido-redukcije (redoks reakcije) su takva vrsta hemijskih reakcija pri kojima dolazi do prenosa elektrona sa čestice jednog reaktanta na čestice drugog reaktanta. Pri tome neke čestice moraju da otpuštaju elektrone, a druge da primaju te elektrone. U tom smislu se definišu dva procesa koja uvek teku zajedno, oksidacija i redukcija pri čemu je oksidacija otpuštanje elektrona a redukcija je primanje elektrona.

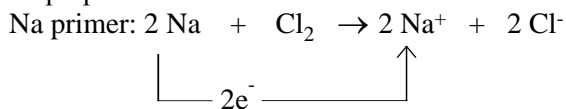
U ovim reakcijama dolazi do razmene (primopredaje) elektrona, pri čemu elektroni prelaze sa čestice na česticu, a broj otpuštenih i primljenih elektrona mora biti jednak.

8.1.1. Oksidacioni broj

Da bi se mogao odrediti broj razmenjenih elektrona u reakcijama oksido-redukcije uvodi se neka vrsta uslovne jedinice koja se naziva **oksidacioni broj** i pripisuje se po jedinom atomu, bilo da se nalazi u nekom molekulu, složenom jonu, ili u elementarnom stanju. U stvari, oksidacioni broj predstavlja merilo **oksidacionog stanja** atoma koje se menja u reakcijama oksido-redukcije, zbog čega se menja i oksidacioni broj. Na osnovu promene oksidacionih brojeva učesnika reakcije oksido-redukcije može se odrediti broj primljenih i otpuštenih elektrona.

Oksidacioni broj predstavlja način određivanja uslovnog naelektrisanja atoma u molekulima ili složenim jonima na osnovu dogovorenih načela. Ovaj broj ne bi trebalo mešati sa stvarnim nabojem jona, mada se oni u nekim slučajevima mogu poklapati.

U reakcijama nastajanja supstanci sa jonskom vezom, primanje i otpuštanje elektrona je takoreći u potpunosti definisano.



Ovde je jasno da su dva atoma natrijuma otpustila dva elektrona koje je primio molekul hlora, pri čemu su nastala dva jona natrijuma sa nabojem od jednog pozitivnog elementarnog naelektrisanja i dva jona hlora sa nabojem od jednog negativnog elementarnog naelektrisanja.

Otpuštanje i primanje elektrona, koje se može pripisati pojedinim atomima, kod kovalentnih supstanci nije tako jednoznačno definisano kao kod jonskih jedinjenja.

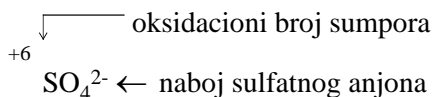
Kod kovalentnih jedinjenja uzimaju se u obzir pomeranja elektrona pri građenju molekula od atoma različitih elemenata, pri čemu nastaje polarna kovalentna veza. Pri tome elektroni, usled razlike u elektronegativnosti pojedinih atoma, mogu biti pomereni od atoma koji posmatramo ako drugi atom ima veću elektronegativnost, ili ka posmatranom atomu, ukoliko on ima veću elektronegativnost od drugog atoma. Ukoliko su elektroni pomereni ka posmatranom atomu, oksidacioni broj ima negativan predznak a vrednost je određena brojem pomerenih elektrona, a ako su pomereni od posmatranog atoma, oksidacioni broj ima pozitivan predznak i njegova vrednost zavisi od broja pomerenih elektrona. Iz ovoga proizilazi da će kod nepolarne kovalentne veze, na primer kod molekula sastavljenih od istih atoma (H_2 ; N_2 ; O_2) oksidacioni broj atoma biti nula (pošto nema pomeranja elektrona).

Iz svega ovoga proizilazi da oksidacioni broj predstavlja uslovno naelektrisanje atoma, nema fizičko značenje, može imati pozitivan i negativan predznak i do njega se dolazi na osnovu dogovorenih pravila.

Oksidacioni broj se piše iznad simbola hemijskog elementa na koji se odnosi, pri čemu se prvo piše predznak, a zatim brojna vrednost. Na primer, oksidacioni broj kiseonika je -2 što se piše ovako:



Naboji (naelektrisanja) jona pišu se desno gore od simbola i to tako da se prvo piše brojna vrednost naboja jona a zatim predznak.



Pravila za pripisivanje oksidacionih brojeva atomima pojedinih elemenata, mogu se svesti na sledeće:

Svi hemijski elementi u elementarnom stanju imaju oksidacioni broj jednak nuli.

Svi jednoatomni joni imaju oksidacioni broj koji odgovara njihovom stvarnom naboju.

Pojedini hemijski elementi imaju, uglavnom, uvek isti oksidacioni broj u svim jedinjenjima.

Tako, kiseonik ima uvek oksidacioni broj -2, (izuzetak peroksidi) vodonik ima uvek oksidacioni broj +1, H (izuzetak hidridi metala), alkalni metali imaju uvek oksidacioni broj +1a zemnoalkalni metali imaju uvek oksidacioni broj +2,

Zbir oksidacionih brojeva atoma elemenata u molekulu hemijskog jedinjenja uvek je nula.

Zbir oksidacionih brojeva u složenom jonu odgovara njegovom naboju.

Pored uobičajenih parametara koje uzimamo u obzir pri pisanju i balansiranju hemijske jednačine kod oksido-redukcionih procesa moramo, pored bilansa atoma učesnika reakcije, voditi računa i o **bilansu elektrona**, to jest broj otpuštenih i primljenih elektrona mora biti isti.

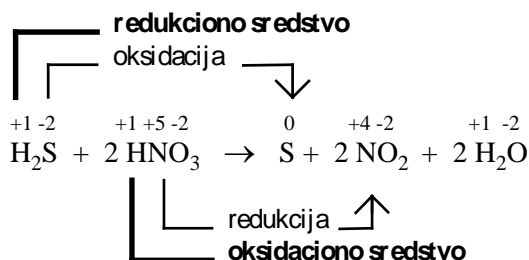
8.1.2. Oksidaciona i redukciona sredstva

Za supstance koje učestvuju u oksido-redukcionim reakcijama koriste se termini **oksidaciono sredstvo** i **redukciono sredstvo**.

Oksidaciono sredstvo je supstanca koja je sposobna da oksidiše drugu supstancu, a redukciono sredstvo je supstanca koja je sposobna da redukuje drugu supstancu.

Na osnovu ovih definicija proizilazi da oksidaciono sredstvo, pošto oksidiše drugu supstancu, mora od nje da primi elektrone, a pri tome se redukuje. Slično tome, redukciono sredstvo redukuje drugu supstancu, otpušta elektrone, i pri tome se samo oksidiše.

Na primeru jedne hemijske jednačine oksido-redukcije prikazaće se odnos oksidacionog i redukcionog sredstva.



Za balansiranje jednačina oksido-redukcionih procesa postoje dve metode: metoda promene oksidacionog broja i metoda polureakcija (elektronsko-jonska metoda)

Princip balansiranja jednačine oksido-redukcionog procesa metodom promene oksidacionog broja sastoji se u tome da ukupno povećanje oksidacionih brojeva svih učesnika u reakciji koji se oksidišu, mora biti jednako ukupnom smanjenju oksidacionih brojeva učesnika koji se redukuju.

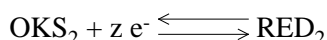
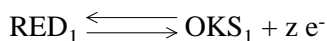
Metoda polureakcija koristi se za reakcije koje se odvijaju u rastvorima gde su učesnici oksido-redukcije uglavnom joni. Kod ove metode procesi oksidacije i redukcije prika-zuju se odvojeno, u obliku takozvanih **polureakcija**. Ove polureakcije se zatim pose-bno balansiraju i na kraju sabiraju u odgovarajućem odnosu (jednak broj

otpuštenih i primljenih elektrona) radi dobijanja izbalansirane hemijske jednačine oksido-redukcijske reakcije.

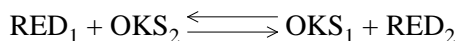
8.2. OSNOVI ELEKTROHEMIJE

8.2.1. Redoks potencijal

Ako se uopšteni oksidovani oblik komponenata učesnika redoks reakcije označi sa "OKS" a redukovani oblik sa "RED" a broj izmenjenih elektrona sa z onda je opšta jednačina redoks procesa:



to jest,



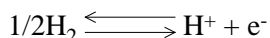
Oksidovani i njemu odgovarajući redukovani oblik komponente nazivaju se **redoks sistemom** (npr. $\text{RED}_1/\text{OKS}_1$).

Do redoks reakcije dolazi kada dođu u dodir čestice dva različita redoks sistema. Kvantitativna mera oksidacione, odnosno redukcijske moći jednog redoks sistema je njegov redoks potencijal.

Ako se u rastvor nekog redoks sistema uroni platinska žica, koja sa sistemom hemijski ne reaguje, na žicu će preći utoliko više elektrona redoks sistema ukoliko je afinitet rastvora redoks sistema prema elektronima manji, odnosno što je njegova oksidaciona moć manja (redukcijska moć veća) Dakle, na platinskoj žici uspostaviće se određeni potencijal karakterističan za dati redoks sistem i on predstavlja redoks potencijal dotičnog sistema.

Može se zaključiti da ukoliko je oksidaciona moć nekog redoks sistema veća njegov redoks potencijal je pozitivniji.

Brojčana vrednost redoks potencijala (u voltima, V) može se dobiti poređenjem sa drugim redoks sistemom za koji, po dogovoru, uzmemo da ima redoks potencijal jednak nuli. Takav redoks sistem je:



u kome je vodonik na platinskoj elektrodi pod normalnim pritiskom (101 325 Pa) a aktivitet vodonikovih jona u rastvoru 1. (Za manje tačna izračunavanja umesto aktiviteta koristi se stehiometrijska koncentracija, što je slučaj i u daljem tekstu) Takva elektroda naziva se standardna vodonikova elektroda (SVE) i njen potencijal se po dogovoru uzima da je jednak 0,00 V. Merenjem elektromotorne sile (razlike potencijala kada je jačina struje jednaka nuli) galvanskog sprega, koji čine standardna vodonikova elektroda kao referentna i platinska žica uronjena u rastvor ispitivanog redoks sistema, dobija se vrednost traženog redoks potencijala. Njegova vrednost zavisi od afiniteta prema elektronima samog redoks sistema kao i odnosa koncentracija oksidovanog i redukovanih oblika redoks sistema. Što je koncentracija oksidovanog oblika redoks sistema veća,

potencijal platinske žice je pozitivniji i obratno. Nernstova jednačina daje vezu između redoks potencijala i koncentracije oksidovanog i redukovano oblika redoks sistema.

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{OKS})}{c(\text{RED})}$$

Na standardnoj temperaturi (25 °C) izraz $\frac{R \cdot T}{F}$ je konstanta.

Izračunavanjem ove vrednosti za standardne uslove i prevođenjem prirodnog u dekadni logaritam dobija se sledeći izraz:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{c(\text{OKS})}{c(\text{RED})}$$

Oznake u izrazu su:

E - potencijal redoks sistema (V)

E° - standardni potencijal redoks sistema (V) pri

$c(\text{OKS}) = c(\text{RED}) = 1$ i

298K

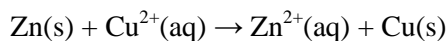
8.2.2. Elektrohemijski spreg

Elektrohemijski spreg se sastoji od dva metalna provodnika koji se nazivaju elektrode u dodiru sa elektroprovodnim medijumom koji se naziva elektrolit.

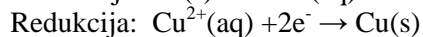
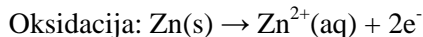
Galvanski spreg je elektrohemijski spreg u kojem se na osnovu odvijanja spontane redoks reakcije proizvodi električna struja.

Na primeru galvanskog sprega cink-bakar objasniće se njegovo funkcionisanje i način računanja razlike potencijala.

Kada se komad cinka potopi u rastvor bakar(II)-sulfata veoma brzo će biti obložen crnom skramom izdvojenog elemntarnog bakra. Spontana redoks reakcija koja se pri tome odigrava može se prikazati sledećom hemijskom jednačinom:



Ova redoks reakcija se sastoji od dve polureakcije koje posebno prikazuju procese oksidacije i redukcije:



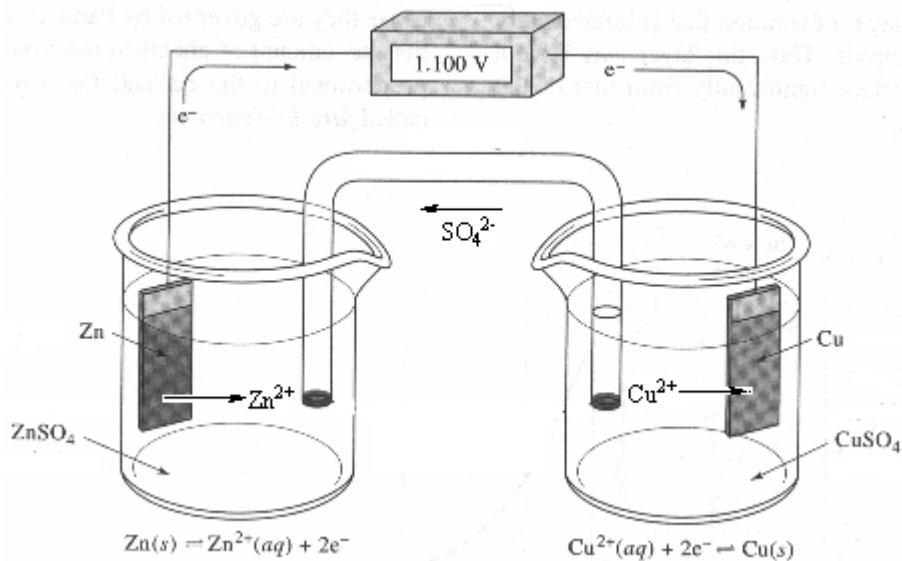
Prenos elektrona se obavlja u samom rastvoru u direktnom kontaktu čestica.

Ukoliko se izvođenje ove hemijske reakcije organizuje tako da se prenos elektrona vrši spoljašnjem električnom kolu tada dobijamo galvanski element koji može da bude stalan izvor električne struje.

Galvanski element baziran na cinku i bakru je poznat kao Danijelov galvanski element po Englezu Danijelu koji ga je prvi napravio 1836. godine da bi obezbedio telegrafiju stabilnim izvorima električne struje.

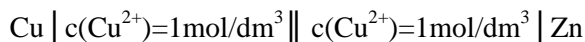
Danijelov galvanski element se sastoji bakarne elektrode koja je uronjena u rastvor bakar(II)-sulfata i elektrode od cinka koja je uronjena u rastvor cink(II)-sulfata. Elektrode i rastvori su u posebnim posudama koje su spojene elektrolitičkim ključem koji predstavlja gel u kome se nalazi visoka koncentracija neke soli i služi za omogućavanje razmene jona između dva rastvora bez njihovog mešanja. U ovako organizovanom elementu između elektroda se javlja potencijalna razlika a kada one spoje žicom poteći će struja kroz nju.

Sa cinkane elektrode atomi cinka prelaze u rastvor pri čemu dva elektrona ostaju na elektrodi i kroz žicu prelaze na bakarnu elektrodu gde prelaze na jone bakra koji su pristigli iz rastvora i vrše njihovu redukciju. Pošto se u posudi sa bakrom sada javlja višak sulfatnih jona oni preko elektrolitičkog ključa prelaze u posudu sa cinkom i na taj način se zatvara krug kretanja jona i elektrona u galvanskom elementu u svi rastvori ostaju elektroneuralni. Ovaj galvanski element će raditi sve dok se ne potroši elektroda od cinka ili dok se ne potroše svi joni bakra iz rastvora. Rad ovog elementa se može zaustaviti i prekidanjem protoka struje kroz žicu (prekidač) ili prekidanjem protoka jona (vađenjem elektrolitičkog ključa iz rastvora).

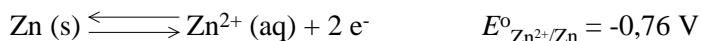


Slika 8.1. Danijelov galvanski element

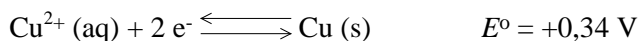
Galvanski spreg cink-bakar pri standardnim uslovima ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) može se šematski prikazati na sledeći način:



Reakcija oksidacije je anodni proces i elektroda na kojoj se isti odvija je **anoda** (u ovom slučaju Zn).



Reakcija redukcije je katodni proces i elektroda na kojoj se isti odvija je **katoda** (u ovom slučaju SVE)



Elektromotorna sila, odnosno razlika potencijala katode i anode galvanskog sprega, računa se kao:

$$\Delta E = EMS = E_{\text{k}} - E_{\text{a}}$$

U konkretnom slučaju, elektromotorna sila sprega se može izračunati ako su poznati standardni elektrodni potencijali:

$$EMS = E_{\text{sprega}}^{\circ} = E_{\text{k}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

8.2.3. Elektroliza. Faradejev zakon

Ako se u rastvor nekog elektrolita urone dve elektrode i spoje sa polovima izvora jednosmerne struje, pod dejstvom električnog polja doći će do usmerenog kretanja jona ka suprotno naelektrisanim elektrodama. Negativni joni, anjoni, predaju naelektrisanje anodi i prelaze u neutralne atome ili atomske grupe dok pozitivni joni, katjoni, primaju elektrone od katode i prelaze u neutralne atome ili atomske grupe. Kroz rastvor električnu struju prenose joni, a u spoljašnjem delu kola elektroni.

Hemijske promene koje nastaju kao rezultat prolaska jednosmerne struje kroz rastvor elektrolita tj. reakcije na elektrodama, nazivaju se elektroliza.

Kvantitativnu zavisnost između veličine hemijskih promena i količine električne struje daje Faradejev zakon elektrolize. Ovaj zakon može se prikazati u obliku:

$$m(\text{B}) = \frac{1}{z} \cdot M(\text{B}) \cdot \frac{Q}{F}$$

$m(\text{B})$ - masa supstance koja reaguje na elektrodi,

$M(\text{B})$ - molska masa supstance B,

z - broj elektrona koji je potreban za izdvajanje jednog atoma supstance B na elektrodi ($\text{B}^{z+} + z \text{e}^- \rightarrow \text{B}$),

Q - količina elektriciteta proteklog kroz elektrolizer dobija se po relaciji:

$Q = It$, (C), gde je:

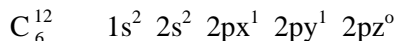
I - jačina struje (A),

t - vreme protoka struje, (s),

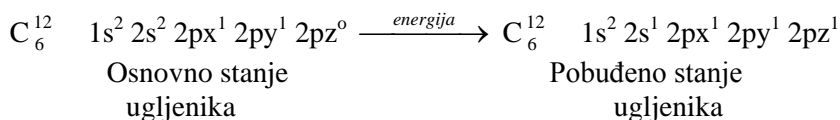
F - Faradejeva konstanta, iznosi 96 485 C/mol.

10.2. OSOBINE ATOMA UGLJENIKA

Ugljenik se nalazi u drugoj periodi i četvrtoj glavnoj grupi periodnog sistema elemenata što uslovljava njegove hemijske osobine i daje mu poseban značaj. Njegov atomski broj je 6 a elektronska konfiguracija sledeća:

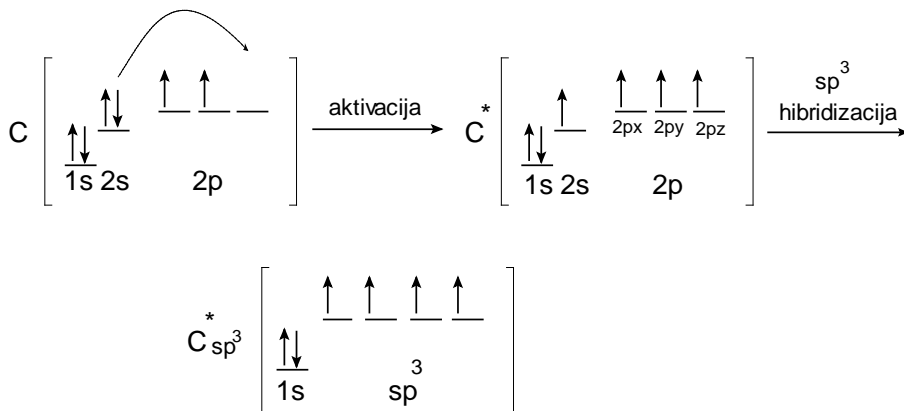


Ugljenik u svom omotaču sadrži 6 elektrona od čega se, četiri nalaze u valentnim K i L slojevima a dva nesparena elektrona u 2p orbitalama. Jedna 2p orbitala je nepopunjena. Na osnovu prikazane elektronske konfiguracije može se očekivati da ugljenik reaguje kao dvovalentan element. Međutim u organskim jedinjenjima ugljenik je skoro uvek četvorovalentan i gradi kovalentne veze. Ovo se objašnjava procesom hibridizacije koji se usled dovođenja energije odigrava tokom hemijske reakcije. Da bi ugljenik postao četvorovalentan u stvaranju kovalentnih veza učestuju i elektroni iz 2s orbitale. Dolazi do hibridizacije atomskih orbitala što zapravo predstavlja proces premeštanja elektrona iz 2s u 2p praznu orbitalu ugljenika. Ovakav proces se može odvijati samo uz dovođenje energije koja prevodi ugljenikov atom u ekscitovano stanje u kome on ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Iz ekscitovanog ugljenikov atom prelazi u hibridno stanje u kome su sve hibridizovane orbitale ekvivalentne



Prema broju hibridizovanih orbitala razlikuju se tri najvažnija tipa hibridizacije:

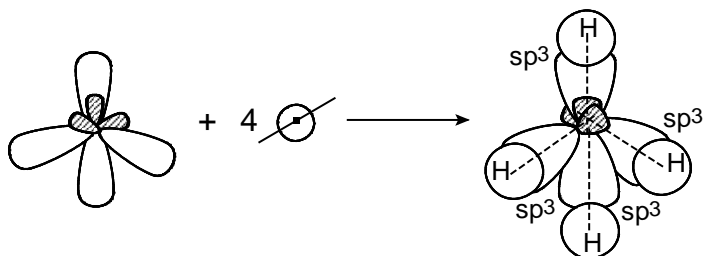
- tetraedarska hibridizacija - sp^3
- trigonalna hibridizacija - sp^2
- digonalna hibridizacija - sp



Slika 10.1. Tetraedarska hibridizacija atoma ugljenika

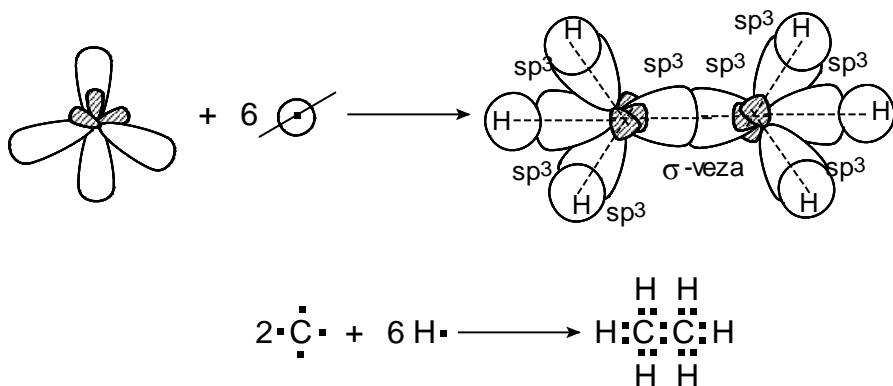
U tetraedarskoj hibridizaciji učestvuju sva četiri valentna elektrona i daju četiri ekvivalentne tetraedarski orjentisane hibridne orbitale. Pošto su hibridne orbitale usmerene ka rogljevima pravilnog tetraedra ugao između njih iznosi $109^{\circ}28'$. Proces tetraedarske hibridizacije atoma ugljenika je prikazan na slici 10.1.

Hibridne orbitale nastaju hibridizacijom jedne 2s i tri 2p orbitale zbog čega se ovaj vid hibridizacije označava simbolom $2sp^3$ ili samo sp^3 . Četiri hibridne orbitale ugljenika sadrže po jedan elektron i mogu se preklapati sa na primer četiri 1s orbitale četiri atoma vodonika koji takođe sadrže po jedan elektron antiparalelnog spina. Preklapanje hibridnih orbitala atoma ugljenika sa s orbitalama četiri atoma vodonika nastaju četiri elektronska para koji grade četiri sigma kovalentne veze molekula metana CH_4 (Slika 10.2). Ove veze se nazivaju $2sp^3$ -1s sigma veze.



Slika 10.2. Molekul metana

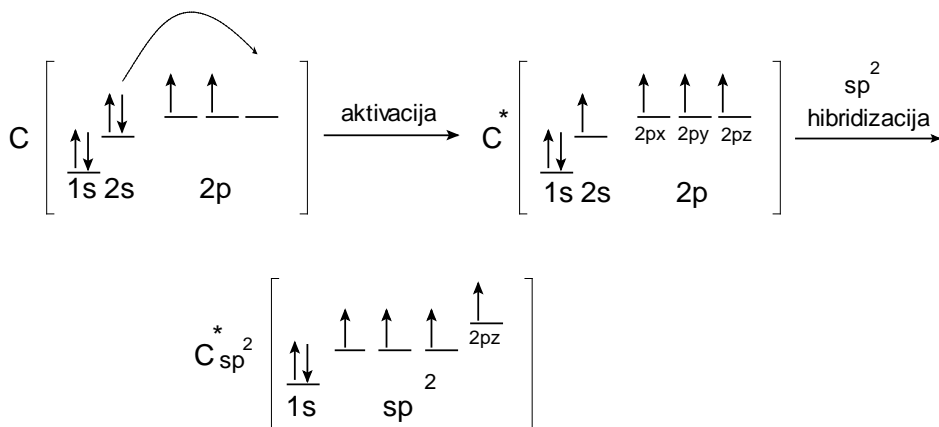
Kod molekula etana CH_3-CH_3 (Slika 10.3) tri sp^3 -hibridne orbitale svakog atoma ugljenika preklapaju se sa 1s orbitalama tri atoma vodonika i nastaje šest sigma veza sp^3 -1s kao kod metana dok se četvrte hibridne sigma sp^3 orbitale međusobno preklapaju dajući jednu vezu sp^3 - sp^3 koja povezuje dva atoma ugljenika u molekulu etana.



Slika 10.3. Molekul etana

Za razliku od tetraedarske hibridizacije u trigonalnoj (sp^2) hibridizaciji učestvuju tri atomske hibridne orbitale ugljenika jedna 2s i dve 2p orbitale (Slika 10.4).

Ove tri orbitale su ekvivalente nalaze se u jednoj ravni, međusobno zaklapaju ugao od 120° i grade tri σ kovalentne veze. Ovakav vid hibridizacije se zbog toga naziva $2sp^2$ odnosno sp^2 hibridizacija. Četvrta orbitala atoma ugljenika (jedna od 3 p orbitale) ostaje nehibridizovana ima oblik gimnastičkog tege i stoji normalno (pod uglom od 90°) na hibridizovane sp^2 orbitale.

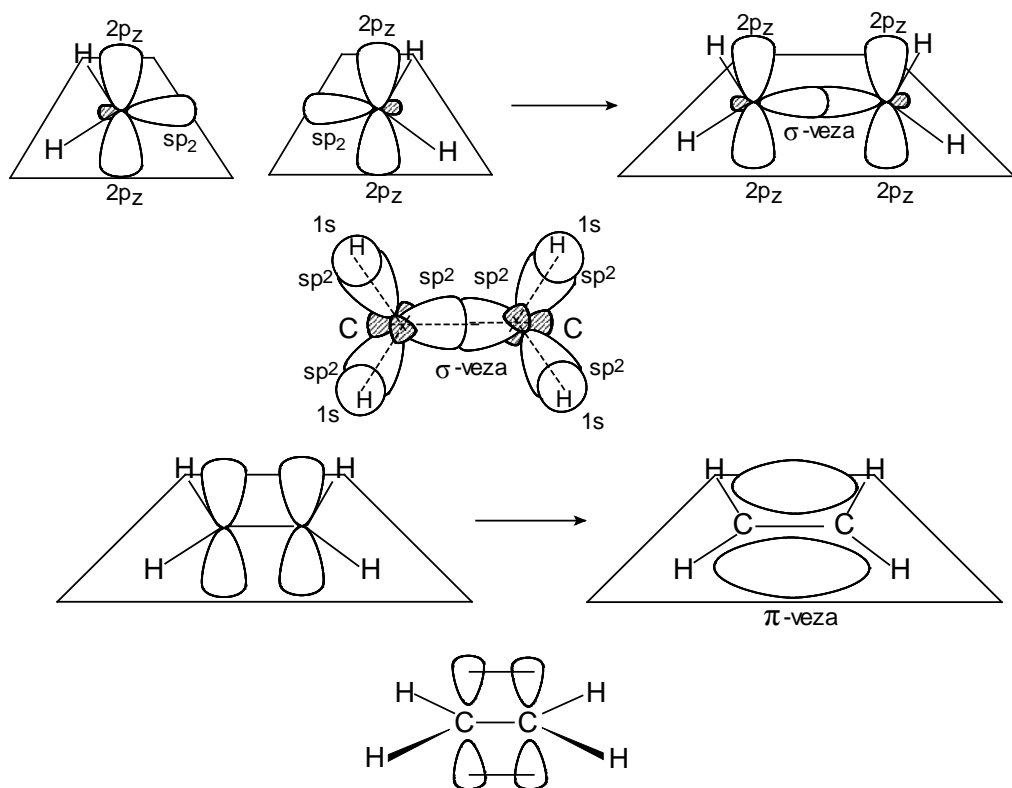


Slika 10.4. Trigonalna hibridizacija atoma ugljenika

Dobijene sp^2 orbitale se preklapaju sa atomskim orbitalama drugih elemenata (na primer sa $1s$ orbitalama atoma vodonika) i grade kovalentne σ veze koje leže u istoj ravni i zaklapaju ugao od 120° . Bočnim preklapanjem nehibridizovanih $2p$ orbitala sa susednih ugljenikovih atoma nastaje π (pi) veza koja je bogata energijom i slabija od σ veze. Ovakva trigonalna hibridizacija javlja se kod nezasićenih ugljovodonika sa dvostrukom vezom, na primer kod etilena (Slika 10.5).

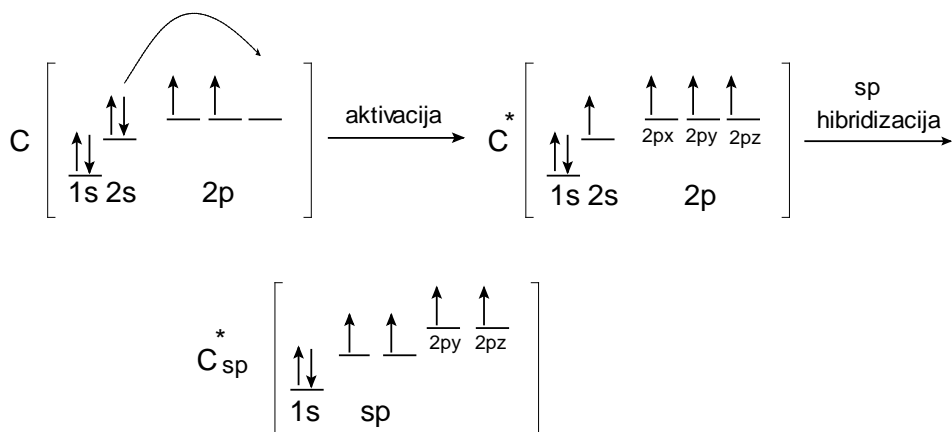
Kod molekula etilena $CH_2=CH_2$, dva susedna ugljenikova atoma su povezana sp^2 - sp^2 σ vezom koja nastaje preklapanjem hibridizovanih orbitala atoma ugljenika. Takođe je svaki od dva prisutna ugljenikova atoma povezan sa još dva atoma vodonika σ vezama tipa sp^2 - s koji nastaju preklapanjem hibridnih orbitala atoma ugljenika sa $1s$ orbitalama atoma vodonika. Bočnim preklapanjem nehibridizovanih $2p$ orbitala susednih atoma ugljenika nastaje π veza koja je normalna na ravan u kojoj se nalaze σ veze a prostire se iznad i ispod te ravni. σ i π veze čine dvostruku ili dvogubu vezu molekula.

Jedinjenja koja poseduju π vezu su reaktivnija mogu graditi *cis* i *trans* stereoisomere.

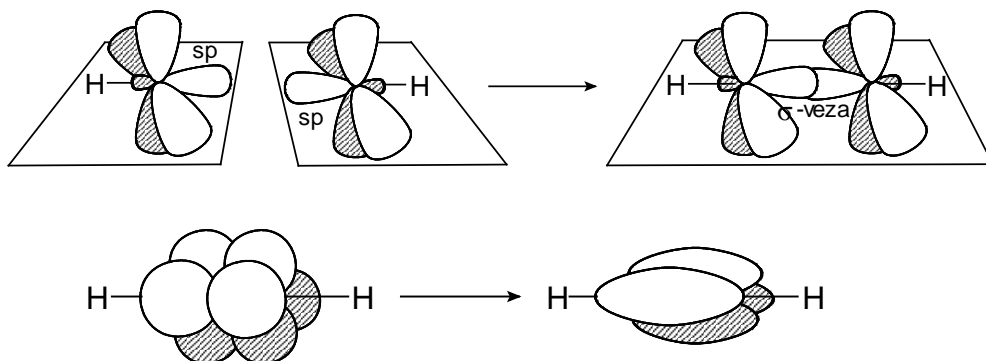


Slika 10.5. σ veze i π veze etilena

U digonalnoj hibridizaciji učestvuju samo dve atomske orbitale ugljenikovog atoma jedna 2s orbitala i jedna 2p orbitala (Slika 10.6). Ove dve orbitale su ekvivalentne nalaze se u jednoj ravni a ugao između njih iznosi 180°. Ovakav tip hibridizacije naziva se 2sp ili samo sp. Preostale dve p orbitale atoma ugljenika se ne hibridizuju, imaju oblik gimnastičkog tega i stoje međusobno normalno pod uglom od 90° kao i u odnosu na ravan u kojoj se nalaze hibridizovane sp orbitale.

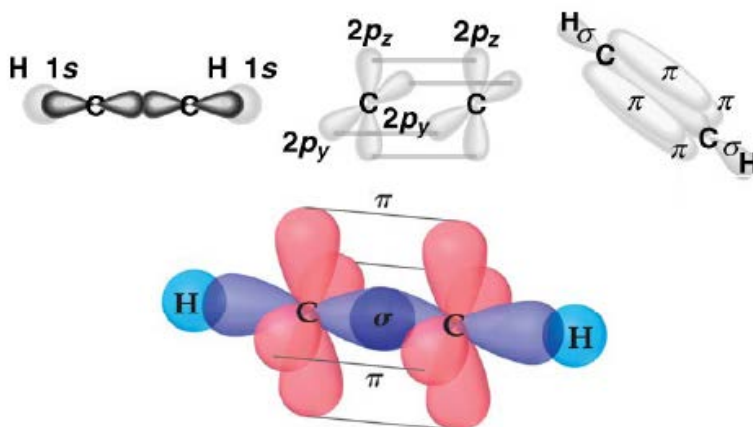


Dve sp orbitale se preklapaju sa atomskim orbitalama drugih elemenata (na primer sa 1s orbitalama atoma vodonika) i grade kovalentne σ veze koje leže na istoj osi i zaklapaju ugao od 180° . Bočnim preklapanjem nehibridizovanih p orbitala sa susednih ugljenikovih atoma nastaju dve π veze. Digonalna hibridizacija postoji kod nezasićenih jedinjenja sa trostrukom vezom na primer kod etina (acetilena).



Slika 10.6. Digonalna hibridizacija atoma ugljenika

Kod molekula etina $\text{CH}\equiv\text{CH}$ dva susedna ugljenikova atoma su povezana sp-sp σ vezom koja nastaje preklapanjem hibridizovanih orbitala atoma ugljenika. Takođe je svaki od dva ugljenikova atoma iz molekula etina povezan sa još jednim atomom atoma vodonika σ vezom tipa sp-s. Ove sp-s veze nastaju preklapanjem hibridnih orbitala atoma ugljenika sa 1s orbitalama atoma vodonika. Bočnim preklapanjem po dve nehibridizovane 2p orbitale sa susednih C atoma nastaju dve π veze. Nastale π veze su normalne jedna na drugu i sa σ sp-s i sp-sp vezama zaklapaju ugao od 90° , prostirući se izvan ravni u kojoj se nalaze σ veze. Jedna σ i dve π veze grade trogubu (trostruk) vezu u molekulu. Jedinjenja sa trostrukim vezama su veoma reaktivna (Slika 10.7).



Slika 10.7. σ i π veze molekula etina

11. IZOMERIJA ORGANSKIH JEDINJENJA

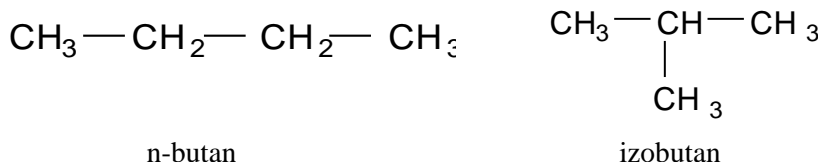
Izomeri su jedinjenja koja imaju istu molekulsku formulu i molekulsku masu ali se razlikuju po rasporedu atoma ili atomskih grupa što dovodi do razlika u hemijskim i fizičkim osobinama izomernih supstanci. Postoje osnovne vrste izomerije, strukturna i stereoizomerija koje se dele na više podvrsta

Strukturna izomerija
 izomerija niza ili prstena
 izomerija funkcionalnih grupa
 konformaciona izomerija

Stereoizomerija
 geometrijska izomerija
 optička izomerija

11.1. STRUKTURNA IZOMERIJA

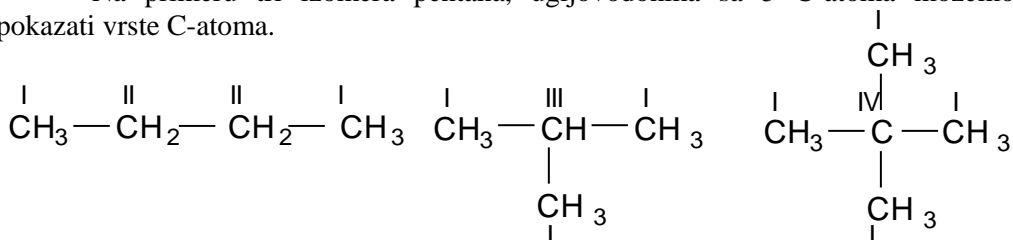
Strukturna izomerija se javlja kod zasićenih ugljovodonika koji imaju više od tri ugljenikova atoma. Za ovakva jednjenja moguće je napisati više strukturnih formula. Ugljenik sa četiri ugljenikova atoma (butan) može biti predstavljen na dva načina:



Kod n-butana sva četiri ugljenikova atoma su vezana jedan za drugi u ravnom nizu, a kod izo-butana tri ugljenikova atoma čine ravan niz a četvrti je spojen sa srednjim atomom ravnog tročlanog niza i gradi račvast niz. Različiti raspored ugljenikovih atoma uzrokuje različite fizičke i hemijske osobine ova dva jedinjenja.

Ovakav vid izomerije se naziva još i izomerija niza. Sva ugljenikova jedinjenja kod kojih su ugljenikovi atomi u ravnom nizu nazivaju se normalnim ugljovodonicima na primer normalni butan ili n-butan. Ugljovodonici kod kojih postoje bočni lanci nazivaju se račvastim ili razgranatim ugljovodonicima na primer izo-butan. Broj strukturnih izomera se povećava sa brojem ugljenikovih atoma u molekulu.

Na primeru tri izomera pentana, ugljovodonika sa 5 C-atoma možemo pokazati vrste C-atoma.



n-butan

2-metilbutan
(izopentan)

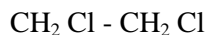
2,2-dimetilpropan
(neopentan)

Primarni C-atom (I) za sebe vezuje tri H-atoma, sekundarni (II) vezuje dva H-atoma, tercijarni (III) vezuje jedan H-atom a kvaternarni (IV) ne vezuje H-atome.

Položajna izomerija se javlja kada se izomeri razlikuju po položaju supstituenata. Na primer dva atoma hlora se mogu nalaziti na istim ili na različitim C-atomima etana:



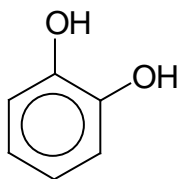
1,1-dihloretnan



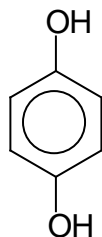
1,2-dihloretnan

Navedeni izomeri se razlikuju po tački ključanja 1,1-dihloretnan ključa na 57,3°C a 1,2-dihloretnan na 83,7°C.

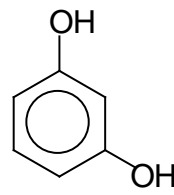
Položajna izomerija se javlja i kod jedinjenja aromatične strukture kao što su dvohidroksilni fenoli. Prema položaju supstituenta razlikujemo orto-*o* i meta-*m* i para-*p*, izomere



o-izomer



p-izomer

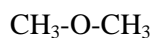


m-izomer

Izomerija funkcionalnih grupa se javlja kod jedinjenja koja imaju istu molekulsku formulu a različite funkcionalne grupe. Na primer izomeri etil alkohol (etanol) i



etanol

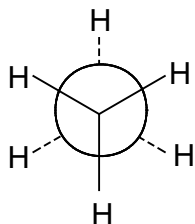


dimetiletar

dimetiletar imaju istu molekulsku formulu C_2H_6O i istu relativnu molekulsku masu $M_r=46$ ali se njihove hemijske i fizičke osobine veoma razlikuju. Etil alkohol je tečnost na sobnoj temperaturi, tačke ključanja $78^\circ C$ koja se dobro rastvara u vodi. Dimetiletar je gas na sobnoj temperaturi, tačke ključanja $-24^\circ C$ i neznatno se rastvara u vodi. Razlike u hemijskim osobinama su posledica prisustva različitih funkcionalnih grupa alkoholne kod etanola R-OH i etarske R-O-R kod dimetiletra.

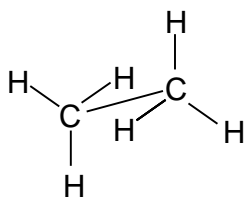
Konformaciona izomerija. Fizičkim metodama je dokazano da postoji slobodna rotacija oko kovalentne σ veze koja postoji između ugljenikovih atoma. Pri ovoj rotaciji ne menja se jačina σ veze, a molekul se javlja u bezbroj mogućih prostornih oblika koji se mogu pretvarati jedan u drugi bez raskidanja veze. Ovakvi prostorni oblici nazivaju se konformeri ili konformacioni izomeri.

Promena konformacije i rotacija oko proste σ veze ugljenik-ugljenik postoji kod molekula etana CH_3-CH_3 . Prilikom rotacije oko ugljenik-ugljenik veze etana nastaje veliki broj konformacija ali se rotacija opisuje pomoću dve granične konformacije koje se razlikuju po stabilnosti. Najstabilnija konformacija je ona kod koje je rastojanje između vodoniovih atoma na obe CH_3 -grupe etana najveće, odnosno rastojanja između susednih ugljenik-vodonik veza najveća. Ovakva konformacija se naziva stepeničasta. Konformacija u kojoj su vodonikovi atomi CH_3 grupa etana najbliži jedan drugome odnosno rastojanje između susednih ugljenik-vodonik veza najmanje je najnestabilnija i naziva se eklipsna konformacija. Konformacije se mogu predstaviti pomoću dimenzionalne formule i Njumenove projekcije.

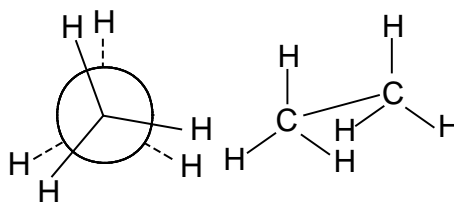


Njumenova projekcija

Stepeničasta konformacija etana



Dimenzionalna formula



Njumenova projekcija

Eklipsna konformacija etana

Dimenzionalna formula

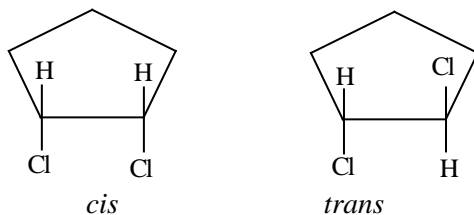
11.2. STEREOIZOMERIJA

Geometrijska izomerija se javlja kod alkena. Nastaje usled toga što je dvostruka veza $C=C$ veoma kruta i ne omogućava rotiranje bez raskidanja veze. Supstituenti vezani za sp^2 ugljenikove atome kao i sama dvostruka veza nalaze se u jednoj ravni. Prema položaju supstituenata u odnosu na dvostruku vezu postoje *cis* i *trans* izomeri. Ukoliko se supstituenti nalaze na istoj strani dvostruke veze nastaju *cis*- (latinski- na istoj strani) izomeri. Na primeru 1,2-dihloretilena vidimo da *cis* izomer ima dva atoma hlora sa iste strane π veze i dva atoma vodonika sa druge



1,2-dihloretilen

strane π veze. Kod *trans* izomera sa svake strane π veze se nalazi po jedan atom hlora i jedan atom vodonika. Ovaj oblik izomerije moguć je i kod cikličnih jedinjenja.



1,2 -dihlorciklopentan

Optička izomerija. Veliki broj organskih jedinjenja (prirodnih i sintetičkih), skreću ravan planarno polarizovane svetlosti. Organska jedinjenja koja imaju osobinu da obrću ravan polarizovane svetlosti nazivaju se optički aktivna jedinjenja. Na slici 1.2 vektorski su prikazani pravci oscilovanja nepolarizovane i polarizovane svetlosti. Vidljiva svetlost se sastoji iz svetlosnih zraka različite talasne dužine za razliku od polarizovane svetlosti koja je monohromatska, (sadrži samo jednu talasnu dužinu) i sastoji se od talasa koji osciluje samo u jednoj ravni. Polarizovana svetlost se dobija propuštanjem monohromatskih zraka kroz prorez koji dopušta prolaz talasa koji osciluje samo u jednoj ravni



Slika 11.1 Nepolarizovana

polarizovana svetlost

Optička aktivnost se određuje pomoću aparata koji se zove polarimetar koji se sastoji od izvora monohromatske svetlosti (na primer natrijumova lampa), polarizatora, kivete u koju se stavlja ispitivani uzorak, analizatora sa nonijusom na kome se očitava ugao skretanja ravni polarizovane svetlosti i okulara. Kada je kiveta prazna polarizovana svetlost nesmetano prolazi kroz aparat. Ukoliko se u kiveti nalazi rastvor optički aktivne supstance ona skreće ravan polarizovane svetlosti za određen ugao koji se može tačno očitati. Optički aktivna jedinjenja koja skreću ravan polarizovane svetlosti u pravcu kretanja kazaljke na časovniku nazivaju se desnogirima i obeležavaju se (+), a ona koja skreću u suprotnom smeru su levogira i obeležavaju se sa (-).

Ugao obrtanja ravni polarizovane svetlosti zavisi od prirode ispitivane supstance, debljine sloja kroz koji svetlost prolazi, koncentracije supstance (ukoliko se ispituje rastvor) ili gustine supstance (ukoliko se ispituje čista supstanca), temperature i talasne dužine upotrebljene svetlosti. Po konvenciji se za određivanje optičke aktivnosti upotrebljava fizička konstanta koja se naziva specifična rotacija $[\alpha]_{\lambda}^t$. Ona se može definisati na sledeći način:

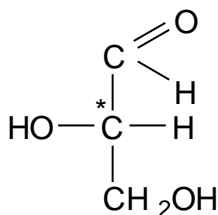
$$\text{za rastvor } [\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha^{\circ}}{l(\text{dm}) \cdot c(\text{g/ml})} \quad \text{za čistu supstancu } [\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha^{\circ}}{l(\text{dm}) \cdot \rho}$$

gde je t temperatura na kojoj se meri, λ talasna dužina upotrebljene monohromatske svetlosti, α° izmereni ugao skretanja ravni polarizovane svetlosti u stepenima, l dužina sloja kroz koji svetlost prolazi, c koncentracija rastvora i ρ gustina čiste supstance

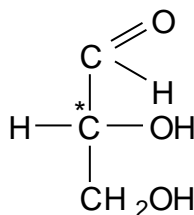
$$\text{koja se može izraziti kao } \rho = \frac{c}{\text{g/mol}}$$

Optički aktivni mogu biti samo asimetrični ili hiralni molekuli. Kod ovih molekula razlikuje se prostorni raspored atoma i atomskih grupa. Oni imaju najmanje dva konfiguraciono različita oblika koji se odnose kao predmet i lik u ogledalu i ne mogu se preklopiti. Optički aktivni molekuli imaju jedan ili više asimetričnih ugljenikovih atoma koji se nazivaju i hiralni ugljenikovi atomi i obeležavaju se sa C*.

Na primeru glicerol-aldehida objasnićemo pojam hiralnog (asimetričnog) ugljenikovog atoma i enantiomera.



L-(-) glicerolaldehid



D-(+) glicerolaldehid

Molekul glicerol-aldehida je asimetričan jer sadrži asimetričan ili hiralan ugljenikov atom koji je obeležen zvezdicom C*. Za hiralan ugljenikov atom vezane su četiri različita supstituenta CH_2OH -, CHO -, OH i H i on predstavlja hiralni centar molekula. Molekul glicerol-aldehida je asimetričan i može postojati u dva stereoizomerna oblika koji se odnose kao predmet i njegov lik u ogledalu i ne mogu se preklopiti. Navedeni oblici glicerol-aldehida su stereoizomerni i nazivaju se optičkim antipodama ili enantiomerima. Enantiomeri imaju iste fizičke i hemijske osobine ali se razlikuju po smeru obrtanja ravni planarno polarizovane svetlosti i po svojoj fiziološkoj aktivnosti.

Jedinjenja sa dva ili više hiralna ugljenikova atoma koji se ne odnose kao predmet i njegov lik u ogledalu nazivaju se diastereoizomerima i mogu se razlikovati po hemijskim i fizičkim osobinama. Broj enantiomera zavisi od broja hiralnih ugljenikovih atoma i jednak je 2^n gde n označava broj asimetričnih ugljenikovih

atoma. Ukoliko su enantiomeri zastupljeni u odnosu 1:1 dolazi do kompenzacije ugla rotacije jer koliko jedan enantiomer obrće ravan polarizovane svetlosti u jednom pravcu drugi za istu vrednost obrće u suprotnom pravcu tako da je ukupan ugao obrtanja ravni polarizovane svetlosti jednak nuli. Ovakve ekvimolekulske smeše su optički neaktivne i nazivaju se racemskim smešama ili racematima. Dogovoreno je da enantiomer glicerolaldehida koji skreće ravan polarizovane svetlosti na levo ima takav prostorni raspored grupa na asimetričnom ugljenikovom atomu da se njegova sekundarna alkoholna grupa OH- nalazi sa leve strane u odnosu na ugljenikov niz u projekcinoj formuli i obeležava sa L(-) glicerolaldehid. Slovo L označava L konfiguraciju ovog enantiomera a (-) pravac skretanja ravni polarizovane svetlosti u suprotnom smeru od kretanja kazaljke na časovniku. Enantiomer glicerolaldehida suprotne konfiguracije pripada desnoj grupaciji i obeležava se sa D, što je kasnije i eksperimentalno potvrđeno. Oznaka (+) označava da on skreće ravan polarizovane svetlosti u pravcu kretanja kazaljke na časovniku. Kasnije je dogovoreno da sva optički aktivna jedinjenja koja imaju prostorni raspored na hiralnom ugljenikovom atomu kao L-glicerolaldehid pripadnu L nizu a jedinjenja koja na asimetričnom C atomu imaju konfiguraciju D-glicerolaldehida pripadnu D nizu. Kod jedinjenja koja sadrže dva ili više hiralnih atoma prilikom označavanja konfiguracije uvode se dodatne konvencije. Kod šećera se za određivanje konfiguracije uzima raspored grupa na asimetričnom ugljenikovom atomu koji je susedan primarnoj alkoholnoj grupi dok se konfiguracija aminokiselina određuje prema asimetričnom ugljenikovom atomu za koga je vezana amino grupa.

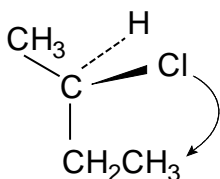
Uvođenjem R-S sistema za određivanje konfiguracije omogućeno je određivanje konfiguracije na svakom asimetričnom ugljenikovom atomu posebno na osnovu prioriteta atoma i atomskih grupa. Pravila za određivanje prioriteta su:

1. Prioritet opada sa smanjenjem atomskog broja atoma koji su direktno vezani za asimetrični ugljenikov atom. Tako npr. hlor (sa atomskim brojem 17) ima veći prioritet od kiseonika (8) ili vodnika (1).

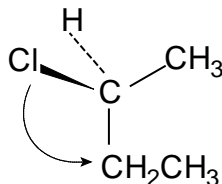
2. Ako su dva atoma koja su direktno vezana za asimetrični ugljenikov atom jednaka (npr. dva ugljenikova atoma) onda se prioritet određuje na osnovu atomskih brojeva idućih atoma. Ako su za asimetrični ugljenikov atom vezane CH_3 - i $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -grupe onda će $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -grupa imati prioritet jer je kod nje sledeći atom ugljenik sa atomskim brojem 6 a kod CH_3 -grupe vodonik sa atomskim brojem 1. Da bi se po R-S sistemu odredio prioritet potrebno je nacrtati trodimenzionalnu formulu jedinjenja¹ tako da grupa sa najmanjim prioritetom bude iza hiralnog ugljenikovog atoma a preostale tri grupe ispred hiralnog ugljenikovog atoma. Zatim od grupe sa najmanjim prioritetom povući strelicu ka grupama sa sledećim višim prioritetima. Ako je ova strelica u smeru kretanja kazaljke na časovniku konfiguracija je R (rectus na

¹ Trodimenzionalne formule prikazuju molekul u tri dimenzije pomoću formule sa klinovima. Punim klinom se prikazuje veza koja se nalazi iznad ravni hartije, a isprekidanim klinom veza koja je ispod ravni hartije, dok puna linija predstavlja vezu u ravni hartije.

latinskom) a ako je u suprotnom smeru konfiguracija je S (sinister na latinskom) R-S konfiguracija 2-hlorbutan je sledeća:



Smer kretanja
kazaljke na časovniku
(R)-2-hlorbutan

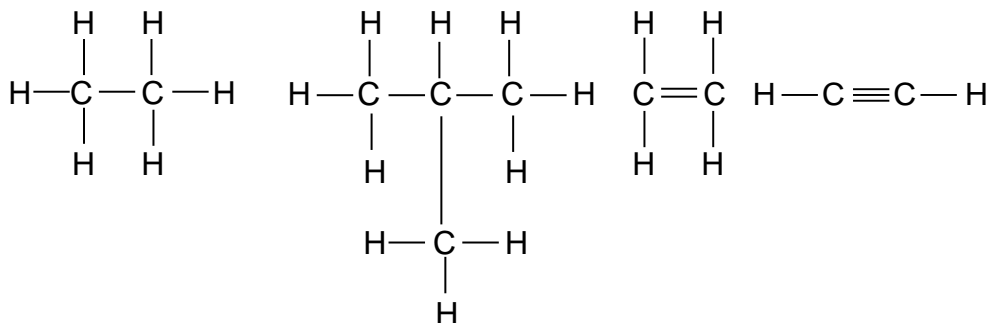


Smer suprotan smeru
kretanja kazaljke na časovniku
(S)-2-hlorbutan

12. KLASIFIKACIJA ORGANSKIH JEDINJENJA

Organska jedinjenja se na osnovu međusobnog vezivanja ugljenikovih atoma dele na:

Aciklična jedinjenja kod kojih su ugljenikovi atomi vezani u obliku ravnih ili račvastih nizova na primer:



propan

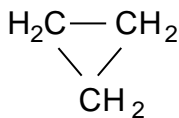
izobutan

eten

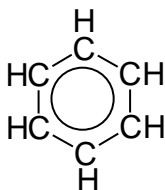
etin

Ovakva jedinjenja se nazivaju i alifatična jedinjenja.

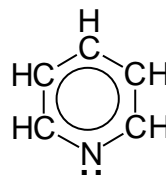
Ciklična jedinjenja kod kojih su ugljenikovi agtomi vezani u obliku zatovorenih nizova ili prstenova. Ako su prstenovi sastavljeni samo od ugljenikovih atoma jedinjenja se zovu karbociklična a ako sem ugljenika sadrže i neki drugi elemenat zovu se hetrociklična jedinjenja na primer:



ciklopropan
(alicyklično jedinjenje)



benzen
(aromatično jedinjenje)



piridin
(heterociklično jedinjenje)

Karbociklična jedinjenja mogu biti aliciklična (po osobinama veoma slična alifatičnim jedinjenjima) i aromatična (sadrže aromatično, benzenovo jezgro).

Organska jedinjenja se mogu podeliti i prema tome koju funkcionalnu grupu sadrže. Svaka funkcionalna grupa se odlikuje određenim hemijskim osobinama koje su karakteristične za sva jedinjenja koja sadrže istu funkcionalnu grupu bez obzira na to za kakav ugljovodonični ostatak je ona vezana. Od funkcionalnih grupa zavise osobine jedinjenja. U tabeli br. 12.1. navedene su najznačajnije funkcionalne grupe.

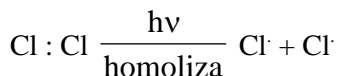
Tabela 12.1 Funkcionalne grupe organskih jedinjenja

Vrsta jedinjenja	Opšta formula	Funkcionalna grupa	Primer
Alkani	R-H	-	CH ₃ CH ₂ CH ₃ propan
Alkil-halogendi	R-X, (x=F, Cl, B, J)	- X	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl 1-hloropropan
Alkoholi	R-OH	- OH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH 1-propanol
Alkeni	R ₂ C=C R ₂	C=C	CH ₃ CH=CHCH ₃ 2-buten
Alkini	R ₃ C≡CR ₃	-C≡C-	CH ₃ C≡C CH ₃ 2-butin
Aldehidi			 metanal
Ketoni	R-CO-R	-CO-	CH ₃ COCH ₃ propanon
Karboksilne kiseline	R-COOH	-COOH	CH ₃ COOH etanska kiselina
Estri	R-COOR`	-COO-	CH ₃ COOC ₂ H ₅ etiletanoat
Etri	R-O-R	-O-	CH ₃ O CH ₃ metiletar
Nitrili	R-C≡N	-C≡N	CH ₃ C≡N acetonitril
Amini			(CH ₃) ₃ N trimetilamin

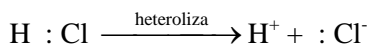
13. TIPOVI HEMIJSKIH REAKCIJA U ORGANSKOJ HEMIJI

U hemiji postoje dva načina raskidanje kovalentne veze, homolitičko i heterolitičko.

Reakcije disocijacije su one, pri kojima dolazi do raskidanja hemijske veze. Raskidanje hemijske veze može biti simetrično (homoliza) kada svaka nastala čestica zadržava po jedan elektron iz zajedničkog elektronskog para. Na primer molekul hlora primenjem kvanta svetlosti ($h\nu$) daje atom hlora sa jednim nesparenim elektronom koji se naziva radikal i veoma je reaktivan jer može izazvati lančanu reakciju u gasnoj fazi.

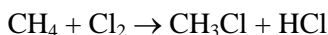


Osim homolize postoji i heteroliza kada zajednični elektronski par potpuno pripada jednoj od novonastalih čestica. Na primer reakcija disocijacije hlorovodonične kiseline pripada ovoj grupi reakcija. Zajednički elektronski par u potpunosti prilazi atomu hlora i nastaju joni.



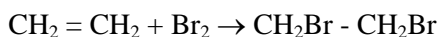
U organskoj hemiji postoje sledeće vrste reakcija :

1. **Reakcije supstitucije** pri kojima dolazi do zamene (supstitucije) jednog atoma ili grupe atoma drugim atomom ili grupom atoma pri čemu nastaje novo jedinjenje. Primer je supstitucija atoma vodonika u molekulu metana atomom hlora.

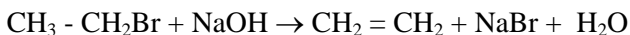


Pri supstituciji ne dolazi do promene nezasićenosti na atomu ugljenika.

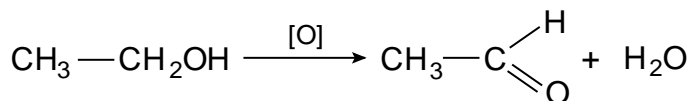
2. **Reakcije adicije** se odvijaju uz prijem atoma ili grupa koje se vezuju za ugljenik. Ovakve reakcije se odvijaju na jedinjenjima koja imaju dvostruku ili trostruku vezu i u njima nastaju zasićeniji molekuli. Na primer adicijom broma na eten nastaje zasićeno jedinjenje 1,2-dibrom etan.

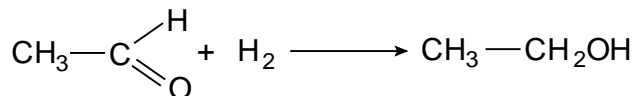


3. **Reakcije eliminacije** se odvijaju uz izdvajanje atoma ili grupe atoma koji su vezani za ugljenik pri čemu nastaje novo jedinjenje sa nižim stepenom zasićenosti. Na primer eliminacijom Br iz brometana nastaje eten.



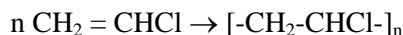
4. **Reakcije oksidacije** se sastoje u udaljavanju vodonika sa atoma ugljenika uz čestu adiciju kiseonika. Primer je reakcija oksidacije etanola u kojoj se dobija aldehid etanal.





5. **Reakcije redukcije** se sastoje u adiciji vodonika na primer redukcijom etanala dobijamo etanol.

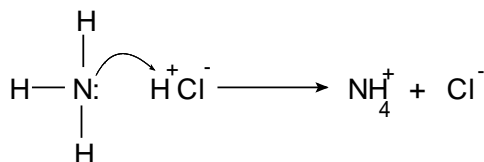
6. **Reakcije polimerizacije** se sastoje u povezivanju većeg broja molekula jedne iste supstance (monomeri) u novu supstancu sa velikom molekulskom masom (polimer). Primer, nastajanje polivinil-hlorida iz vinil-hlorida.



7. **Reakcije kondenzacije** pri kojima dolazi do sjedinjavanja više molekula neke supstance uz izdvajanje vode ili nekog drugog proizvoda male molekulske mase. Primer ovakve reakcije je nastajanje skroba iz glukoze



8. **Reakcije asocijacije** pri kojima nastaje nova hemijska veza bez raskidanja postojećih veza. Primer ovakve reakcije je reakcija između amonijaka i hlorovodonične u kojoj nastaje amonijum hlorid, gradi se nova koordinativno-kovalentna veza dok se postojeće veze ne raskidaju.



U organskoj hemiji se najčešće koriste dve vrste reagenasa:

Nukleofilni reagensi (vole jezgro), Luisove baze, u hemijskim reakcijama daju ili otpuštaju elektrone i ponašaju se kao redukciona sredstva. To su molekuli ili anjoni bogati elektronima koji u hemijskim reakcijama mogu da daju elektronski par. Na primer to su:



Elektofilni reagensi (vole elektrone), Luisove kiseline u hemijskim reakcijama primaju elektrone. To su različiti katjoni ili molekuli deficitarni u elektronima kao na primer H^+ , R_3C^+ , BF_3 , AlCl_3 .

14. UGLJOVODONICI

Organska jedinjenja sastavljena od samo dve vrste atoma ugljenika i vodonika nazivaju se ugljovodonici. Oni se nalaze zastupljeni u velikom broju prirodnih proizvoda ali se mogu dobiti i sintetičkim putem. U zavisnosti od strukture ugljenikovog lanca ugljovodonici se dele na:

1. **Aciklične ugljovodonike** tj. jedinjenja ravnog, otvorenog niza. U okviru grupe acikličnih jedinjenja postoje:

a) alkani, zasićeni ugljovodonici u kojima su zastupljene isključivo jednostruke veze.

b) alkeni, nezasićeni ugljovodonici u kojima su zastupljene jedna ili više dvostrukih veza. Ugljovodonici sa dve dvostruke veze nazivaju se dieni a ugljovodonici sa više dvostrukih veza se nazivaju polieni.

c) alkini, nezasićeni ugljovodonici u kojima je zastupljena trostruka veza.

2. **Ciklične ugljovodonike**, tj. jedinjenja zatvorene prstenaste strukture. Dele se na:

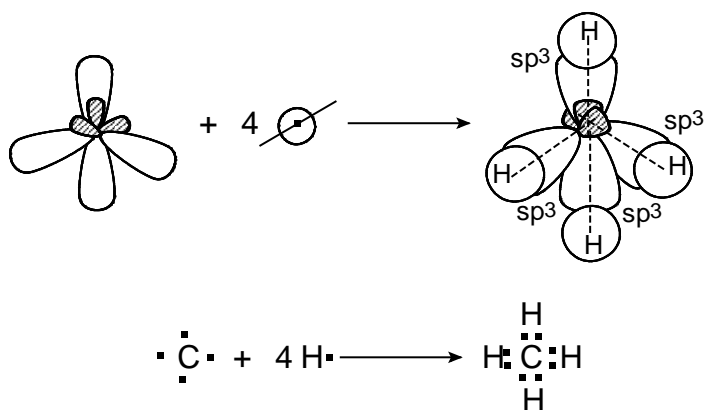
a) cikloalkane, jedinjenja ciklične strukture sa jednostrukim vezama, cikloalkene jedinjenja ciklične strukture sa dvostrukom vezom i cikloalkine jedinjenja ciklične strukture sa trostrukom vezom.

b) aromatične ugljovodonike, jedinjenja koja u strukturi imaju jedan ili više kondenzovanih benzenovih prstena.

14.1. ACIKLIČNI UGLJOVODONICI

14.1.1. Alkani

Alkani su ugljovodonici koji su zasićeni i sadrže samo proste kovalentne σ veze. Prema teoriji molekularskih orbitala σ veza se dobija preklapanjem dve s atomske orbitale, s i px atomske orbitale i dve px atomske orbitale. Ovakva σ veza je simetrična naziva se i σ molekulska orbitala. Kod σ veze atomske orbitale su maksimalno preklopljene zbog čega su molekuli sa σ vezama veoma stabilni. Kod ugljovodonika alkana postoje C-C σ veze i C-H σ veze čije je građenje prikazano na slici br. 14.1. Nastale veze su s-sp³ tipa (C-H veze).



Slika. 14.1. Nastajanje C-H veza kod metana

Kod etana osim C-H veza postoji i C-C veza koja se ostvaruje između dva atoma ugljenika. Ova veza je sp³-sp³ tipa jer se ostvaruje između dva hibridizovana ugljenikova atoma.

Alkani imaju opštu formulu C_nH_{2n+2}. Oni su maksimalno zasićeni atomima vodonika i zbog svoje male reaktivnosti nazivaju se parafini.

Tabela. 14.1. Nazivi alkana normalnog niza

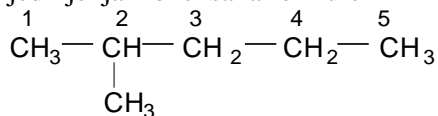
Broj atoma ugljenika	Formula alkana	Naziv alkana
1	CH ₄	metan
2	CH ₃ CH ₃	etan
3	CH ₃ CH ₂ CH ₃	propan
4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	butan
5	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	pentan
6	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	heksan
7	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	heptan
8	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	oktan
9	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	nonan
10	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	dekan
11	C ₁₁ H ₂₄	undekan
12	C ₁₂ H ₂₆	dodekan
20	C ₂₀ H ₄₂	eikosan
100	C ₁₀₀ H ₂₀₂	hektan

Nomenklatura. Nazivi nekih alkana dati su u tabeli br. 2. Iz tabele se vidi da su nazivi prva četiri alkana trivijalni dok se nazivi petog i ostalih članova niza ugljovodonika dobijaju ako se na grčki naziv broja ugljenikovih atoma doda nastavak -an. Iz naziva alkana izvode se i nazivi ostalih molekulskih vrsta u organskoj hemiji.

Ako se uporede formule alkana date u tabeli br.14.1 može se videti da se svaki alkan razlikuje od prethodnog ili narednog alkana u nizu za jednu metilensku (-CH₂) grupu. Ovakva jedinjenja slične strukture koja se međusobno razlikuju za jednu (-CH₂) metilensku grupu nazivaju se homologa jedinjenja a niz u koji su ona poređana naziva se homologi niz. Tako je u tabeli br. 14.1 predstavljen homologi niz alkana. Jedinjenja u homologom nizu daju slične hemijske reakcije dok im se fizičke osobine menjaju sa porastom molekulske mase. Tako na primer metan, etan, propan butan su gasovi, pentan heksan i heptan tečnosti, dok su ugljovodonici sa velikim brojem C atoma čvrsti.

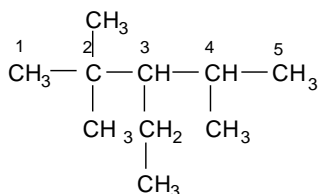
Osim alkana sa normalnim nizom prikazanih u tabeli br. 14.1., postoje i alkani sa račvastim nizom koji se nazivaju izo-alkani. Postoje pravila za njihovu nomenklaturu. U jedinjenju čiji naziv treba sastaviti bira se najduži normalni niz po kome jedinjenje dobija osnovni naziv. Izabrani normalni niz se numeriše od 1 pa na više počevši od C-atoma koji je najbliži tački račvanja tj. bočnom nizu.

Na primer kod jedinjenja izoheksana formule



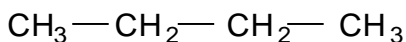
najduži niz je pentan i metil grupa je bliža levoj strani zato sa leve strane počinje numeracija. Za ugljenikov atom C-2 vezana je metil grupa (mesto račvanja niza), pa ovo jedinjenje ima sledeći naziv: 2-metilpentan.

Jedinjenje složene računaste strukture ima naziv 2,2,4-trimetil-3-etilpentan.

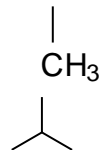
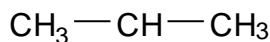


Oduzimanjem jednog atoma vodonika od molekula ugljovodonika dobija se ugljovodonični ostatak ili grupa pa se od metana CH_4 dobija (CH_3-) metil grupa, etana C_2H_6 , (C_2H_5-) etil grupa, propana C_3H_8 , (C_3H_7-) propil grupa, butana C_4H_{10} (C_4H_9-) butil grupa itd. Kako se iz navedenih primera vidi naziv grupe se dobija kada se na naziv odgovarajućeg zasićenog ugljovodonika doda nastavak -il. Ugljovodonični ostaci ili grupe se ponekad nazivaju i radikali na primer metil radikal etil radikal itd. Veoma su nepostojani ali su važni za nomenklaturu svih organskih jedinjenja.

Izomerija. Kod molekula ugljovodonika moguća je pojava stukturnih izomera, koji se nazivaju izomeri niza. Primeri za izomere niza su n-butan i izobutan. Oni se



n-butan

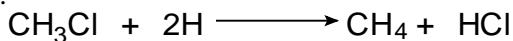


izobutan

razlikuju po fizičkim osobinama, n-butan ključa na $+1^\circ\text{C}$ a izobutan na -17°C , a imaju istu molekulsku formulu C_4H_{10} . Sa brojem C-atoma u molekulu ugljovodonika povećava se i broj mogućih izomera. Nonan C_9H_{20} gradi 35 izomera.

Dobijanje. Alkani se mogu se dobiti na različite načine:

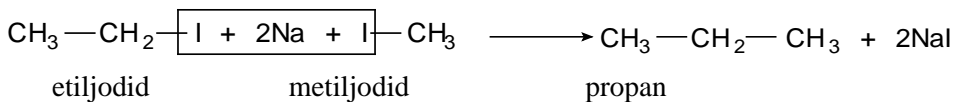
1. Redukcijom alkil halogenida pomoću vodonika uz prisustvu različitih redukcionih sredstava.



metilhlorid

metan

2. Dejstvom metalnog natrijuma na alkil halogenide. Ova reakcija se naziva Würtz-ova sinteza.



etiljodid

metiljodid

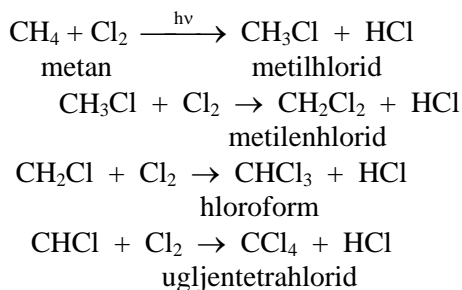
propan

3. Frakcionom destilacijom nafte

Fizičke osobine. Prva četiri člana alkana su gasovi, članovi od C₅ do C₁₇ su tečnosti a ostali su čvrsti. Ne rastvaraju se u vodi ali se rastvaraju u organskim rastvaračima.

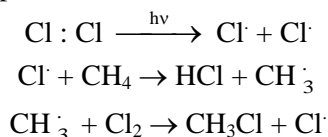
Hemijske osobine. Alkani su nereaktivna jedinjenja otporna prema dejstvu kiseline, baza i oksidacionih sredstava. Najčešće reakcije alkana su reakcije supstitucije tj. zamene H atoma alkana sa nekim drugim atomom ili grupom. Najvažnije reakcije supstitucije kod alkana su reakcije halogenovanja nitrovanja i sulfonovanja.

1. Halogenovanje alkana se vrši u prisustvu sunčeve ili ultraljubičaste svetlosti. Ukoliko metan reaguje sa hlorom supstitucija se vrši postepeno. Prvo dolazi do supstitucije samo jednog atoma H iz metana sa atomom hlora pri čemu nastaje CH₃Cl metil hlorid i HCl. Zatim se reakcija nastavlja postepenom supstitucijom preostalih atoma vodonika sve dok se ne dobije ugljentetrahlrorid koji sadrži 4 atoma hlora.

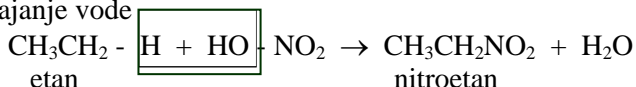


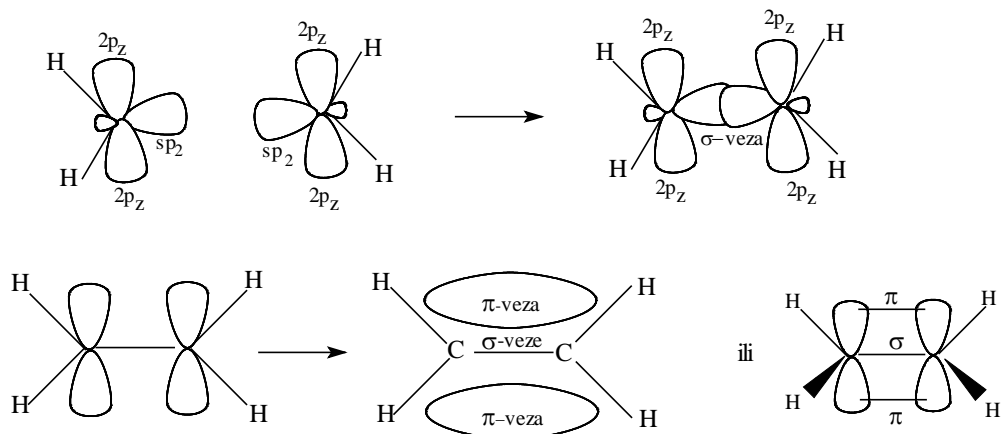
Hlorovanje alkana je slobodno radikalska reakcija u kojoj učestvuju slobodni radikali, hemijske vrste koje nastaju homolitičkim raskidanjem kovalentne veze. Oni sadrže jedan nesporen elektron i veoma su reaktivni.

U reakciji hlorovanja metana pod uticajem svetlosne energije (hν) molekul hlora se homolitički cepa i daje radikale Cl·, koji sadrže jedan nesporen elektron. Radikal hlora je veoma reaktivan deluje na metan i daje metil radikal CH₃· koji je takođe veoma reaktivan i može da homolitički razloži novi molekul hlora, tako da se ova radikalska reakcije vrši spontano sve dok ne nastane CCl₄.



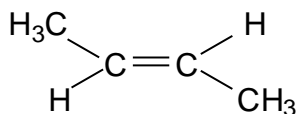
2. Nitrovanje alkana se vrši uz supstituciju jednog H atoma nitro grupom (NO₂⁻). Reakcija se vrši na povišenoj temperaturi uz upotrebu koncentrovane HNO₃ i uz izdvajanje vode



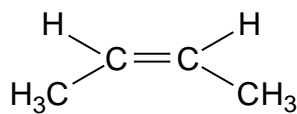


Slika. 14.2. Nastajanje σ i π veza kod etena

Jedinjenje 2-buten se javlja u dva stereoisomerna oblika kod kojih je jedan *cis* izomer (iste supstituenti su sa iste strane dvostruke veze) a drugi *trans* izomer (isti supstituenti su sa različitih strana dvostruke veze).

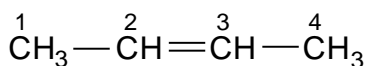
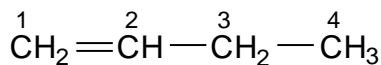


trans-2-buten

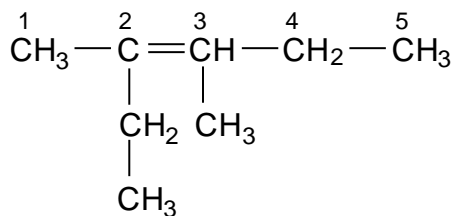


cis-2-buten

Nomenklatura. Nazivi alkena se izvode iz naziva odgovarajućih alkana zamenom nastavka - an nastavkom - en. Odredi se najduži ugljenikov niz koji sadrži dvostruku vezu, zatim naziv alkana sa istim brojem ugljenikovih atoma i nastavak - an zameni nastavkom - en. U nomenklaturi alkena značajan je položaj dvostruke veze koji se stavlja ispred naziva alkena a određuje brojanjem ugljenikovih atoma i numerisanjem sa onog kraja molekula tako da manji broj odgovara položaju dvostruke veze.



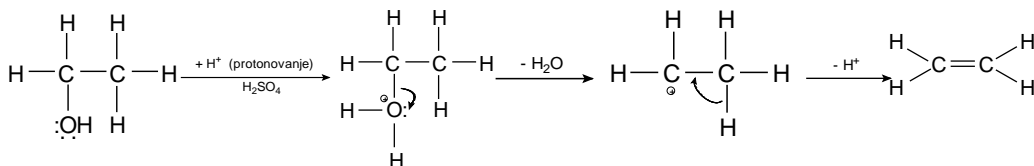
1 - buten i 2 - buten



2 - etil-3 metil-2-penten

Dobijanje. Dobijaju se na različite načine:

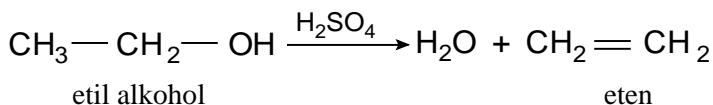
1. Dehidracijom alkohola u prisustvu kiselina koje služe kao katalizatori. Najčešće se upotrebljava H_2SO_4 koja se koristi za protonovanje alkohola i građenje karbkatjona koji kao intermedijer nastaje u ovoj reakciji. Karbkatjon ili karbonijum jon nastaje protonovanjem alkohola, tj. vezivanjem H^+ jona iz katalizatora za elektronski par -OH grupe alkohola. U sledećoj fazi reakcije heterolitički se raskida C-O veza dolazi do eliminacije molekula vode i građenja karbkatjona koji ima pozitivno naelektrisannje na ugljenikovom atomu. Karbkatjon je veoma nestabilan pa se u sledećoj fazi reakcije vrši eliminacija $\alpha\text{-H}$ atoma² u obliku protona, dok elektronski par raskinute C-H veze gradi dvostruku vezu. Tako se reakcija dehidracije etil alkohola i stvaranje etena može prikazati na sledeći način



etilalkohol

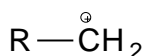
eten

ili u skraćenom obliku:



Karbonijum jon ili karbkatjon je za razliku od katjona neorganskih jedinjenja veoma nestabilan, nastaje u toku hemijske reakcije kao intermedijer i odmah prelazi u stabilni molekul. Karbkatjon nastaje tokom mnogih organskih reakcija i ima različitu hemijsku reaktivnost.

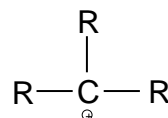
Najstabilniji ali zato najmanje reaktivan je primarni karbonijum jon a najnestabilniji i u isto vreme najreaktivniji je tercijarni karbonijum jon (karbkatjon).



primarni
karbkatjon



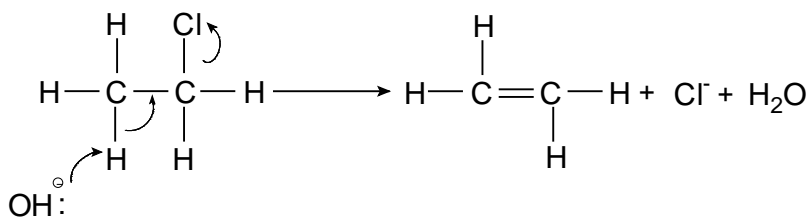
sekundarni
karbkatjon



tercijarni
karbkatjon

2. Eliminacijom halogen-vodonika iz alkil-halogenida. Reakcija se izvodi u prisustvu alkoholnog rastvora KOH. Od halogena (atomi halogena se obeležavaju opštim simbolom X) najreaktivniji je fluor, zatim hlor, brom i na kraju jod. Reakcija teče uz eliminaciju $\alpha\text{-H}$ atoma u prisustvu hidroksilnih jona neke baze koja služi kao katalizator. Elektronski par koji ostaje posle eliminacije H^+ prelazi na C-atom za koji je vezan halogen što prouzrokuje raskidanje C-X.veze i nastajanje alkena.

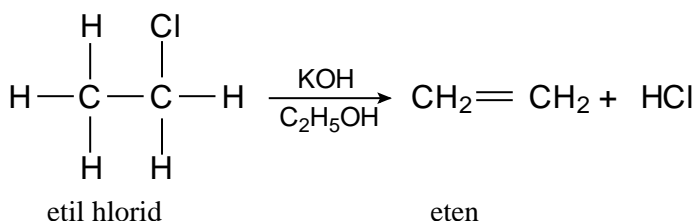
² α položaj je položaj susedan položaju funkcionalne grupe



alkil halogenid

alken

Reakcija se može napisati i na sledeći način u skraćenom obliku:

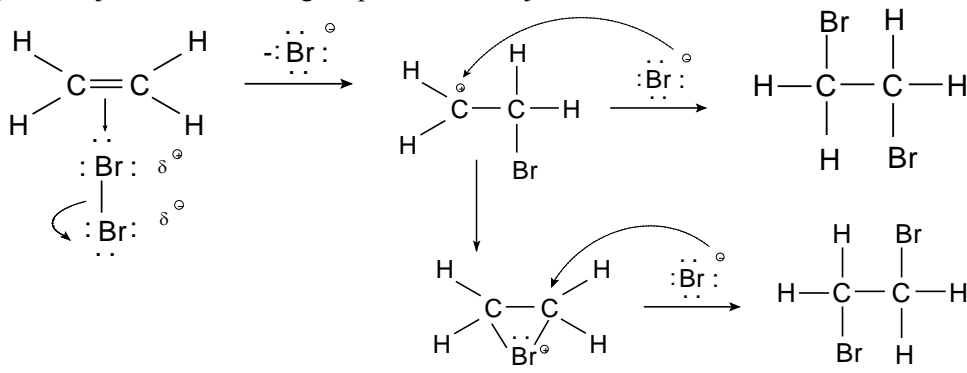


3. Termičkim razlaganjem (krekovanjem) alkana.

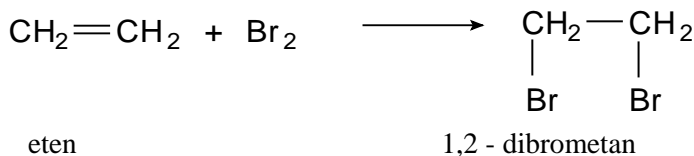
Fizičke osobine: Članovi homologog niza alkena sa manjim molarnim masama, do pet C atoma su gasoviti, sa srednjim od 5 do 15 C atoma su tečni a sa velikim molarnim masama i većim brojem C atoma su čvrsti.

Hemijske osobine: Jedinjenja sa dvostrukim vezama su mnogo reaktivnija od zasićenih jedinjenja i podležu reakcijama adicije, polimerizacije i oksidacije.

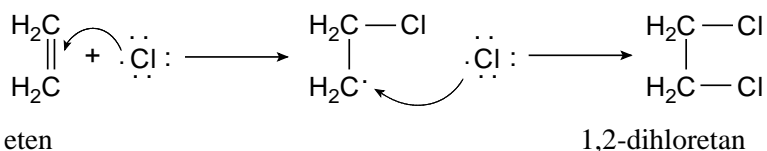
Adicija halogena. Reakcija se vrši u dve faze, u prvoj fazi polarizovani molekul broma se pozitivnim krajem približava π elektronima $\text{C}=\text{C}$ veze i sa njima gradi karbkatjon, koji se ciklizuje i daje još jedan intermedijer bromonijum jon. U drugoj fazi reaguje preostali bromidni anjon ($:\text{Br}^-$) sa pozitivno naelektrisanim ugljenikom karbonijum jona i daje konačni dihalogeni proizvod adicije.



Ova hemijska reakcija se može napisati i skraćeno:

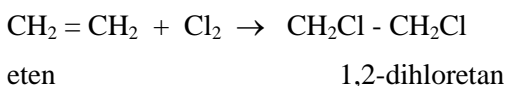


Adicija halogena se može odvijati i slobodno-radikaliskim mehanizmom u prisustvu svetlosti. U ovoj reakciji pod uticajem primljene energije razlaže se molekul hlora Cl_2 i nastaje veoma reaktivan atom hlora Cl koji može da izazove raskidanje dvostruke veze.

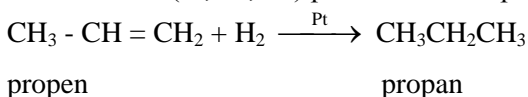


I ova reakcija se odvija u dve faze. U prvoj nastaje monohlor radikal koji u sledećoj fazi daje 1,2-dihloretan.

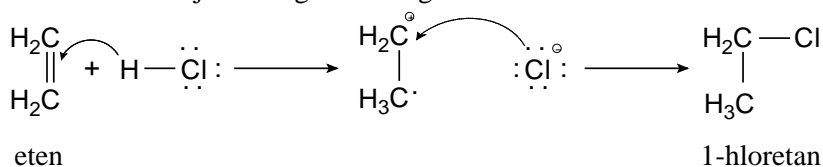
Ova reakcija se može skraćeno napisati:



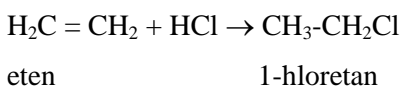
2. Adicija vodonika. Ova reakcija se naziva hidrogenizacija i odvija se u prisustvu katalizatora (Pt, Ni, Pd) pri čemu alkeni prelaze u alkane.



3. Adicija halogenvodonika. Ova reakcija se odvija u dva stupnja uz stvaranje karbkatjona kao intermedijera. Vodonik se adira na jedan C atom dvostruke veze u procesu elektrofilne adicije a halogen na drugi C atom dvostruke veze.

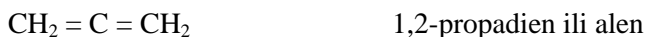


Ova reakcija se može skraćeno napisati:

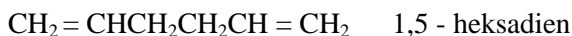


Adicija halogenvodonika kod viših olefina vrši se po Markovnikovljevom pravilu tako što se halogen adira na ugljenikov atom sa najmanje vodonika.

Kod butadiena se između dve dvostruke veze nalazi jednostruka veza i ovakav dien se naziva konjugovan. Postoje još i kumulovani dieni kod kojih su obe dvostruke veze na istom C atomu npr. alen. Ako se između dve dvostruke veze nalazi dve ili više prostih

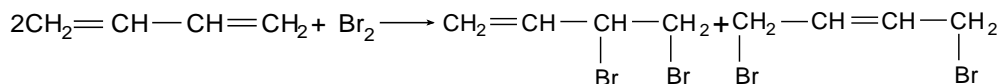


veza onda je to izolovan dien.



Hemijske osobine: Dieni sa kumulovanim i izolovanim dvostrukim vezama se ponašaju kao alkeni i podležu reakcijama adicije.

1. Adicijom molekula broma na butadien dobija se smeša dva proizvoda:

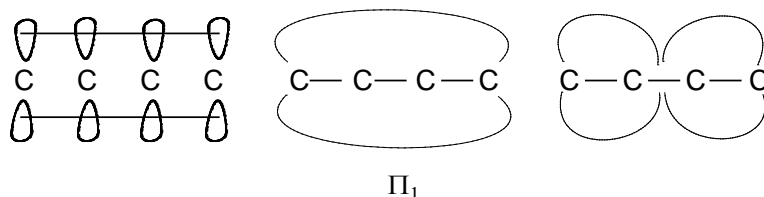


butadien

3,4-dibrom-1-buten

1,4-dibrom-2-buten

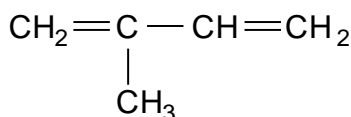
Jedinjenje 1,4-dibrom-2-buten nastaje u prinosu od 90° pri čemu se javlja nova dvostruka veza u 2,3 položaju mada se očekivalo da će u reakciji nastati samo 3,4-dibrom-1-buten. Ovakvo ponašanje je posledica osobine veza u molekulu butadiena koje po svom karakteru nisu ni dvostruke ni proste već su intermedijarne. Po teoriji molekulskih orbitla ugljenikovi atomi u molekulu butadiena su sp^2 hibridizovani i vezani sp^2-sp^2 vezama sigma tipa. Oni su σ vezama (sp^2-s) vezani i za atome vodonika. 2p atomske orbitale koje postoje na svakom od četiri ugljenikova atoma su nehibridizovane i postavljene normalno na ravan u kojoj se nalaze vodonikovi u ugljenikovi atomi. Bočnim preklapanjem nehibridizovanih orbitala nastaju dve zajedničke π molekulske orbitale (π_1 i π_2), koje obuhvataju sva četiri ugljenikova atoma (Slika 14.3.).



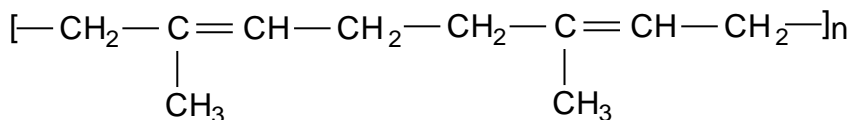
Slika 14.3 Delokalizovane molekulske π -orbitale butadiena

Elektroni u delokalizovanim molekulskim orbitalama su veoma pokretni usled čega su ovakvi molekuli veoma stabilni a po hemijskim i fizičkim osobinama su između zasićenih i nezasićenih jedinjenja.

2. Polimerizacija. Polimerizacioni proizvodi diena su veoma važni. Tako se polimerizacijom izoprena, derivata butadiena dobija kaučuk.



izopren(2-metilbutadien)

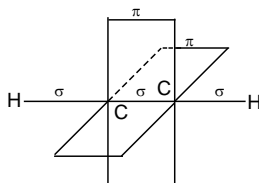


kaučuk

14.1.4. Alkini ili acetileni

Alkini su nezasićeni ugljovodonici opšte formule $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$ koji u molekulu imaju najmanje jednu trostruku vezu. Nekad su se nazivali acetileni zbog naziva prvog člana homologog niza.

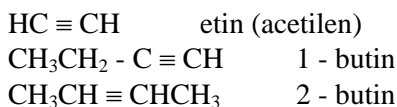
U stvaranju trostruke (trogube) veze prema molekulsko-orbitalnoj teoriji učestvuju dva sp-hibridizovana ugljenikova atoma, koja su međusobno vezana sp-sp vezom σ tipa a sa atomima vodonika sa sp-s vezama sigma tipa. Na svakom ugljenikovom atomu postoje dve nehibridizovane 2p-atomske orbitale. One su međusobno pod pravim uglom i njihovim bočnim preklapanjem dobijaju se dve π -molekulske orbitale. π -molekulske orbitale grade π veze koje su slične π vezama alkena. (Slika 14.4).



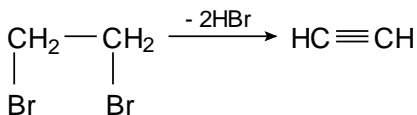
Slika 14.4. σ i π veze acetilena

Kako se iz slike 14.4. vidi, troguba veza kod alkina sastoji se iz jedne σ i dve π veze. Trostruka veza je veoma reaktivna usled povećane elektronske gustine a njena dužina je oko 0,120 nm.

Nomenklatura. Alkini dobiju naziv prema alkanu sa istim brojem ugljenikovih atoma ali oni umesto nastavka-an dobijaju nastavak-in. Položaj trostruke veze se slično kao kod alkena označava brojevima koji se pišu ispred naziva alkina.



Dobijanje. Dobijaju se izdvajanjem dva molekula halogenovodonika iz dihalogenih derivata alkana



1,2-dibrometan etin (acetilen)

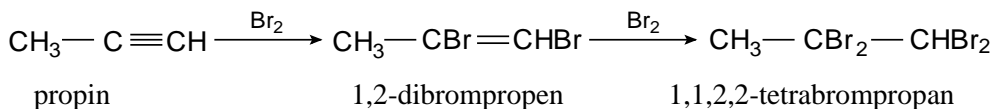
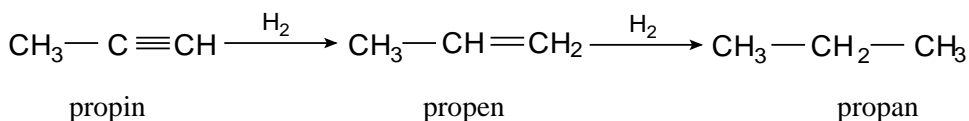
Etin (acetilen) se češće u praksi dobija iz kalcijumkarbida i vode.



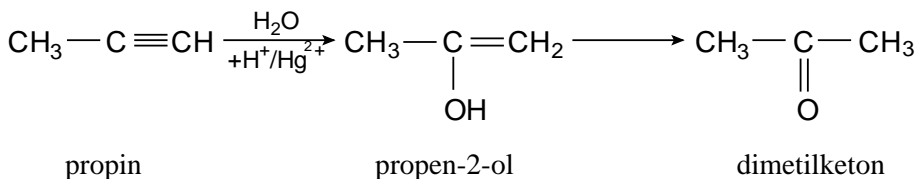
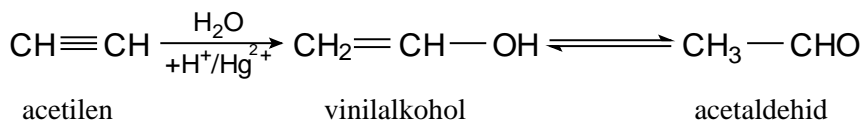
kalcijumkarbid etin (acetilen)

Fizičke osobine. Prvi članovi homologog niza alkina su gasovi, srednji su tečnosti dok su viši članovi čvrsti. Alkini imaju niže tačke ključanja od alkana i alkena sa istim brojem ugljenikovih atoma.

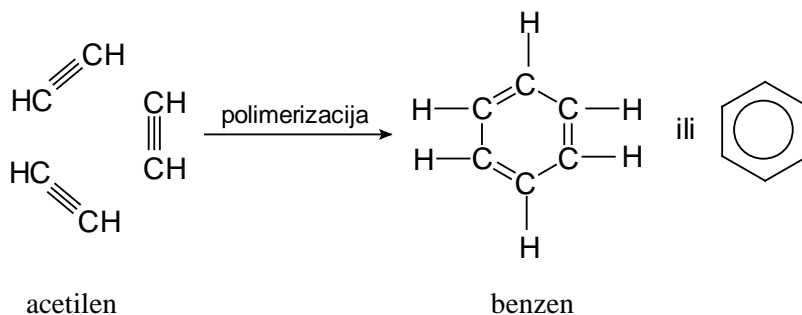
Hemijske osobine. Alkeni podležu reakcijama adicije elektrofilnog tipa koje se vrše u dve faze. U prvoj fazi nastaju alkeni a u drugoj alkani.



Alkini podležu i reakcijama hidratacije koje se vrše u kiseloj sredini u prisustvu merkuri soli. Hidratacijom acetilena nastaje aldehid a hidratacijom ostalih članova niza nastaju različiti ketoni.

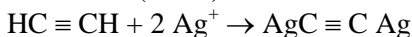


Reakcije polimerizacije alkina se odvijaju veoma lako tako da se koriste u industriji. Iz tri molekula acetilena polimerizacijom nastaje benzen.



Alkini sa jonima jednovalentnih metala (Ag^+ , Cu^+) daju acetilenide (acilidi), veoma nestabilna i eksplozivna jedinjenja. Da bi acetilenidi nastali trostruka veza se mora nalaziti na kraju niza tj. imati "kiseli" H atom.

Acetilenid (acilid) srebra.



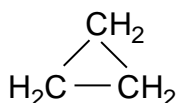
acetilen

acetilenid (acilid) srebra

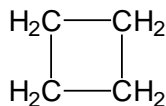
14.2. CIKLIČNI UGLJOVODONICI

14.2.1. Cikloalkani

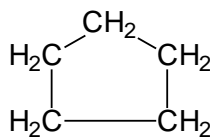
Cikloalkani imaju opštu formulu C_nH_{2n} kao i alkani, imaju slične osobine ali cikličnu strukturu. Prva četiri člana ovog niza su:



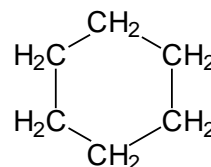
ciklopropan



ciklobutan



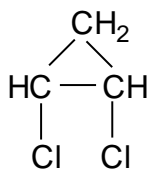
ciklopentan



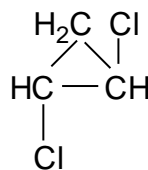
cikloheksan

Ciklopropan i ciklobutan su nestabilni i njihove osobine se dosta razlikuju od osobina alkana. Kod ovih jedinjenja ugljenikovi atomi se nalaze u jednoj ravni a, uglovi između -C-C- veza kod ciklopropana su 60° , a kod ciklobutana 90° , što uslovljava njihovu veliku reaktivnost. Po Baeyer-ovoj teoriji napona, najstabilnija su ona jedinjenja kod kojih je ugao između -C-C- veza $109,28^\circ$ što odgovara tetraedarskom rasporedu. Pošto su uglovi između -C-C- veza propana i butana manji ova jedinjenja su nestabilna. Ciklopropan je reaktivniji od ciklobutana zato što je kod njega odstupanje od tetraedarskog rasporeda veće nego kod ciklobutana. Kod cikličnih ugljovodonika sa 5 i više ugljenikovih atoma, ugljenikovi atomi nisu u jednoj ravni, oni su orjentisani u prostoru tako da su uglovi između -C-C- veza slični tetraedarskom zbog čega su oni stabilniji i pokazuju osobine zasićenih ugljovodonika.

Jedinjenja ciklične strukture za razliku od alkana grade *cis* i *trans* izomere jer je kod njih onemogućena rotacija oko -C-C- veze. *Cis* izomeri imaju supstituente sa iste strane u odnosu na ravan prstena a *trans* izomeri sa različitih strana.

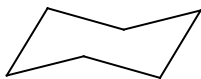


cis-dihlorciklopropan

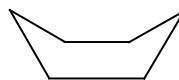


trans-dihlorciklopropan

Cikloheksanski i ciklopentanski prsteni imaju prostornu orijentaciju kod koje ugljenikovi atomi nisu u jednoj ravni. Oni su najznačajnije strukturne jedinice u organskoj hemiji jer se nalaze u mnogim prirodnim i sintetičkim proizvodima. Cikloheksan se u prirodi javlja u dva prostorna oblika (konformacije). To su oblik lađe (kolevke) i stolice koje nije moguće razdvojiti jer na sobnoj temperaturi prelaze jedan u drugi. Konformacija stolice je mnogo stabilnija i u smeši zastupljena sa 99%.



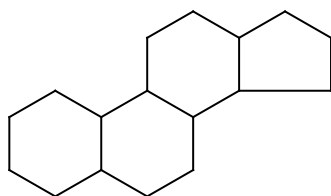
oblik stolice



oblik lađe

Za svaki ugljenikov atom su vezana dva atoma vodonika koji leže u ravni prstena (ekvatorijalni vodonikovi atomi) ili u ravni koja je normalna na ravan u kojoj leže ugljenikovi atomi (aksijalni vodonikovi atomi).

Postoje cikloalkani sa kondenzovanim prstenovima. Oni se sastoje od većeg broja prstenova. Primer je ciklopentaperhidrofenantren koji se sastoji od tri cikloheksanova i jednog ciklopentanovog prstena. Nalazi se u sastavu velikog broja

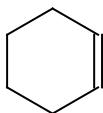


ciklopentaperhidrofenantren

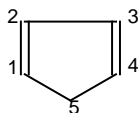
jedinjenja koja se nazivaju steroidi i čine osnovnu žučnih kiselina, holesterola, hormona itd.

14.2.2. Cikloalkeni

Cikloalkeni su ciklična jedinjenja koja u svom sastavu sadrže jednu ili više dvostrukih veza, tako da se njihov naziv izvodi iz naziva cikloalkana samo se umesto nastavka -an dodaje nastavak -en.



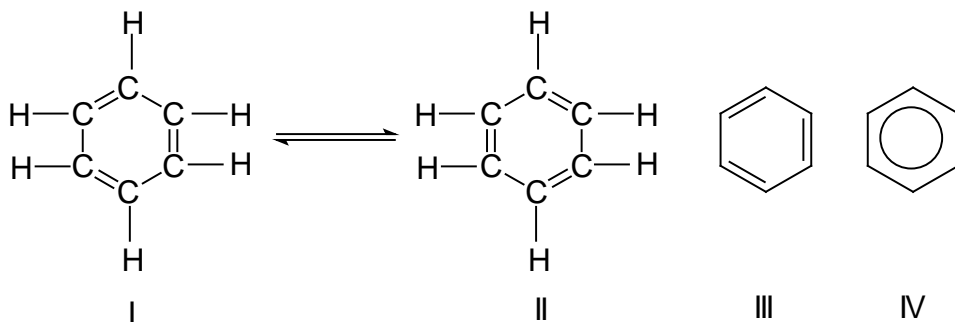
cikloheksen



1,3-ciklopentadien

14.2.3. Aromatični ugljovodonici

Benzen (ili benzol) C_6H_6 je predstavnik aromatičnih ugljovodonika. Njegova struktura može biti predstavljena na više načina: Kekuleovim formulama (I i II)



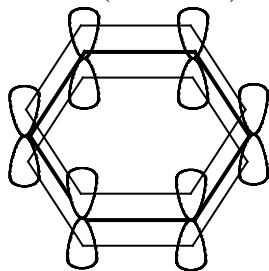
pretpostavljeno je da u molekulu benzena postoje tri dvostruke veze koje osciluju između položaja I i II. Ove strukture ne mogu u potpunosti da objasne hemijske osobine benzena ali se i pored toga najčešće koriste.

Danas se zna da je u molekulu benzena došlo do potpune delokalizacije elektrona u prstenu te da struktura IV najviše odgovara stvarnosti.

Hemijske reakcije benzena. Mada bi se zbog prisustva dvostrukih veza (strukture I i II) očekivale reakcije slične kao kod alkena tj. adicija, polimerizacija i oksidacija kod aromatičnih jedinjenja najzastupljenije su reakcije supstitucije, što se objašnjava njihovom strukturom i prisustvom delokalizovanih elektrona (struktura IV).

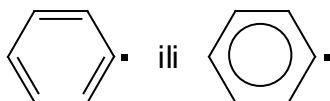
Struktura benzena se može objasniti metodom molekularskih orbitala. Po ovoj teoriji molekuli ugljenika u atomu benzena su sp^2 hibridizovani. Smešteni su u jednoj ravni u temenima pravilnog šestougla a ugao između $-C-C-$ veza iznosi 120° . Koaksijalnim preklapanjem sp^2 -orbitala svakog atoma ugljenika sa sp^2 -orbitalama dva susedna ugljenikova toma i jednom s-orbitalom vodonikovog atoma dobijaju se šest sp^2-sp^2 veza sigma tipa i šest sp^2-s veza takođe sigma tipa. Nehibridizovane p-orbitale ugljenika sadrže po jedan elektron, upravne su na ravan prstena i bočno se preklapaju. Elektroni nehibridizovanih 2p praznih orbitala (6 elektrona) nisu lokalizovani jer se svaka 2p prazna orbitala preklapa sa dve susedne 2p prazne orbitale koje zajedno obrazuju dva "elektronska oblaka" od kojih je jedan iznad a drugi ispod ravni prstena. Elektroni koji se nalaze u delokalizovanim π -molekulskim orbitalama su ravnopravno

rasprostranjeni na svih šest ugljenikovih atoma čine molekul benzena veoma stabilnim i uslovljavaju njegove hemijske osobine (Slika 14.5).

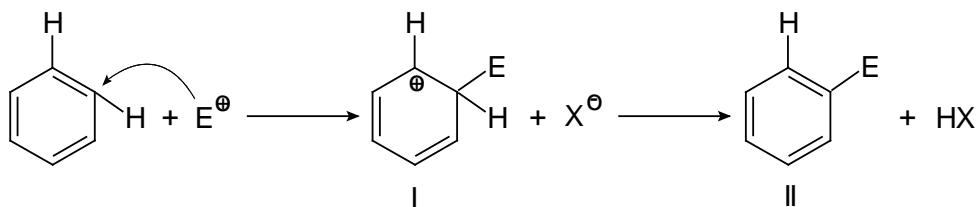


Slika 14.5. Delokalizovana π orbitale benzena

Fizičke osobine. Benzen je tečnost koja se ne rastvara u vodi. Industrijski se dobija preradom nafte ili katrana kamenog uglja. Odvajanjem jednog atoma vodonika od benzena odnosno homolitičkim razlaganjem C-H veze dobija se aril- (Ar) ili fenil (Ph) radikal.



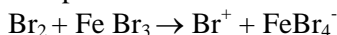
Hemijske osobine. Za benzen su karakteristične reakcije supstitucije kao kod zasićenih ugljovodonika, dok se reakcije adicije mogu vršiti ali veoma otežano i pod specijalnim uslovima. Reakcije supstitucije se odvijaju po mehanizmu elektrofilne supstitucije kada dolazi do zamene jednog atoma vodonika iz benzena sa drugim atomima ili atomskim grupama. Reakcija elektrofilne supstitucije vrši se u prisustvu reagensa E_x koji se sastoji od elektrofilnog agensa E^+ i anjona X^- na sledeći način:

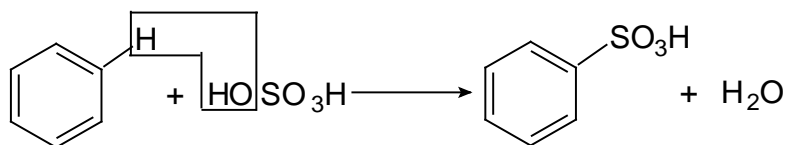


U prvoj fazi reakcije benzen reaguje sa E^+ i nastaje karbonijum jon (I) (karbkatjon). Da bi se sačuvala stabilna aromatična struktura benzena vodonikov atom iz jezgra karbkatjona reaguje sa anjonom X^- , dolazi do premeštaja elektronskog para iz raskinute C-H veze nazad u benzenovo jezgro i obnavljanja aromatične strukture. U ovoj reakciji nastaju proizvod supstitucije (II) i HX.

Najpoznatije reakcije elektrofilne supstitucije benzena su sledeće:

a) bromovanje benzena u prisustvu katalizatora $FeBr_3$ - feribromida.

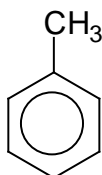




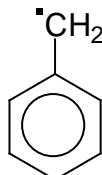
benzen

benzensulfonska kiselina

Benzen gradi homologe koji su reaktivniji od samog benzena a najpoznatiji je metil-benzen ili toluen koji izdvajanjem jednog atoma vodonika gradi benzil-radikal.

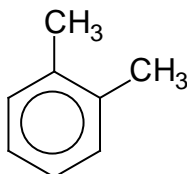


toluen

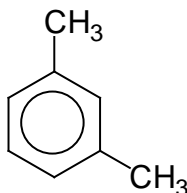


benzil radikal

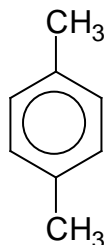
Ksilen je dimetil-benzen i javlja se u obliku tri izomera i *orto* (1,2-), *meta* (1,3-) i *para* (1,4-) ksilena. Ovu vrstu izomera grade disupstituisani derivati benzena i ovo je primer za položajnu izomeriju u prstenu.



o-ksilen

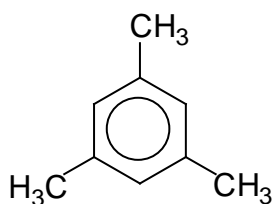


m-ksilen

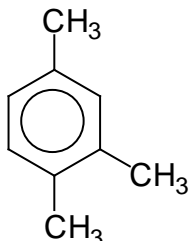


p-ksilen

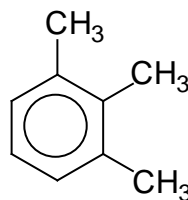
Benzen gradi i trisupstituisane derivate koji postoje u tri izomerna oblika. To su simetrični (1,3,5-) i nesimetrični (1,3,4-) i vicinalni oblik (1,2,3-).



simetrični

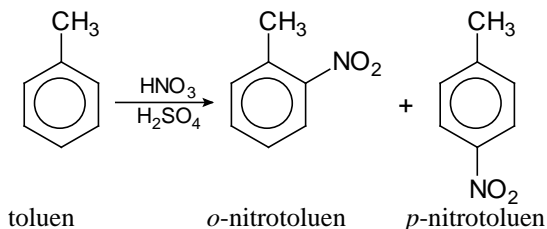


nesimetrični

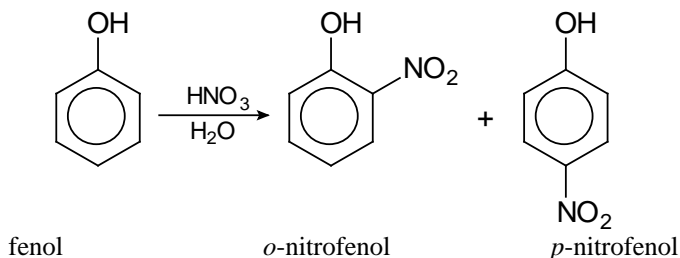


vicinalni

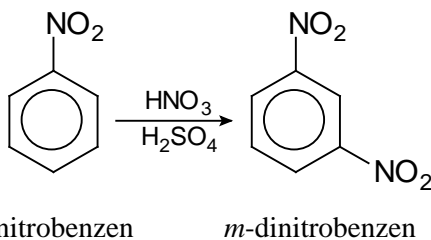
Od prirode prvog supstituenta uvedenog u benzenovo jezgro zavisi koji će položaj zauzeti drugi supstituent. Supstituciju u σ i p - položaj diriguju supstituenti prvog reda R, OH, NH₂, Cl, Br, J, dok supstituciju u m - položaj diriguju supstituenti drugog reda koji u svom sastavu imaju dvostruku ili trostruku vezu: NO₂, CHO, COOH, CN, SO₃H, COCH₃ itd. Tako nitrovanjem toluena dobijamo smešu σ i p -izomera.



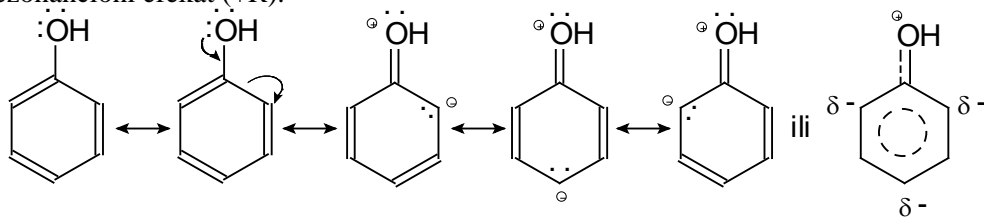
Halogenovanjem toluena se takođe dobija smeša o i p - izomera. I nitrovanjem fenola dobijamo smešu o i p - izomera.



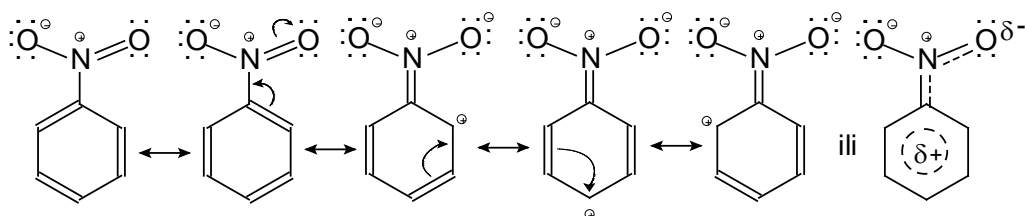
Za razliku od prethodno navedenih primera nitrovanjem nitro-benzena dobija se m - derivat



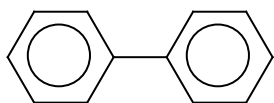
Ovo se objašnjava rezonancionim efektima. U prisustvu supstituenta prvog reda (imaju bar jedan slobodan elektronski par) dolazi do nagomilavanja elektronske gustine u σ i p - položajima usled delokalizacije odnosno rezonancije elektronskog para prvog supstituenta sa elektronima benzenovog jezgra. Ovo je pozitivni rezonancioni efekat (+R).



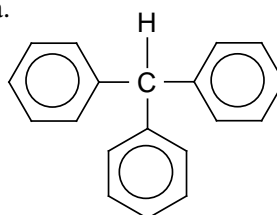
Supstituenti drugog reda imaju negativni rezonancijski efekat (-R) koji uslovljava supstituciju u *m*- položaju



Dva ili više benzenovih prstenova mogu se međusobno vezati direktno ili preko drugih atoma i graditi policiklične ugljovodonike. Direktno vezivanje je zastupljeno kod difenila, dok je trifenil-metan molekul nastao zamenom tri vodonikova atoma molekula metana sa fenil-ostacima.

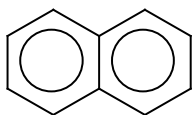


difenil

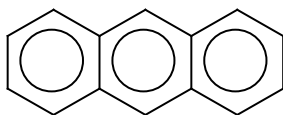


trifenilmetan

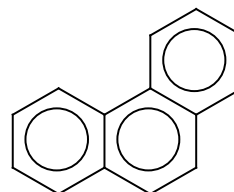
Postoje i kondenzovani aromatični ugljovodonici koji sadrže više vezanih benzenovih prstenova.



naftalen

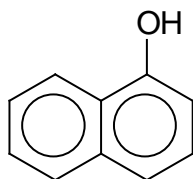


antracen

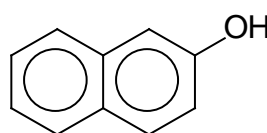


fenantren

Vezani benzenovi prstenovi mogu biti i supstituisani kao što su α i β naftol.



α -naftol



β -naftol

Navedena jedinjenja izolovana su iz katrana kamenog uglja ili nafte. Dokazano je da viši članovi kondenzovanih aromatičnih ugljovodonika imaju kancerogena svojstva.

15. HALOGENI DERIVATI UGLJOVODONIKA

Zamenom jednog ili više atoma vodonika u ugljovodicima sa atomima halogena dobijaju se halogeni derivati ugljovodonika - alkil-halogenidi. Prema vrsti vezanog halogena alkil-halogenidi mogu biti hloridi, bromidi, jodidi i fluoridi a u zavisnosti od broja halogena u molekulu mono-, di-, tri-, tetra- i poli- halogen derivati. Prema vrsti ugljenikovog atoma za koga su vezani alkil-halogenidi mogu biti primarni, sekundarni i tercijski.

Nomenklatura alkil-halogenida. Nazivi alkilhalogenida dobijaju se na taj način što se prvo označi broj halogenih elemenata, a zatim ugljovodonični niz, a kod dužih nizova označava se i broj ugljenikovog atoma za koji je vezan halogen.

CH₃Br brommetan (metilbromid)

CHBr₃ tribrommetan

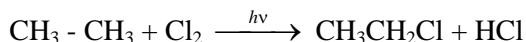
CH₃-CHBr₂ 1,1-dibrommetan

CH₂Br-CH₂Br 1,2-dibrommetan

Dozvoljena je upotreba naziva koji se dobijaju navođenjem naziva alkil ostatka a zatim naziva halogenog elementa uz nastavak -id, npr. metilhlorid, propiljodid itd.

Dobijanje:

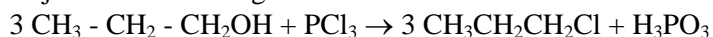
1. Supstitucijom atoma vodonika kod alkana atomima halogena



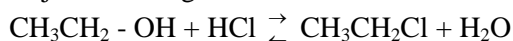
2. Adicijom halogenovodonika na alkene



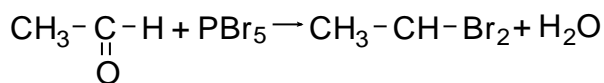
3. Dejstvom fosforhalogenida na alkohole



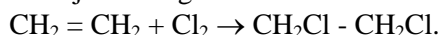
4. Dejstvom halogenovodonika na alkohole



5. Dejstvom fosforhalogenida na aldehide i ketone

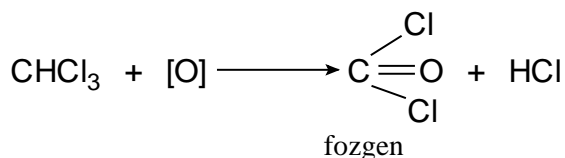


6. Adicijom halogenih elemenata

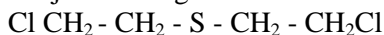


Fizičke osobine zavise od radikala, vrste i broja uvedenih halogena. Tako su metilbromid i etilbromid gasovi, a metiljodid i etiljodid tečnosti na sobnoj temperaturi.

Hemijske osobine. Alkil-halogenidi su veoma reaktivni zbog čega se koriste u organskoj sintezi. Veoma su toksični pa se koriste kao pesticidi ili bojni otrovi. Trihlormetan ili hlorform CHCl₃ se koristi u medicini kao rastvarač ali se na svetlosti lako oksiduje i daje bojni otrov fozgen.

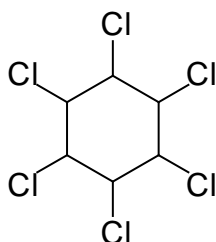


Još jedan halogen derivat se koristi kao bojni otrov a to je iperit

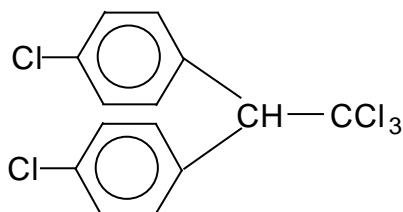


iperit (β-dihlordietiltioetar)

Značajni su takođe gamaheksahlorcikloheksan $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ - insekticid Gamesan i DDT derivat etana.



gameksan



DDT (p,p`-dihlordifeniltrihloretan)

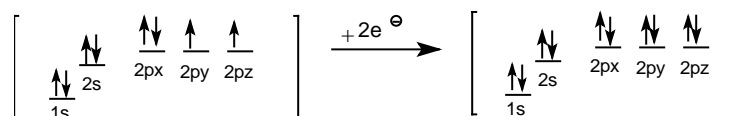
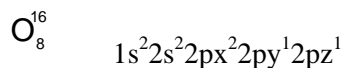
U proizvodnji plastičnih masa koristi se vinilhlorid $\text{CH}_2 = \text{CH-Cl}$.

16. ORGANSKA JEDINJENJA KOJA SADRŽE KISEONIK

Postoji veliki broj organskih jedinjenja koja u svom sastavu sadrže tri elementa: ugljenik, vodonik i kiseonik. To su alkoholi, fenoli, etri, aldehidi, ketoni, organske kiseline, ugljeni hidrati, pojedini, lipidi itd.

16.1. OSOBINE ATOMA KISEONIKA

Kiseonik se nalazi u drugoj periodi i šestoj A grupi periodnog sistema elemenata. Njegov atomski broj $Z=8$ a elektronska konfiguracija je sledeća :



Slika 7.1. Elektronska konfiguracija atoma kiseonika

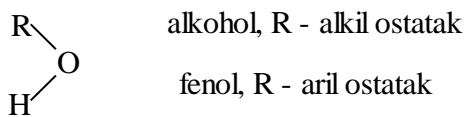
U najvećem broju svojih jedinjenja i svim kovalentnim jedinjenjima koja gradi, kiseonik je dvovalentan jer u delimično popunjene orbitale $2p_x$ i $2p_y$ može da

primi po jedan elektron suprotnih spinova (ukupno dva) i da tako postigne stabilnu elektronsku konfiguraciju najbližeg inertnog gasa neona.(Slika 7.1.).

Kovalentna veza između ugljenika i kiseonika može biti jednostruka i ostvaruje se pomoću jednog zajedničkog elektronskog para koji je pomenen ka kiseoniku (polarna kovalentna veza), što je slučaj kod alkohola i etara, ili dvostruka koja se ostvaruje pomoću dva zajednička elektronska para, kao na primer kod karbonilnih jedinjenja, gde takođe postoji polarizacija veze.

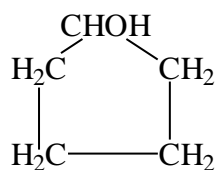
16.2. ALKOHOLI I FENOLI

Alkoholi i fenoli su derivati alifatičnih, cikličnih ili aromatičnih ugljovodonika u kojima je jedan atom vodonika zamenjen alkoholnom –OH grupom. Formule alkohola i fenola se mogu izvesti iz formule vode zamenom jednog vodonikovog atoma alkil ili aril ostatkom.

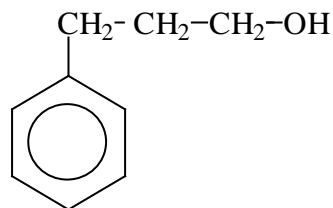


16.2.1 Alkoholi

Podela alkohola. Prema tipovima ugljovodonika alkoholi se dele na aciklične (zasićeni i nezasićeni) ciklične i aromatične, a prema broju OH grupa na monohidroksilne, dvohidroksilne, trohidroksilne i polihidroksilne alkohole.



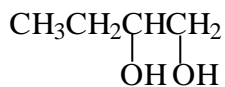
ciklični alkohol



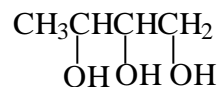
aromatični alkohol



monohidroksilni
alkohol

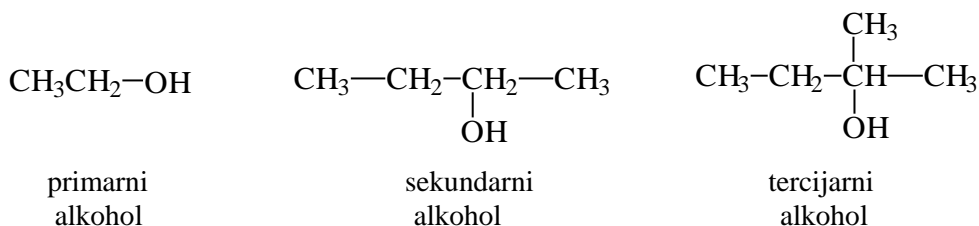


dvohidroksilni
alkohol

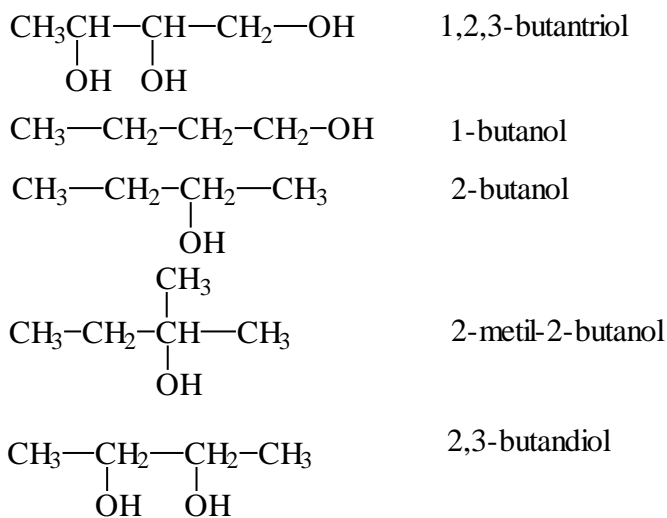


trohidroksilni
alkohol

Prema karakteru ugljenikovog atoma za koga je vezana OH grupa alkoholi se dele na primarne, sekundarne i tercijarne.



Nomenklatura alkohola. Monohidroksilni alkoholi dobijaju ime kada se na naziv odgovarajućeg ugljovodonika doda nastavak *-ol*. Položaj OH grupe označava se brojem ugljenikovog atoma na kome se nalazi hidroksilna grupa. Ukoliko alkohol ima dve OH grupe dobija nastavak *-diol*, tri *-triol*, itd.

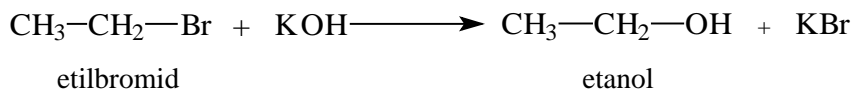


16.2.1.1. Aciklični monohidroksilni alkoholi

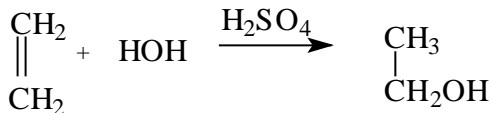
Može se smatrati da ova jedinjenja opšte formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, nastaju zamenom jednog vodonikovog atoma alkana sa OH grupom.

Dobijanje.

1. Alkoholi se najčešće dobijaju hidrolizom alkil halogenida u prisustvu alkalnog hidroksida.



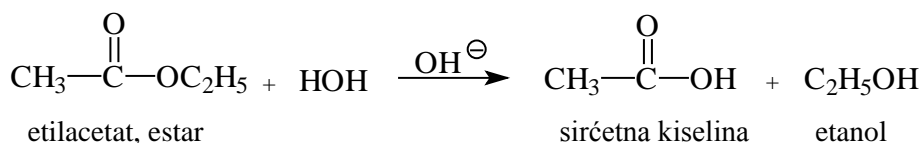
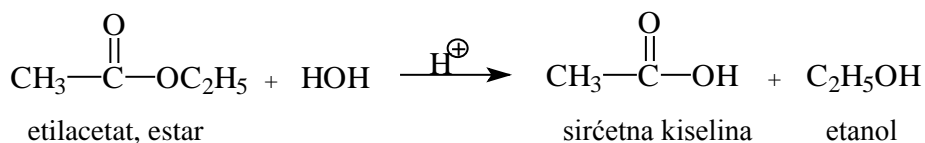
2. Mogu se dobiti i adicijom vode na alkene u kiseloj sredini.



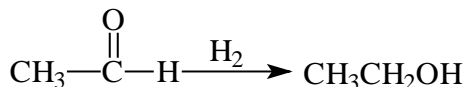
etilen

etanol

3. Mogu se dobiti i hidrolizom estara u prisustvu kiselina ili baza .
-hidroliza estara može da se odvija u kiseloj i baznoj sredini.



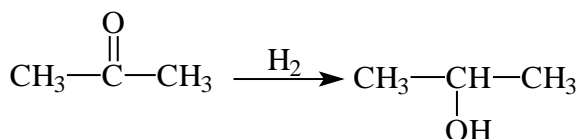
4. Redukcijom karbonilnih jedinjenja, aldehida i ketona takođe nastaju alkoholi. Navedene reakcije će biti ponovo razmatrane u odgovarajućim poglavljima.
- redukcijom aldehida nastaju primarni alkoholi.



etanal, (aldehid)

etanol

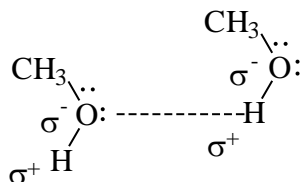
- redukcijom ketona nastaju sekundarni alkoholi.



propanon, (keton)

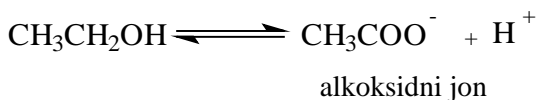
2- propanol

Hemijske osobine. Ova jedinjenja zbog veze OH grupe za elektroneutralni ugljenikov atom uglavnom ne jonizuju već u vodenim rastvorima grade veliki broj vodoničnih veza sa okolnim molekulima alkohola i molekulima vode što prouzrokuje njihove relativno visoke tačke ključanja i veoma slabu disocijaciju.



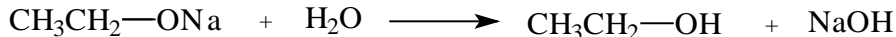
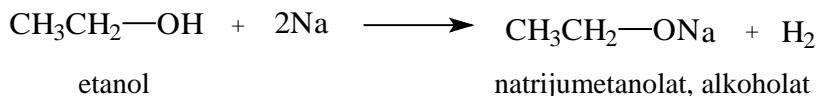
Slika 7.2. Vodonične veze kod molekula metanola

Ipak, zbog polarizacije hidroksilne grupe u veoma maloj količini može da nastane alkoksidni jon, te alkoholi pokazuju veoma slabo izražene kisele osobine. Međutim, njihova konstanta disocijacije je oko sto puta manja od konstante disocijacije vode tako da se smatra da su alkoholi u vodenim rastvorima neutralni.



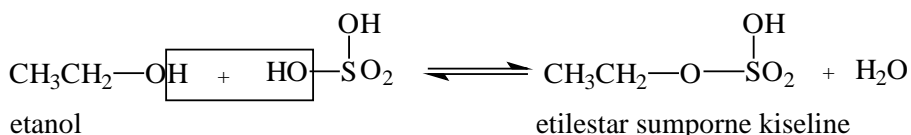
1. Reakcije supstitucije vodonikovog atoma iz OH grupe.

- reakcija sa alkalnim metalima u kojima nastaju alkoksidi ili alkoholati. U prisustvu molekula vode alkoholat ponovo daje alkohol iz koga je nastao.

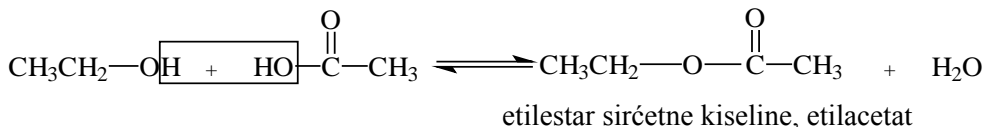


- esterifikacija je reakcija alkohola sa organskim ili neorganskim kiselinama kada nastaju estri neorganskih ili organskih kiselina koji imaju estarske veze različitih struktura.

a) neorganska kiselina

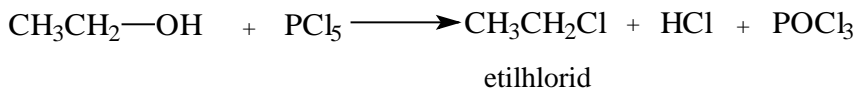


b) organska kiselina

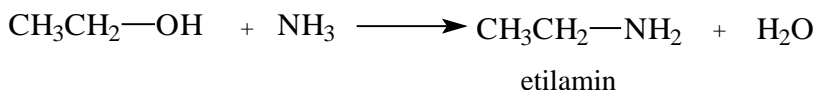


2. Reakcije u kojima učestvuje cela alkoholna OH grupa

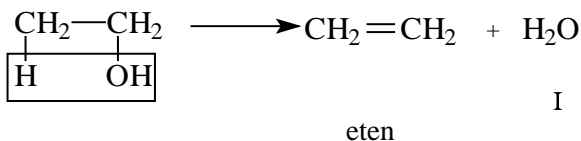
- alkoholi u reakciji sa fosforpentahloridom i fosfortrihloridom daju alkil halogenide.



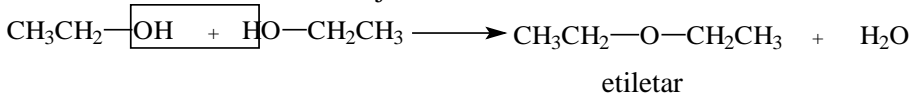
- alkoholi sa amonijakom daju amine



- dehidratacijom alkohola nastaju alkeni.

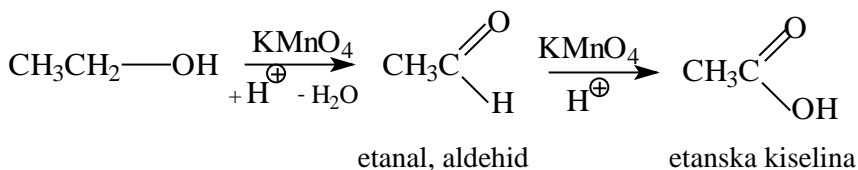


- reakcijom dva molekula alkohola nastaju etri.

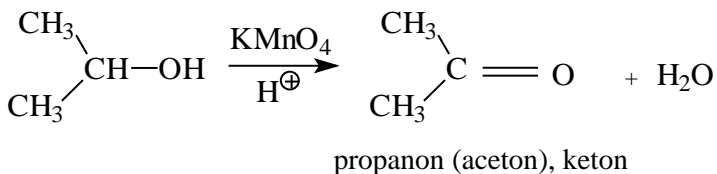


3.Reakcije oksidacije.Primarni, sekundarni i tercijarni alkoholi se oksiduju na različite načine.

- primarni alkoholi oksidacijom daju aldehide sa istim brojem ugljenikovih atoma koji se dalje oksiduju u odgovarajuće organske kiseline.



- sekundarni alkoholi se oksiduju u odgovarajuće ketone.



- tercijarni alkoholi se teško oksiduju u neutralnoj i baznoj sredini, dok oksidacijom u kiseloj sredini daju smešu kiselina.

Najprostiji zasićeni alifatični alkohol je metanol CH_3OH . Dobija se industrijski suvom destilacijom drveta i veoma je ortovan. Deluje na očni nerv, može da izazove slepilo a i smrt. Upotrebljava se za denaturaciju komercijalnog alkohola.

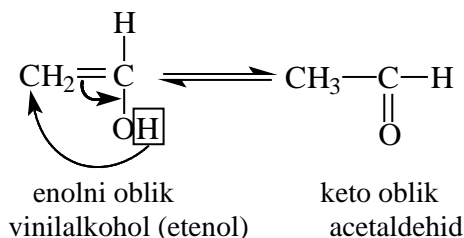
Etanol ili etil-alkohol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, je najmanje otrovan i u praksi se naziva samo alkohol. Dobija se alkoholnim vrenjem biljnog materijala koji sadrži ugljene

hidrate kao npr. šećer ili skrob. Koristi se za dezinfekciju, kao rastvarač, u organskoj sintezi, za proizvodnju alkoholnih pića itd.

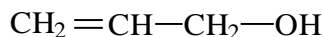
Alkoholi sa 3, 4 i 5 ugljenikovih atoma, propil, butil i amil alkohol, su neprijatnog mirisa, veoma su otrovni i mogu nastati tokom alkoholnog vrenja. Etanol koji nije prečišćen sadrži i navedene alkohole zbog čega postaje neprijatnog mirisa i veoma otrovan. Postoje i viši, takozvani alkoholi dugog niza koji se mogu naći u nekim prirodnim proizvodima gde su najčešće estarski vezani i grade voskove. Najrasprostranjeniji su cetilalkohol $C_{16}H_{33}OH$ i miricilalkohol $C_{31}H_{63}OH$ koji se nalaze u pčelinjem vosku.

Nezasićeni alkoholi. Formule nezasićenih alkohola se izvode iz formula odgovarajućih alkena ili alkina zamenom jednog vodonikovog atoma alkoholnom OH grupom. Prvi član ovog niza je nestabilni vinil-alkohol ili etenol. Njegova formula se izvodi iz formule etena, nije poznat u slobodnom stanju jer premeštanjem vodonika iz alkoholne grupe prelazi u svoj izomerni stabilniji oblik acet - aldehid.

Ova pojava se naziva keto-enolna tautomerija i označava istovremeno prisustvo enolnog i keto oblika u reakcionom sistemu. Stabilniji keto oblik je više zastupljen.



Nezasićeni alkoholi sa više ugljenikovih atoma kod kojih dvostruka veza i OH grupa nisu na istom C atomu su stabilna jedinjenja.



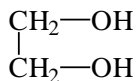
alilalkohol (2 propen-1-ol), stabilan

16.2.1.2. Polihidroksilni zasićeni alkoholi

Ova jedinjenja imaju više OH-grupa na različitim ugljenikovim atomima. Više hidroksilnih grupa ne mogu da postoje na istom ugljenikovom atomu jer su ovakva jedinjenja nestabilna. Prema tome maksimalan broj OH-grupa ne sme biti veći od broja ugljenikovih atoma.

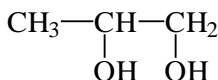
Dvohidroksilni alkoholi, dioli ili glikoli

Opšta formula ovih jedinjenja je $C_nH_{2n}(OH)_2$. Formula prvog i najjednostavnijeg predstavnika ovih jedinjenja izvodi se iz formule etana zamenom po jednog vodonikovog atoma sa svakog atoma ugljenika OH grupom. Dvohidroksilni alkoholi u nazivu dobijaju nastavak *-diol*.

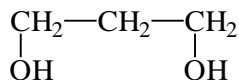


1,2-etandiol ili glikol

Ovo jedinjenje je gusta sirupasta otrovna tečnost, slatkog ukusa. Upotrebljava se kao antifriz. Propan može graditi dva izomerna diola.

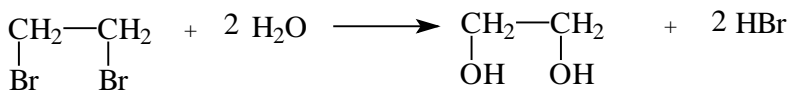


1,2- propandiol



1,3- propandiol

Dobijanje. Dobijaju se na više načina a najčešće dejstvom kalijum-hidroksida ili vode na dihalogene derivate etana.

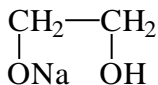


1,2-dibrometan

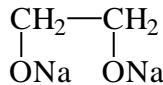
etandiol

Hemijske osobine. Reaguju slično kao monohidroksilni alkoholi, ali se hemijske reakcije ponavljaju više puta u skladu sa brojem OH grupa.

1. Sa alkalnim metalima daju dve vrste alkoholata.



mononatrijum glikolat

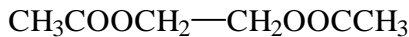


dinatrijum glikolat

2. Sa kiselinama grade estre.

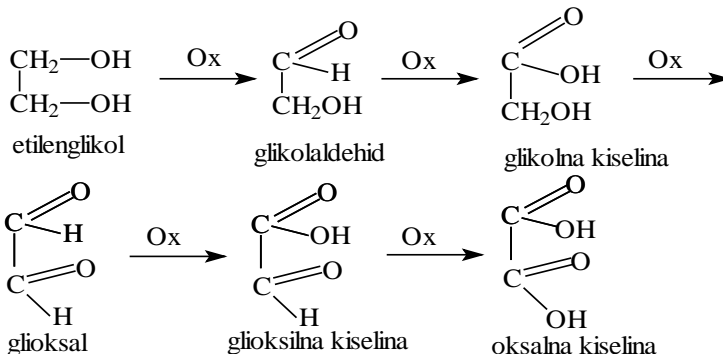


etilenglikolmonoacetat
(jednosrtni estar)



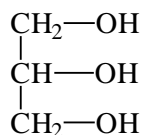
etilenglikoldiacetat
(dvostruki estar)

3. Oksidacijom glikola dobijaju se različiti oksidacioni proizvodi.



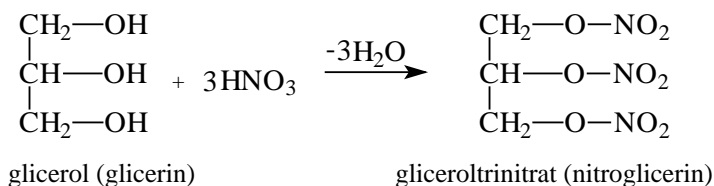
Trohidriksilni alkoholi, trioli

Ovi alkoholi imaju tri OH grupe vezane za tri različita ugljenikova atoma. Opšta formula ovih alkohola je $C_nH_{2n-1}(OH)_3$. Najvažniji predstavnik ove grupe alkohola je 1,2,3-propantriol, glicerol, ili trivijalno glicerol.

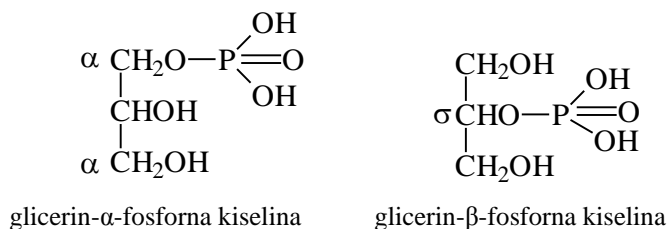


1,2,3-propantriol, glicerol

Glicerol ulazi u sastav masti i ulja a koristi se u kožarskoj industriji, kozmetici, kao antifriz, dodatak čokoladi i za dobijanje glicerol-trinitrata ili "nitroglicerina" (što je pogrešan naziv), estra glicerina i azotne kiseline koji se koristi u medicini za širenje krvnih sudova i kao eksploziv.

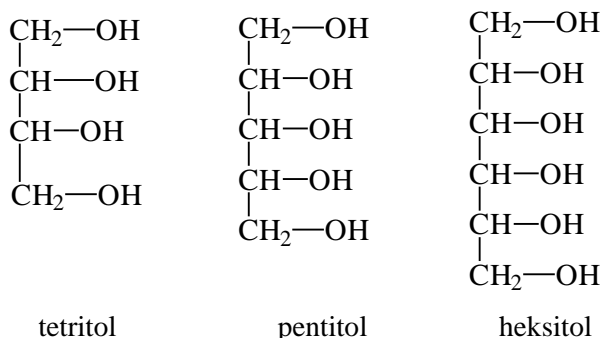


Glicerol se može esterifikovati i fosfosformom kiselinom gradeći fosfatne estre, veoma važne proizvode metabolizma.



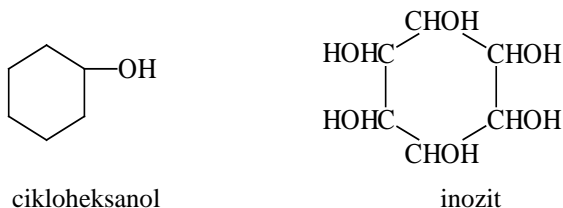
Polioli

Ovo su viši polihidroksilni alkoholi sa četiri (tetriliti), pet (pentiliti), šest (heksiliti) i više hidroksilnih grupa. Nastaju redukcijom šećera.



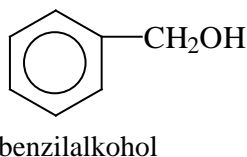
Cilkični alkoholi

Ovo su derivati cikloalkana koji nastaju zamenom jednog ili više atoma vodonika hidroksilnim grupama. Najvažniji predstavnik ove grupe jedinjenja je cikloheksanol koji nastaje zamenom jednog H atoma cikloheksana OH grupom. Zamenom svih šest H atoma cikloheksana sa OH grupama nastaje alkohol inozitol, koji je u tkivima estarski vezan za fosfornu kiselinu gradeći fitinsku kiselinu koja predstavlja rezervu fosfora u organizmu.



Aromatični alkoholi

Kod ovih alkohola kao i kod fenola postoji aromatično jezgro, ali OH grupa nije direktno vezana za jezgro nego za bočni niz. Ponašaju se kao alifatični alkoholi. Predstavnik je benzilalkohol.

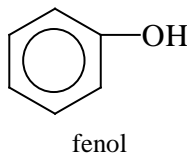


16.2.2. Fenoli

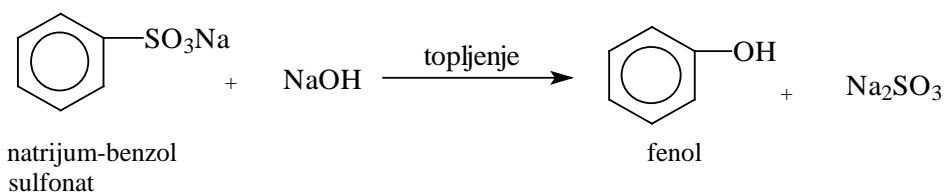
Fenoli su aromatična jedinjenja koja se izvode zamenom jednog ili više vodonikovih atoma benzena sa OH grupama. Sve OH grupe su vezane direktno za aromatično jezgro. Prema broju OH grupa dele se na jednohidroksilne, dvohidroksilne i trohidroksilne fenole.

16.2.2.1 Monohidroksilni fenoli

Najvažniji predstavnik je fenol (karbolna kiselina) C_6H_5OH .

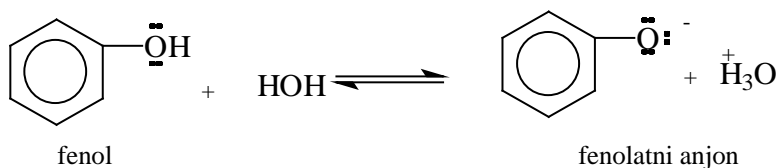


Dobijanje. Dobija se destilacijom kamenog uglja ili sintetički na više načina kao npr., topljenjem sulfonskih kiselina ili njihovih natrijumovih soli sa čvrstim alkalnim hidroksidima.

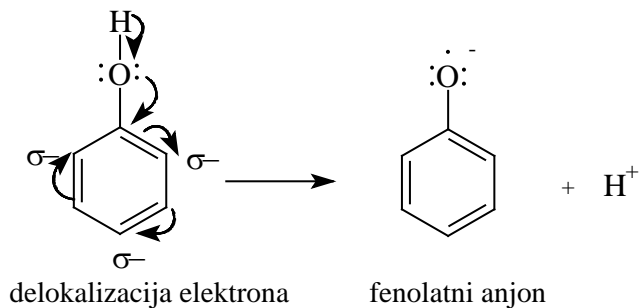


Fizičke osobine. Bezbojna, kristalna supstanca niske tačke topljenja, 41°C, karakterističnog mirisa, veoma otrovna.

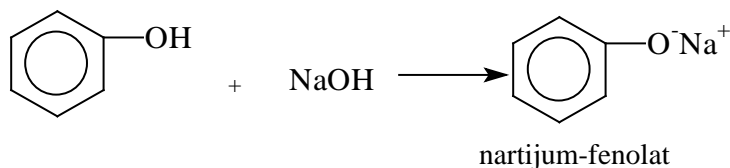
Hemijske osobine. Fenoli su za razliku od alkohola slabe kiseline, jer u vodenom rastvoru disosuju gradeći fenoladni anjon i H⁺ jon. Konstanta disocijacije fenola na 25°C iznosi 1,7 · 10⁻¹⁰.



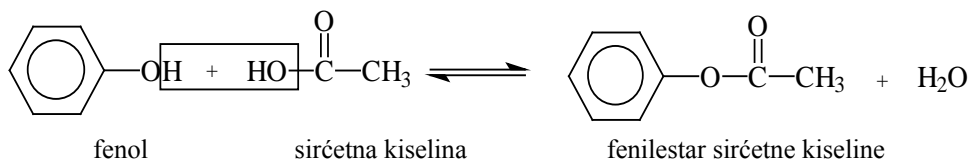
Kiselost fenola se objašnjava većom rezonantnom stabilizacijom fenoladnog anjona od samog fenola, elektronegativnošću fenil grupe i time što aril ostatak privlači elektrone sa kiseonikovog atoma i slabi O-H vezu u fenolnoj grupi, što omogućava jonizaciju i delokalizaciju elektrona jezgra fenola. Usled delokalizacije elektrona dolazi do povećanja elektronske gustine u orto i para položajima čime se objašnjavaju reakcije supstitucije fenola koje se uvek odvijaju baš u *para* i *orto* položajima.



1. U reakciju sa alkalnim hidrosidima fenoli grade fenolate.

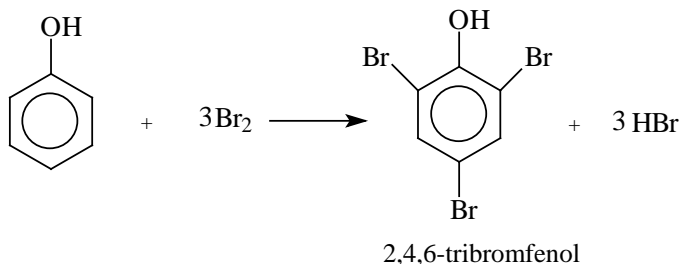


2. Fenoli sa kiselinama grade estre.

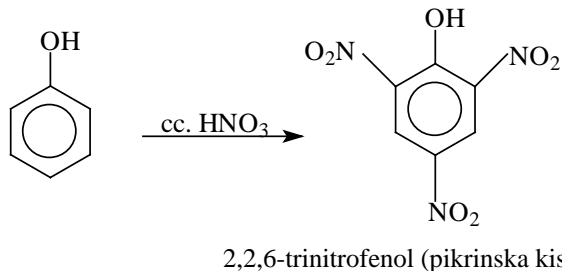


3. Reakcije supstitucije u benzenovom jezgru mogu biti različite (halogenovanje, nitrovanje, sulfonovanje) ali se uvek odvijaju u orto i para položajima.

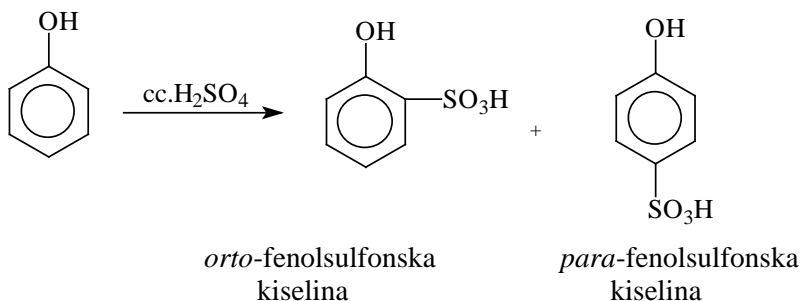
- halogenovanjem u višku nastaju trihalogen derivati



- nitrovanjem u višku nastaju trinitro derivati

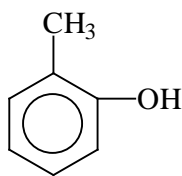


- sulfonovanjem fenola dobijamo smešu *orto* i *para* derivata

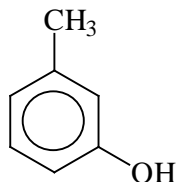


Osim navedenih, fenoli daju i reakcije hidrogenovanja i oksidacije.

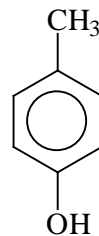
Monohidroksilni derivati fenola sadrže jednu hidroksilnu grupu. Najpoznatiji derivat je uljasta tečnost, metilfenol, ili krezol, koji postoji u tri izomerna oblika, *orto* (*o*), *meta* (*m*) i *para* (*p*). Krezol se koristi kao sredstvo za dezinfekciju jer ima bolja dezinfekciona svojstva od fenola.



o-krezol

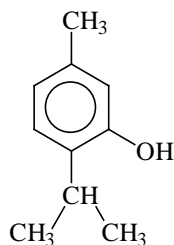


m-krezol



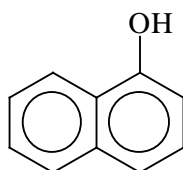
p-krezol

U ovu grupu jedinjenja spada i timol, koji se upotrebljava kao sredstvo za dezinfekciju ali je manje toksičan od fenola i krezola.

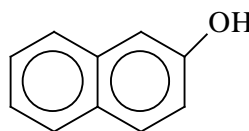


timol

Derivati naftalena, izomerna jedinjenja α - i β -naftoli koji se kao i fenol koriste kao dezinfekciona sredstva takođe spadaju u ovu grupu jedinjenja.



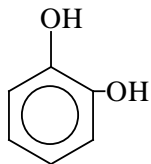
α -naftol



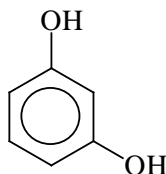
β -naftol

16.2.2.2. Polihidroksilni fenoli

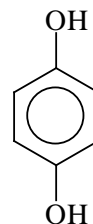
Najpoznatiji predstavnici su tri izomerna dvohidroksilna fenola (*orto*, *para* i *meta*) izomeri i trohidroksilni fenol pirogalol.



o-dihidroksibenzen
katehol, pirokatehin

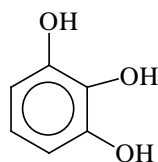


m-dihidroksibenzen
rezorcinol



p-dihidroksibenzen
hidrohinon

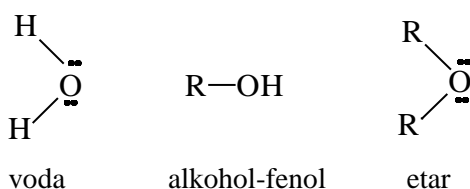
Meta-dihidroksi benzen, rezorcinol se koristi u medicini za lečenje kožnih oboljenja, kao i najvažniji trohidroksilni izomer pirogalol.



pirogalol

16.3. ETRI

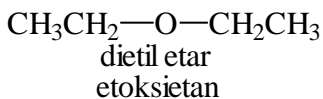
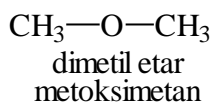
Etri se mogu smatrati derivatima vode kod kojih su oba H atoma zamenjena alkil ili aril grupama, a takođe i derivatima alkohola ili fenola kod kojih je H iz OH grupe zamenjen alkil ili aril grupom.



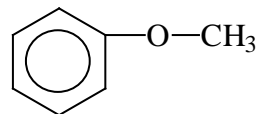
U zavisnosti od uvedenih alkil ili aril grupa postoje alifatični i aromatični etri. Ukoliko su uvedene grupe iste, etri su prosti, a ukoliko su različite etri su mešoviti.

Nomenklatura etara. Imena etara se izvode iz naziva alkil ili aril grupa koje se nalaze u molekulu i nastavka etar. Ukoliko etar sadrži dve iste alkil ili aril grupe u nazivu ispred imena grupe dodaje se prefiks "di". Nazivi ovih jedinjenja se mogu izvesti i iz naziva alkil ili aril grupe, rečice "oksi" i naziva druge alkil ili aril grupe koja gradi jedinjenje.

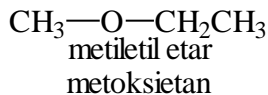
Prosti etri



Mešoviti etri

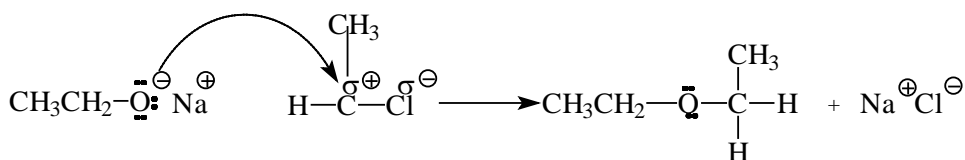


fenilmetil etar
fenoksimetan



Dobijanje. Etri se mogu dobiti Wiliamson-ovom sintezom iz alkoholata ili fenolata i alkil halogenida po mehanizmu nukleofilne supstitucije. Mogu se dobiti i dehidratacijom alkohola.

- reakcija sa alkoholatom

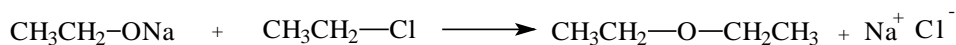


etilalkoholat

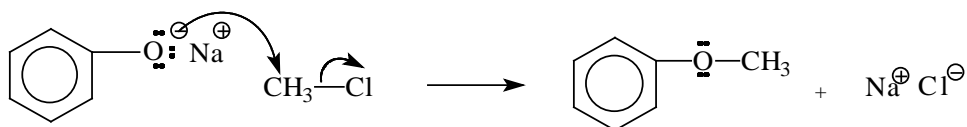
etiljodid

dietiletar (etar), etoksietan

Ova reakcija se može predstaviti i na sledeći način.



- reakcija sa fenolatom

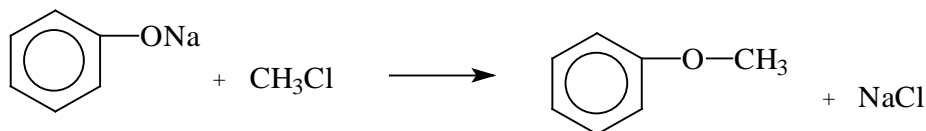


natrijumfenolat

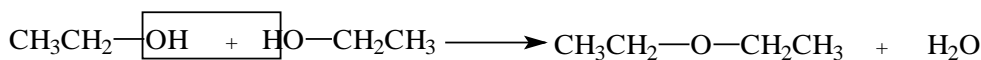
metilhlorid

fenilmetiletar, fenoksimetan

Ova reakcija se može prikazati i na sledeći način.



- dehidratacija alkohola u kiseljoj sredini



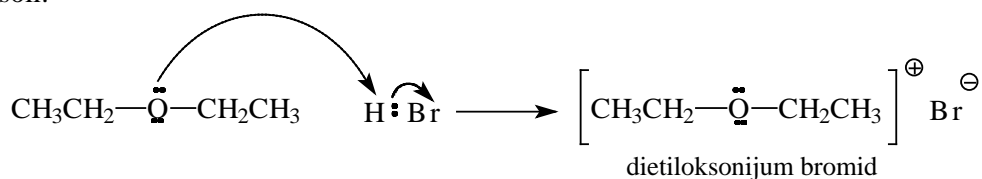
dietiletar (etar), etoksietan

Hemijske osobine. Etri su neutralne supstance hemijski neaktivne. Zagrevanjem sa jakim mineralnim kiselinama daju soli. U ovoj reakciji dolazi do raskidanja etarske veze i nastajanja alkil ilil arilhalogenida.

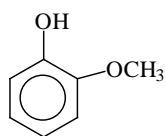


etiljodid

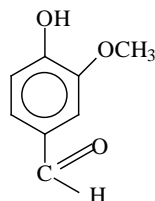
Adicijom halogenvodoničnih kiselina na etre nastaju oksonijumove soli.



Najpoznatije jedinjenje iz ove grupe je dietiletar, etoksietan ili trivijalno samo etar. To je tečnost, slatunjavog ukusa, dobro se rastvara masti a u medicini se koristio kao anestetik i antiseptik, ali se danas zbog svoje toksičnosti ne koristi. Poznati su aromatični etri, gvajakol koji ima antiseptično dejstvo i dobija se iz bukovog drveta kao i vanilin, koji se nalazi u plodu vanile.

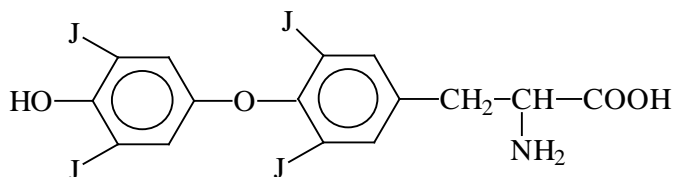


gvajakol



vanilin

Hormon štitne žlezde, tiroksin je prirodni derivat difeniletra.



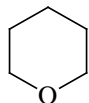
tiroksin

Etri mogu imati i cikličnu strukturu. Ciklični etri su heterociklična jedinjenja koja u prstenastoj strukturi imaju jedan etarski vezan atom kiseonika. Tetrahidrofuran je primer petočlanog a tetrahidropiran šestočlanog heterocikličnog jedinjenja sa kiseonikom. Ovakva jedinjenja se nalaze u strukturama prostih i složenih šećera.

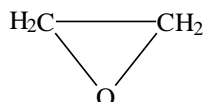
Postoje i epoksidi, jedinjenja kod kojih se etarski kiseonik nalazi u tročlanom prstenu, a zastupljena su u mleku.



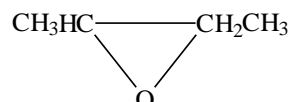
heterocikli



tetrahidropiran



epoksietan

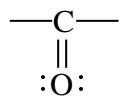


2,3epoksibutan

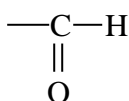
epoksidi

16.4. ALDEHIDI I KETONI

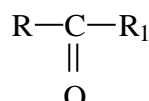
Ova jedinjenja i aldehidi i ketoni, sadrže karbonilnu funkcionalnu grupu, kod koje su ugljenik i kiseonik vezani dvostrukom vezom. Karbonilna grupa u zavisnosti od strukture može biti aldehydna ili keto karbonilna grupa. Aldehydi su specifični po tome što sadrže aldehydnu grupu (za karbonilnu grupu imaju vezan jedan atom vodonika i neki alkil i aril ostatak), dok ketoni sadrže keto grupu (za karbonilnu grupu imaju vezana dva alkil ili aril ostatka koji mogu biti iste ili različite strukture, ali ne mogu biti atomi vodonika).



karbonilna grupa



aldehid



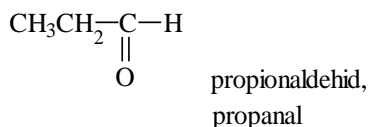
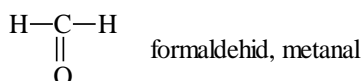
keton

Klasifikacija aldehida i ketona. U zavisnosti od strukture aklil ili aril grupa aldehidi i ketoni mogu biti aciklični (zasićeni, nezasićeni), ciklični (cikloalkanski, aromatični, terpeniski) i heterociklični. Po broju karbonilnih grupa dele se na mono- i dialdehide, kao i mono- i diketone.

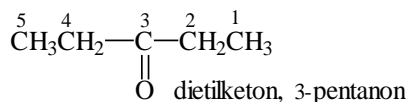
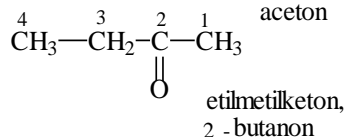
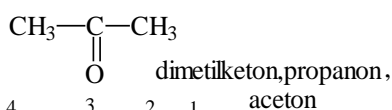
16.4.1. Aciklični zasićeni monoaldehidi i monoketoni

Nomenklatura. Nazivi aldehida se izvode iz naziva odgovarajućeg alkana dodavanjem nastavka *-al*, dok se nazivi ketona dobijaju dodavanjem nastavka *-on* na naziv odgovarajućeg alkana. Opšta formula aldehida je $C_nH_{2n+1}-CHO$ a ketona, $C_nH_{2n+1}CO$ C_nH_{2n+1} .

aldehidi



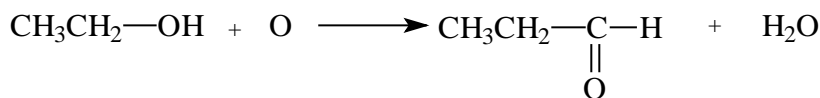
ketoni



Dobijanje aldehida i ketona. Aldehidi i ketoni se najčešće dobijaju oksidacijom ili dehidrogenovanjem odgovarajućih alkohola. Mogu se dobiti i destilacijom smeše soli odgovarajućih organskih kiselina.

Aldehidi

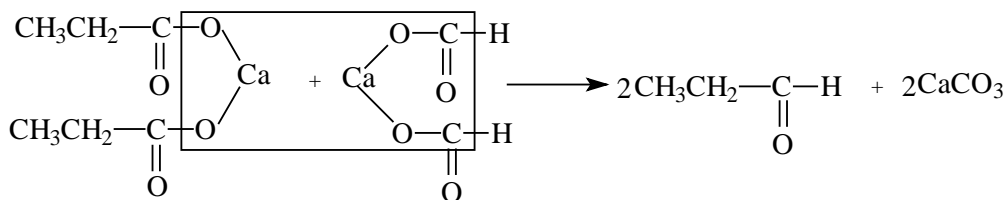
1. Aldehidi se mogu dobiti oksidacijom primarnih alkohola.



propanol

propanal, propionaldehid

2. Destilacijom soli organskih kiselina, od kojih je jedna kalcijumformijat nastaju aldehidi.

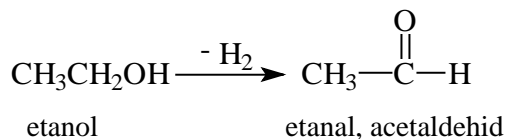


Ca-propionat

Ca-formijat

propionaldehid, propanal

3. Dehidrogenizacijom primarnih alkohola.

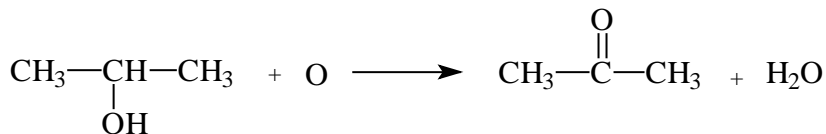


etanol

etanal, acetaldehid

Ketoni

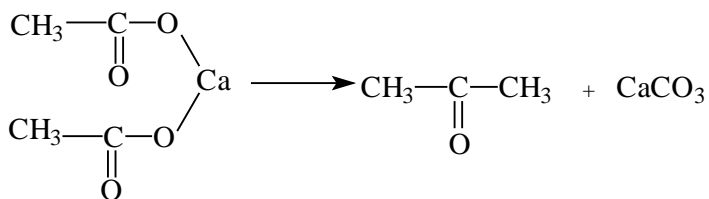
1. Ketoni se mogu dobiti oksidacijom sekundarnih alkohola.



sekundarni alkohol, propanol

dimetilketon

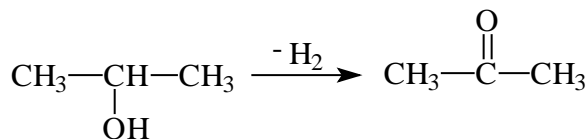
2. Suvom destilacijom kalcijumovih soli organskih kiselina osim Ca-formijata nastaju ketoni.



Ca-acetat

dimetilketon, aceton

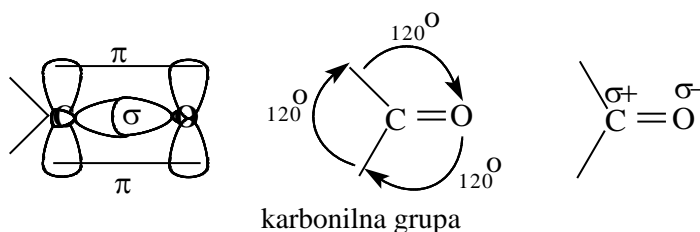
3. Dehidratacijom sekundarnih alkohola.



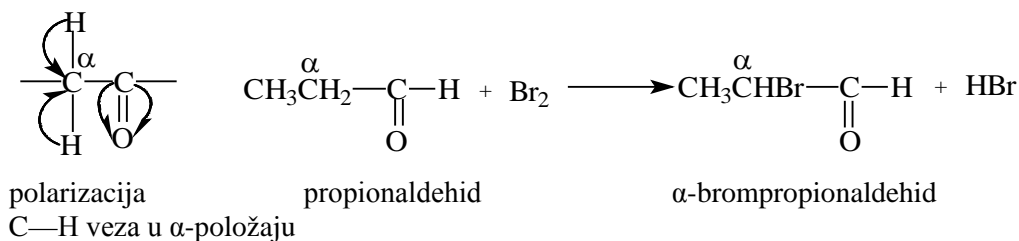
sekundarni alkohol, propanol

dimetilketon

Hemijske osobine. Aldehidi i ketoni su veoma reaktivna jedinjenja, zbog prisustva karbonilne grupe, koja se nalazi u jednoj ravni sa uglom od 120° između veza, kao i zbog njenog uticaja na vodonikove atome koji se nalaze u α - položaju.



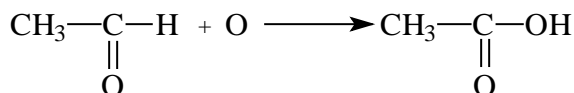
U karbonilnoj grupi ugljenik i kiseonik su vezani dvostrukom vezom, a elektronska gustina u dvostrukoj polarnoj kovalentnoj vezi je pomerena ka elektronegativnijem kiseoniku, tako da kiseonik postaje nosilac negativnog a ugljenik nosilac pozitivnog naelektrisanja. Usled navedenog dolazi i do polarizacije H—C veza u α -položaju (α -C atom je prvi ugljenikov atom pored funkcionalne grupe), usled čega se H atomi na α ugljenikovom atomu lakše zamenjuju što je i prikazano u sledećoj reakciji.



Zajedničke reakcije aldehida i ketona. Aldehidi i ketoni daju veliki broj istih reakcija, zato što reaguje karbonilna grupa. Reakcije ketona su sporije zbog prirode keto-grupe, koja zbog prisustva alkil ili aril ostatka može da izazove sterne smetnje i na taj način uspori reakciju. Najvažnije reakcije aldehida i ketona se reakcije oksidacije, adicije, supstitucije i kondenzacije.

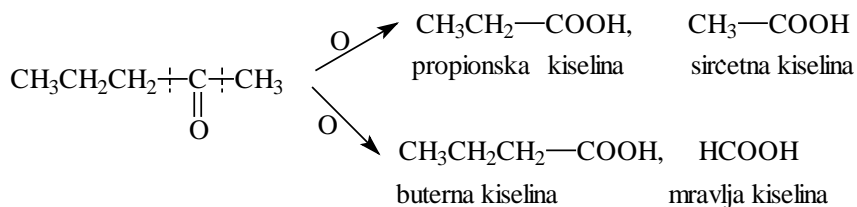
1. Reakcije oksidacije.

- aldehidi daju monokarboksilne kiseline sa istim brojem ugljenikovih atoma.



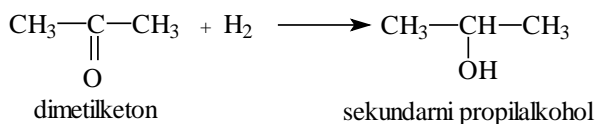
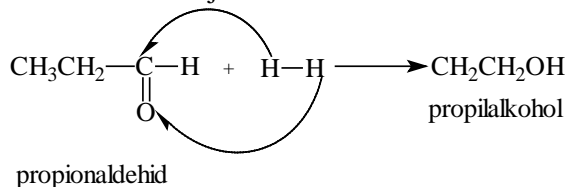
acetaldehid, etanal sirćetna, etanska kiselina

- ketoni se razlažu pri oksidaciji i daju više karboksilnih kiselina. Dolazi do raskidanja veze između karbonilne grupe i jednog alkil ostatka. U zavisnosti koja se veza raskine mogu nastati dve vrste proizvoda.

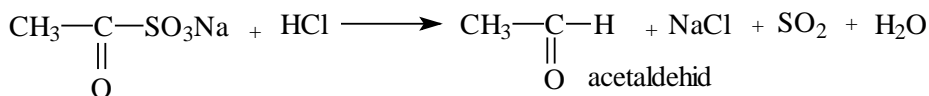
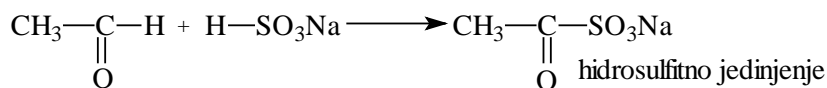


2. Reakcije adicije

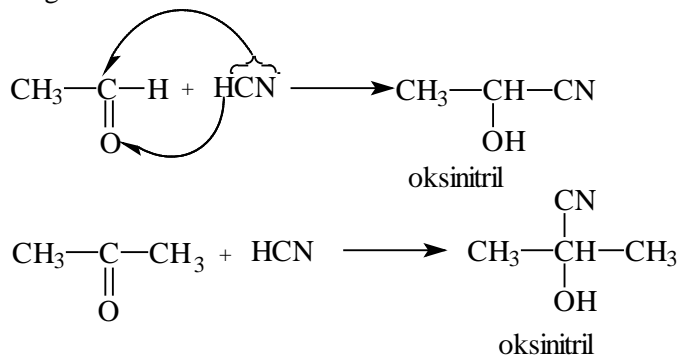
- adicijom vodonika (redukcijom) na aldehide nastaju primarni alkoholi dok adicijom vodonika na ketone nastaju sekundarni alkoholi.



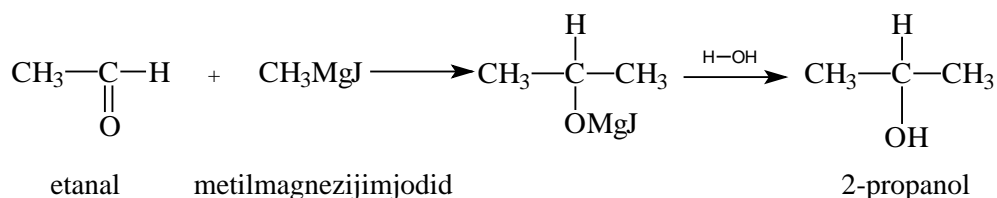
- reakciju adicije natrijumhidrosulfita (NaHSO_3) daju aldehidi i poneki ketoni. Reakcija služi za prečišćavanje karbonilnih jedinjenja.



- adicijom cijanovodonične kiseline na aldehide i ketone nastaju nitrili ili cijanhidrini i produžava se ugljovodonični niz za jedan C atom. Ova jedinjenja su reaktivna i sa vodom daju organske kiseline.

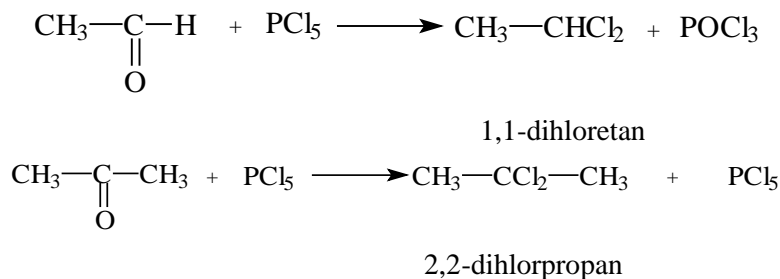


- adicija alkilmagnezijumhalogenida (Grinjarov reagens), se koristi u organskoj sintezi. Ovom reakcijom je moguće produžiti niz za različiti broj ugljenikovitih atoma u zavisnosti od strukture alkilmagnezijumhalogenida. Metanal HCHO sa Grinjarovim reagensom daje primarne alkohole dok ostali aldehidi daju sekundarne a ketoni tercijarne alkohole. Tako npr. etanal (sadrži dva C) u reakciji sa metilmagnezijumjodidom daje sekundarni alkohol sa tri ugljenikova atoma 2-propanol.

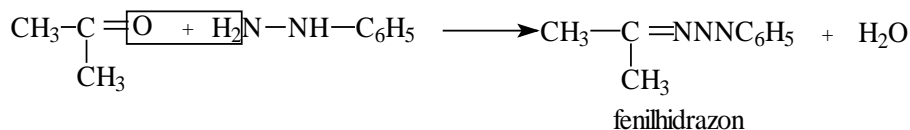
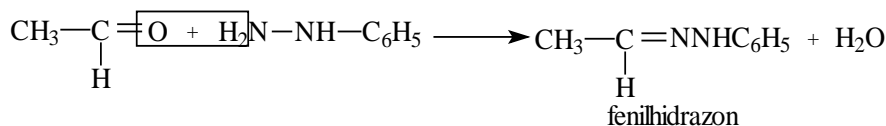


3. Reakcije supstitucije aldehida i ketona su retke a načešće su reakcije supstitucije karbonilnog kiseonika halogenim elementima ili fenilhidrazinom.

- supstitucijom karbonilne grupe halogenima, aldehidi i ketoni daju dihalogen derivate. Oba halogena se vezuju na karbonilnom ugljeniku.

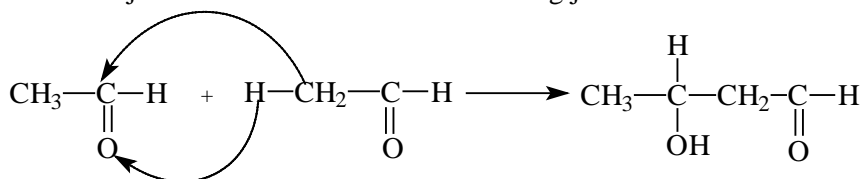


- supstitucijom karbonilnog kiseonika sa fenil hidrazinom nastaju fenilhidrazoni, jedinjenja značajna za određivanje strukture šećera.



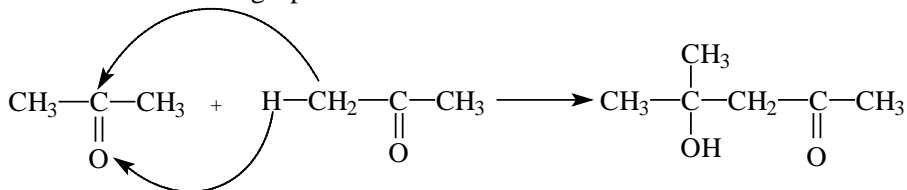
3. Reakcije kondenzacije su zastupljene i kod aldehida i kod ketona. Nastaju usled reaktivnosti H-atoma u α -položaju. U ovim reakcijama nastaju dimeri sa dve različite funkcionalne grupe, ili nezasićena dimerna jedinjenja.

- aldehidi daju reakciju aldolne kondenzacije u kojoj nastaju aldoli, dimerna jedinjenja sa aldehidnom i hidroksilnom funkcionalnom grupom. Aldehidi koji nemaju H atom u α -položaju (benzaaldehid, metanal) ne daju ovu reakciju. Reakcije aldolne kondenzacije su veoma važne u metabolizmu ugljenih hidrata.



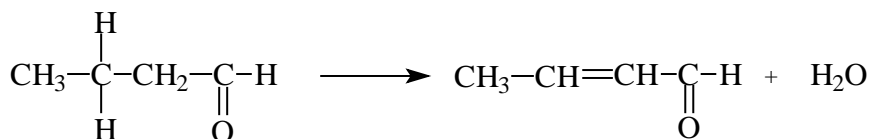
3-hidroksibutanal, aldol

-ketoni takođe daju aldolnu kondenzaciju u kojoj nastaju dimerna jedinjenja ketoli, sa keto i hidroksilnom grupom u svom sastavu.



2-hidroksi-2-metil-4-pentanon, ketol

- ketoni daju i reakciju krotanske kondenzacije u kojoj uz eliminaciju molekula vode nastaje nezasićeno jedinjenje.

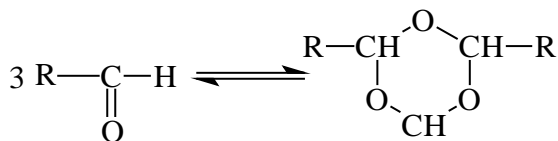


3-hidroksibutanal

krotonaldehid, 2-butenal

Reakcije karakteristične samo za aldehide. Aldehidi daju reakcije polimerizacije, reakcije u kojima nastaju acetali i poluacetali i karakterističnu Kanicarovu reakciju.

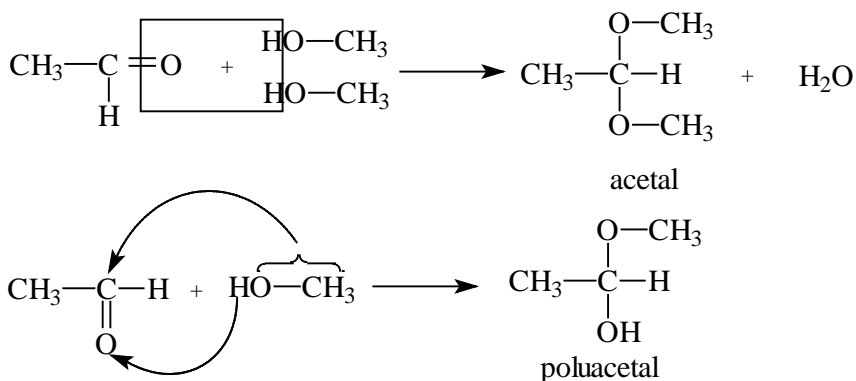
- u reakciji polimerizacije učestvuju tri molekula aldehida i nastaje heterociklični proizvod, trimer, sa tri atoma kiseonika u prstenu (sastoji se od tri monomera).



aldehid, monomer

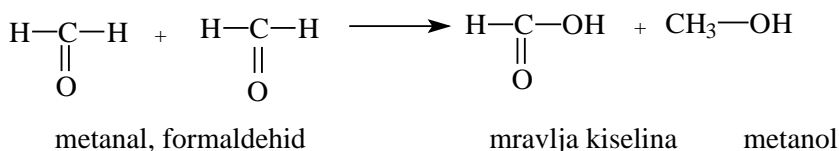
trimer

- sa alkoholima aldehidi grade acetale i poluacetale. Acetali nastaju u prisustvu dva molekula alkohola eliminacijom molekula vode, a poluacetali adicijom jednog molekula alkohola na aldehid.

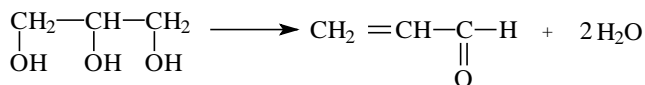


Reakcija nastajanja intramolekulskih poluacetala je značajna kod monosaharida.

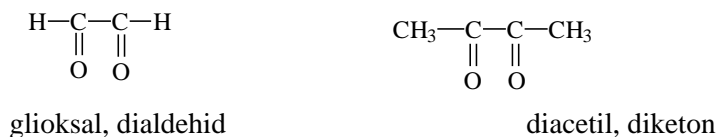
- Kanicarova reakcija je karakteristična za aromatične aldehide i formaldehid, tj. one aldehide koji nemaju vodonik na α ugljenikovom atomu. U ovoj bimolekularskoj reakciji jedan molekul aldehida se oksiduje do odgovarajuće kiseline a drugi redukuje do alkohola.



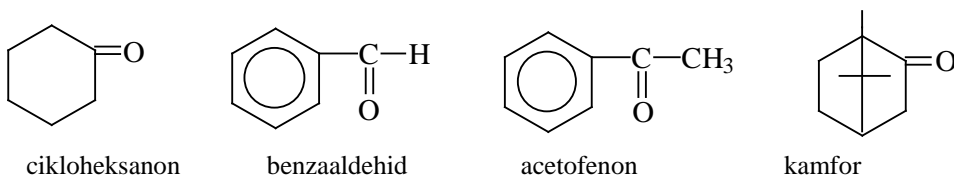
Nezasićeni aldehidi. Nastaju eliminacijom vode iz polihidroksilnih alkohola. Najpoznatiji je propenal koji nastaje iz glicerola.



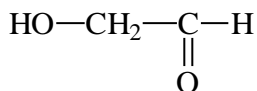
Dialdehidi i diketoni. Ova jedinjenja sadrže po dve aldehydne odnosno dve keto funkcionalne grupe.



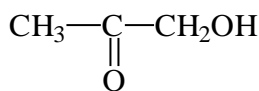
Ciklični aldehidi i ketoni. Ova jedinjenja mogu biti ciklične, aromatične ili terenske strukture.



Oksialdehidi i oksiketoni. Ovo su dvofunkcionalna jedinjenja koja sadrže – OH grupu i aldehidnu ili keto grupu. Najpoznatiji predstavnici su glikolaldehid, koji spada u oksialdehide i oksiaceton koji spada u oksiketone.

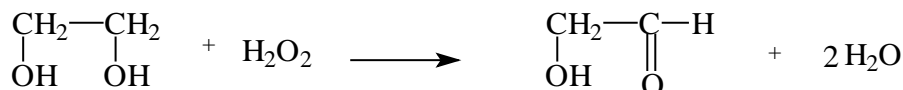


glikolaldehid



oksiaceton

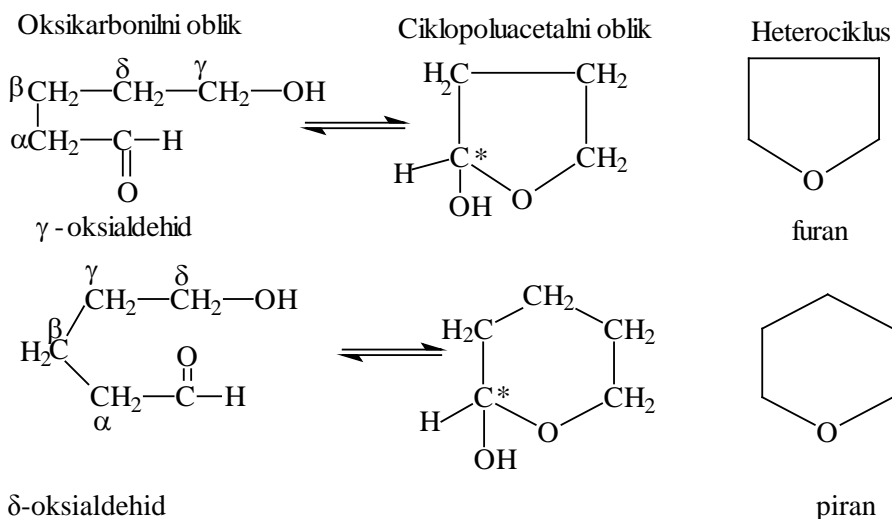
Dobijanje. Dobijaju se oksidacijom polihidroksilnih alkohola.



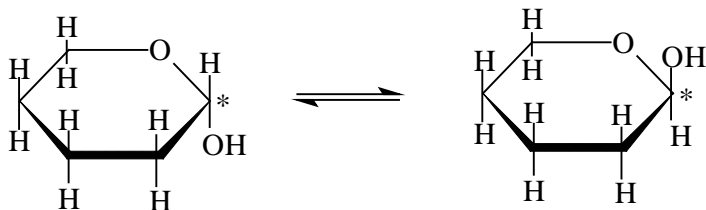
etilenglikol

glikolaldehid

Osobine. Ova jedinjenja, koja se nazivaju oksikarbonilna jedinjenja, mogu da grade veoma stabilne ciklopoluacetalne oblike zatvaranjem prstena između OH i aldehidne grupe. Ukoliko se OH grupa nalazi na γ ugljenikovom atomu nastaju petočlani heterociklični prstenovi sa kiseonikom u prstenu (furanozni oblici), a ukoliko se OH grupa nalazi na δ ugljenikovom atomu nastaju šestočlani heterociklični prstenovi sa kiseonikom u prstenu (piranozni oblici). Ove reakcije su izuzetno zastupljene kod različitih šećera koji su u prirodi pretežno u stabilnim ciklopoluacetalnim oblicima. Zatvaranjem prstena stvara se i jedan asimetričan, (hiralan), ugljenikov atom (obeležava se zvezdicom) tako da su jedinjenja u ciklopoluacetalnom obliku optički aktivna.



U zavisnosti od položaja OH grupe na asimetričnom ugljenikovom atomu, postoje α i β ciklopoluacetalni oblici, koji su stabilni a na osnovu konvencije prikazuju se na sledeći način :

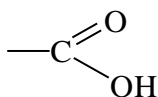


α -piranozni ciklopoluacetalni oblik

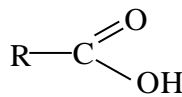
β - piranozni ciklopoluacetalni oblik

16.5. ORGANSKE KISELINE, JEDINJENJA SA KARBOKSILNOM FUNKCIJOM

Karakteristika ovih jedinjenja je prisustvo karboksilne funkcionalne grupe i kiseli karakter. Karboksilna funkcionalna grupa se sastoji sa sastoji iz karbonilne i alkoholne funkcionalne grupe što se može videti iz njene strukturne formule. Opšta formula organskih kiselina je RCOOH.



karboksilna grupa



organska kiselina

Podela organskih kiselina. Prema karakteru ugljovodoničnog ostatka R, organske kiseline se dele na aciklične (zasićene i nezasićene), ciklične (cikloalkanske, aromatične i terpenske) i heterociklične, dok se prema broju karboksilnih grupa dele na mono, di- i tri karboksilne kiseline. U zavisnosti od prisistva drugih funkcionalnih grupa u ugljovodoničnom ostatku R, karboksilne kiseline se dele na halogen karboksilne (prisutni su halogeni elementi hlor, brom ili jod), oks karboksilne (prisutna je $-\text{OH}$, alkoholna, funkcionalna grupa), aldehido karboksilne (prisutna je $-\text{CHO}$, aldehidna funkcionalna grupa), keto karboksilne kiseline (prisutna je $>\text{C}=\text{O}$, keto funkcionalna grupa) i amino kiseline (prisutna je $-\text{NH}_2$, amino funkcionalna grupa).

16.5.1. Monokarboksilne zasićene kiseline

Ova jedinjenja sadrže jednu karboksilnu grupu a ugljovodonični ostatak R ima zasićenu alkansku strukturu. Opšta formula ovih jedinjenja je $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

Nomenklatura. Imena ovih kiselina se izvode prema nazivu ugljovodonika sa kojim imaju isti broj ugljenikovih atoma. Tako postoje metan, etan ili propan kiselina. Većina ovih kiselina ima i trivijalne nazive koji se u praksi više koriste.

H—COOH mravlja ili metan kiselina

CH₃CH₂CH₂—COOH

n-buterna ili butan kiselina

CH₃—COOH sirćetna ili etan kiselina

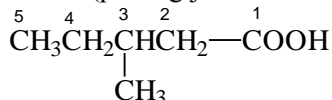
CH₃—CH—COOH

|
CH₃

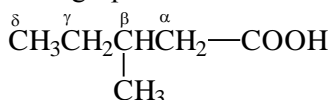
CH₃CH₂—COOH propionska ili propan
kiselina

izobuterna ili 2-metilpropan kiselina

Ugljenikovi atomi u ugljovodoničnom ostatku organske kiseline mogu se označiti brojevima (prvi ugljenikov atom karboksilne grupe označava se brojem 1), ili slovima grčkog alfabeta (prvi ugljenikov atom do karboksilne grupe označava se sa α).



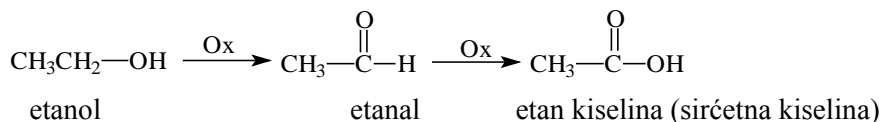
3-metilpentan kiselina
(3-metilvalerijanska kiselina)



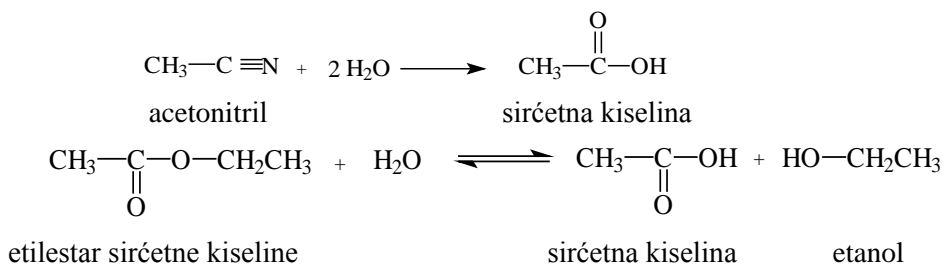
β-metilpentan kiselina
(β-metilvalerijanska kiselina)

Dobijanje. Monokarboksilne zasićene kiseline se mogu dobiti na više načina.

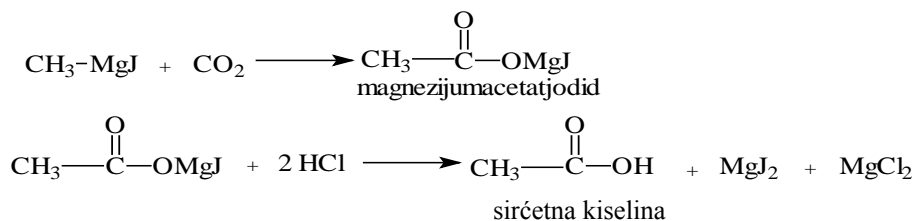
1. Oksidacijom primarnih alkohola i aldehida.



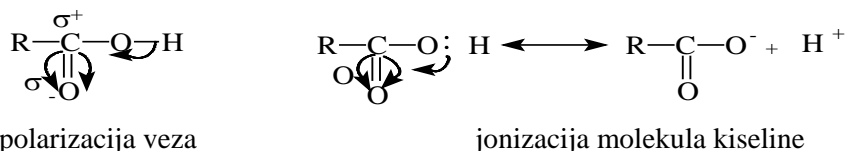
2. Hidrolizom nitrila i estara.



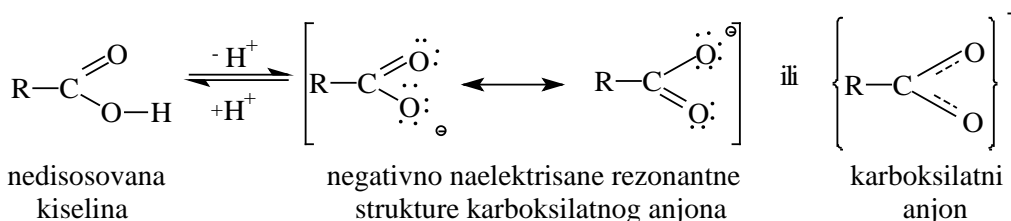
3. Grinjarovom sintezom. U ovoj reakciji učestvuje Grinjarov reagens (alkilmagnezijum halogenid) koji može imati različite aril ili alkil ostatke i CO₂. CO₂ gradi karboksilnu grupu.



Hemijske osobine. Najvažnija osobina karboksilnih kiselina je njihova kiselost, koja nastaje usled polarizacije karbonilne grupe (koja se nalazi u sastavu kisele karboksilne grupe) i otpuštanja H^+ jona. U karbonilnoj grupi elektroni dvosrtuke veze se još više pomeraju ka kiseoniku, te ugljenik postaje nosilac delimično pozitivnog naelektrisanja a kiseonik delimično negativnog naelektrisanja. Ovako pozitivno naelektrisani atom ugljenika još više privlači elektronski par veze O-H i on se pomera bliže kiseoniku. Usled ovoga dolazi do jonizacije OH grupe, kiseonik se naelektriše negativno a vodonik u obliku protona odlazi u rastvor što izaziva kiselost rastvora karboksilnih kiselina.



Kiselost se može objasniti rezonantnom stabilizacijom karboksilatnog anjona, koji gradi dve energetski ekvivalentne negativno naelektrisane rezonantne strukture, i koji je stabilniji je od nedisosovane kiseline.



Organske kiseline su slabo disosovane, loši su elektroliti jer zbog malog broja jona i velikog broja nedisosovanih molekula u rastvoru loše provode električnu struju. Jačina ovih kiselina se meri konstantom jonizacije K , koja predstavlja količnik između proizvoda koncentracija jona i koncentracije nedisosovanih molekula u rastvoru.

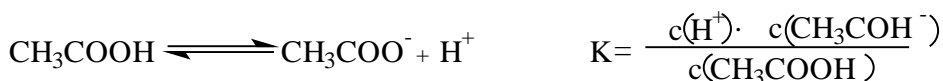


Tabela 16.1. Jačine monokarboksilnih kiselina

Organska kiselina	Formula	Konstanta jonizacije
Mravlja kiselina	HCOOH	$1,76 \cdot 10^{-4}$
Sirćetna kiselina	CH ₃ COOH	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Propionska kiselina	CH ₃ CH ₂ COOH	$1,34 \cdot 10^{-5}$
Buterna kiselina	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	$1,52 \cdot 10^{-5}$

Hemijske reakcije karboksilnih kiselina su sledeće:

1. Reakcija halogenovanja u prisustvu molekula gasovitog halogena spada u reakcije supstitucije i odvija se na ugljovodoničnom ostatku R. Ova reakcija se kao i kod alkana odvija postepeno sve dok se svi vodonikovi atomi ne zamene atomima halogenog elementa.

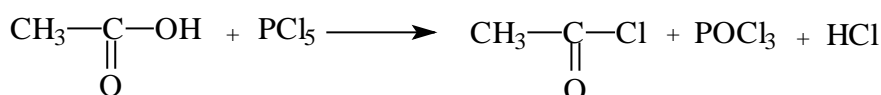


sirćetna kiselina

monohlorsirćetna kiselina

Hemijska reakcija se nastavlja sve dok se svi vodonikovi atomi alkil grupe ne zamene atomima hlora, a kao krajnji proizvod nastaje trihlorsirćetna kiselina CCl_3COOH .

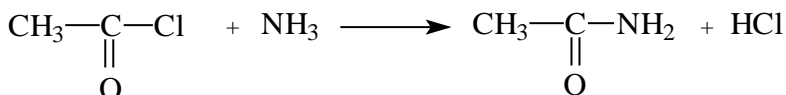
2. U prisustvu fosforhalogenida kao što su fosforpentahlorid i fosfortrihlorid dolazi do supstitucije OH grupe koja je u sastavu karboksilne funkcije halogenom, a nastala jedinjenja se nazivaju acilhalogenidi.



acetilhlorid

Acilhalogenidi su zbog prisustva hlora u molekulu reaktivniji od kiselina iz kojih su nastali pa se zbog toga koriste u reakcijama hemijske sinteze različitih jedinjenja.

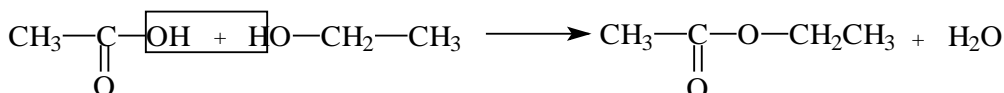
3. U reakciji sa amonijakom organske kiseline supstitucijom OH grupe koja je u sastavu karboksilne funkcije amino grupom iz amonijaka daju amide. Istu reakciju daje i acetilhlorid.



acetilhlorid

acetamid

4. Esterifikacija je reakcija u kojoj organske kiseline sa alkoholima grade estre uz eliminaciju jednog molekula vode.

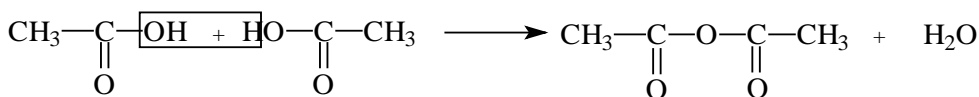


sirćetna kiselina

etilalkohol

etilestar sirćetne kiseline

5. Dva molekula organske kiseline eliminacijom molekula vode grade anhidride.



anhidrid sirćetne kiseline

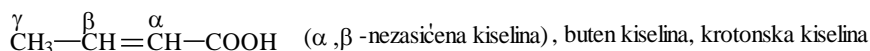
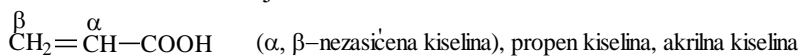
Prvi član homologog reda monokarboksilnih kiselina je mravlja kiselina, koja se sastoji iz jedne aldehidne i jedne karboksilne grupe pa pokazuje osobine i aldehida i kiselina. Ovo je najjača monokarboksilna kiselina, koja se nalazi u mravima ili u nekim biljkama kao što je kopriiva. Njene soli se nazivaju formijati.

Sirćetna kiselina je drugi član homologog reda karboksilnih kiselina i najpoznatija je u ovoj grupi jedinjenja. Deset puta je slabija od mravlje kiseline, dobija se suvom destilacijom drveta, a nastaje i sirćetno kiselinskim vrenjem etanola. U toku metabolizma nastaje u različitim tkivima. U prirodnim proizvodima se nalazi u obliku estra, koristi se uglavnom kao začin a ima i slabo dezinfekciono dejstvo. Njene soli se nazivaju acetati.

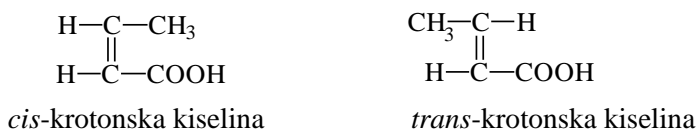
16.5.2. Monokarboksilne nezasićene kiseline

Ova jedinjenja imaju jednu dvostruku vezu i jednu karboksilnu funkciju. Opšta formula ovih kiselina je $C_nH_{2n-1}COOH$.

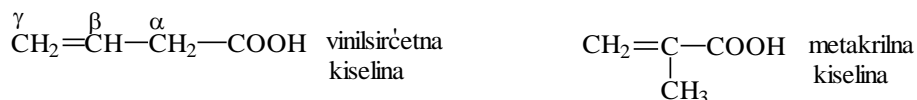
Nomenklatura. Nazivi ovih kiselina se izvode iz naziva alkena sa istim brojem ugljenikovih atoma, dok se položaj dvostruke veze označava slovima grčkog alfabeta, prema oznakama ugljenikovih atoma između kojih se nalazi dvostruka veza. Većina ovih kiselina ima i trivijalne nazive.



Prisustvo dvostruke veze omogućava nastajanje *cis* i *trans* izomera, tako se krotionska kiselina može javiti u *cis* i *trans* oblicima.

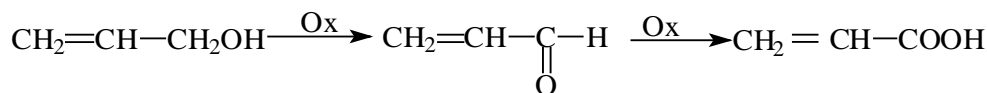


Kod ovih kiselina moguća je i strukturna izomerija što je prikazano na primerima vinilsirćetne i metakrilne kiseline.



Dobijanje. Mogu se dobiti na različite načine.

1. Oksidacijom primarnih nezasićenih aldehida i ketona (koji se dobijaju oksidacijom nezasićenih alkohola) nastaju nezasićene kiseline.

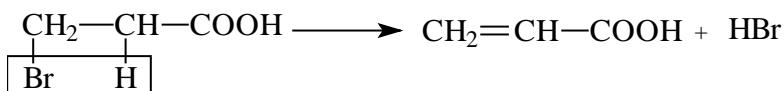


nezasićeni alkohol
alilalkohol

nezasićeni aldehyd
akrolein

nezasićena kiselina
akrilna kiselina

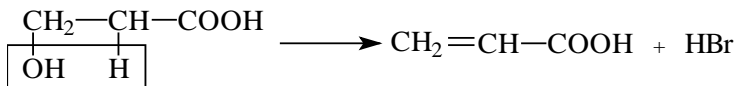
2. Oduzimanjem halogenvodonika iz β -kiselina.



β -brompropionska kiselina

akrilna kiselina

3. Dehidratacijom β -oksikarboksilnih kiselina.



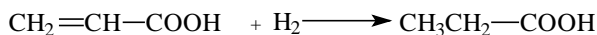
β -oksipropionska kiselina

akrilna kiselina

Hemijske reakcije. Ove kiseline pokazuju različite hemijske reakcije koje su uslovljene prisustvom dvostruke veze i karboksilne grupe.

1. Reakcije adicije se odvijaju na dvostrukoj vezi a njihov tok je uslovljen i postojanjem karboksilne grupe koja diriguje adiciju halogenvodonika i vode.

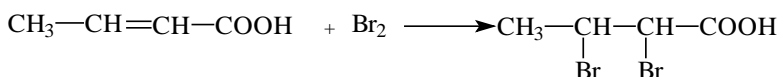
- adicija vodonika i halogenih elemenata odvija se na dvostrukoj vezi. Adicijom vodonika u prisustvu katalizatora prelaze u zasićene monokarboksilne kiseline.



akrilna kiselina

propionska kiselina

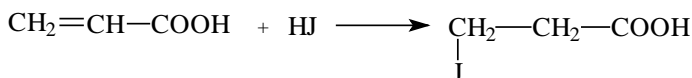
- adicijom halogena Cl_2 , Br_2 ili J_2 , dobijaju se dihalogen supstisane karboksilne kiseline.



krotonska kiselina

α,β -dibrombuterna kiselina

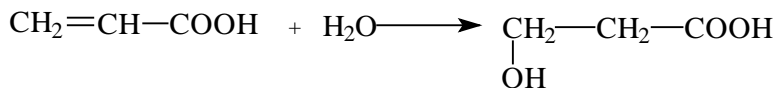
- adicija halogenvodonika i vode uslovljena je prisustvom karboksilne grupe. Tako se kod adicije halogenvodonika atom halogena (zbog svoje velike zapremine i mogućih steričkih smetnji) adira na onaj ugljenikov atom dvostruke veze koji je udaljeniji od karboksilne grupe dok se vodonik adira u položaju koji je bliži karboksilnoj grupi.



akrilna kiselina

β -jodpropionska kiselina

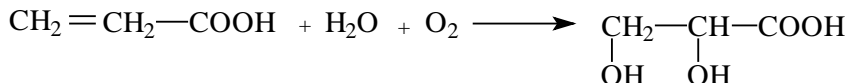
- adicija H_2O se odvija tako što se OH grupa zbog većeg volumena adira na ugljenikov atom dvostruke veze koji je udaljeniji od karboksilne grupe dok se vodonik adira u položaju koji je bliži karboksilnoj grupi.



akrilna kiselina

β -oksiipropionska kiselina

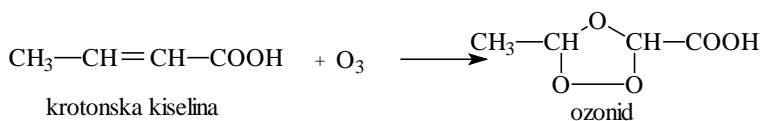
2. Reakcije oksidacije mogu se odvijati u prisustvu kiseonika i ozona. U prisustvu kiseonika i vode nastaje dvohidroksilna kiselina.



akrilna kiselina

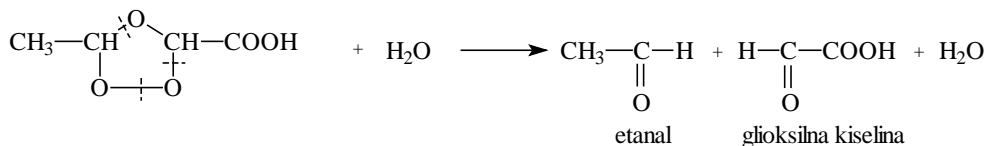
dioksiipropionska kiselina

- u prisustvu ozona nastaje nestabilno jedinjenje ozonid, koje se raspada na aldehid i aldehidnu kiselinu.



krotonska kiselina

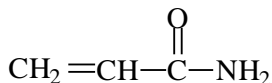
ozonid



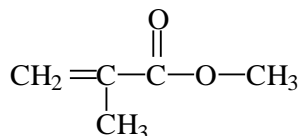
etanal

glioksilna kiselina

3. Polimerizacijom ovih jedinjenja i njihovih derivata kao što su akrilamid i metilmetakrilat (estari) nastaju različita veštačka vlakna, sintetički kaučuk i pleksiglas.



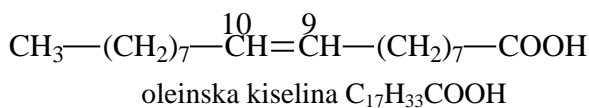
akrilamid

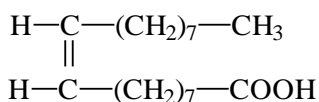


metilmetakrilat (pleksiglas)

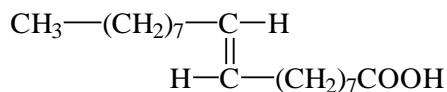
Fizičke osobine. Nezasićene karboksilne kiseline imaju nižu tačku topljenja od zasićenih kiselina sa istim brojem ugljenikovih atoma što uslovljava niže tačke topljenja ulja u kojima su zastupljene u većim količinama od zasićenih kiselina.

U uljima je zastupljena oleinska kiselina (jedna dvostruka veza) koja može biti u *cis* i *trans* obliku, kada se naziva elaidinska kiselina. Pored oleinske u uljima se najčešće nalaze još dve nezasićene kiseline linolna (dve dvostruke veze) i linoleinska kiselina (tri dvostruke veze) sa istim brojem ugljenikovih atoma.



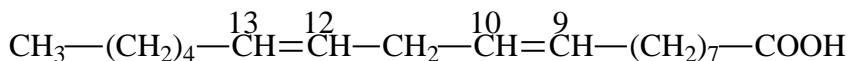


oleinska kiselina *cis*-izomer

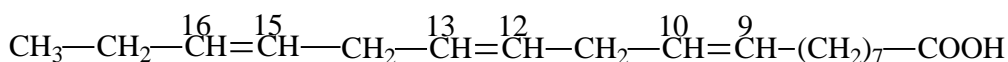


elaidinska kiselina *trans*-izomer

Linolna kiselina $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$

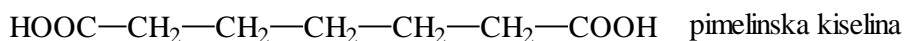
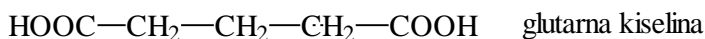
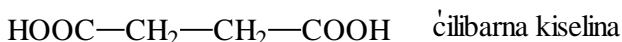


Linoleinska kiselina $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$



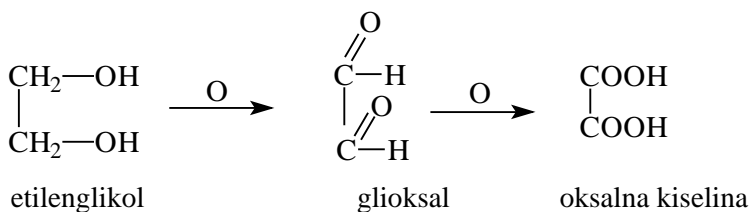
16.5.3. Dikarboksilne zasićene kiseline

Ove kiseline imaju dve karboksilne grupe i svrstane su u homologi niz. Jače su od monokarboksilnih zasićenih kiselina sa istim brojem ugljenikovih atoma. Najprostija je oksalna kiselina koja se sastoji od dve karboksilne grupe vezane jedna za drugu.

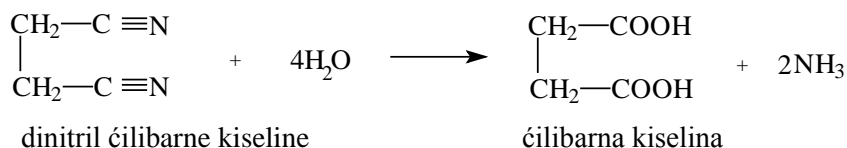


Dobijanje. Dobijaju se oksidacijom dihidroksilnih alkohola ili hidrolizom dinitrila.

- hidrolizom dihidroksilnih alkohola se prvo dobijaju dialdehidi a zatim dikarboksilne kiseline.



- hidrolizom dinitrila se dobijaju dikarboksilne kiseline.



Hemijske osobine. Imaju dve konstante disocijacije jer jonizuju u dva stepena. Prva konstanta jonizacije je veća od druge. Vrednosti konstanti jonizacije za prve tri kiseline date su u tabeli 16.2.

Tabela 16.2. Konstante jonizacije dikarboksilnih kiselina

Kiselina	K_1	K_2
Oksalna	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$
Malonska	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$4,37 \cdot 10^{-6}$
Ćilibarna	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$

Dikarboksilne kiseline su jače od odgovarajućih monokarboksilnih kiselina sa istim brojem ugljenikovih atoma. Tako je oksalna kiselina ($K_1=3,8 \cdot 10^{-2}$) oko dve hiljade puta jača od sirćetne kiseline ($K_1=1,8 \cdot 10^{-5}$).

- dikarboksilne kiseline grade dve vrste soli : primarne (hidrosoli) i sekundarne (normalne).

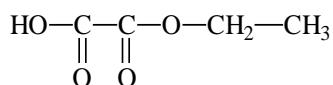


natrijumhidrooksalat

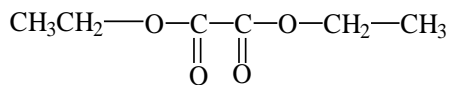


natrijumoksalat

- dikarboksilne kiseline grade dve vrste estara mono- i dvostruke- estre.



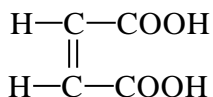
monoetilestar oksalne kiseline



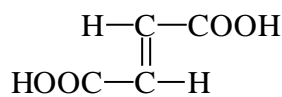
dietilestar oksalne kiseline

16.5.4. Dikarboksilne nezasićene kiseline

Ove kiseline u molekulu sadrže dve karboksilne grupe i jednu dvostruku vezu i imaju opštu formulu $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{COOH})_2$. Najvažniji predstavnici su izomeri eten-1,2-dikarboksilne kiseline, $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. To su *cis*-izomer maleinska kiselina i *trans*-izomer fumarna kiselina.

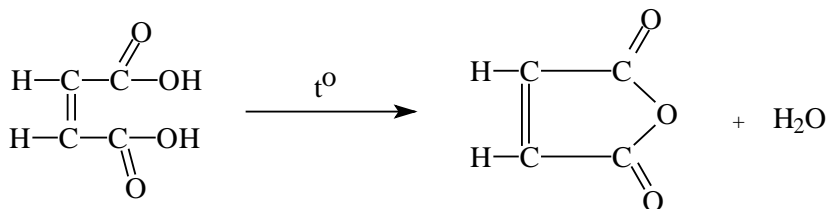


maleinska kiselina (*cis*-izomer)



fumarna kiselina (*trans*-izomer)

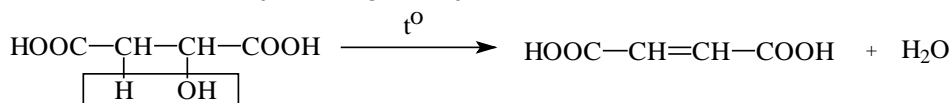
Fumarna kiselina se nalazi u biljkama i javlja se kao metabolit u biohemijskim reakcijama, dok *cis*-izomer, maleinska kiselina zagrevanjem gradi anhidrid i toksična je.



maleinska kiselina

anhidrid maleinske kiseline

Smeša oba izomera nastaje dehidracijom jabučne kiseline, s' tim što fumarna kiselina nastaje u mnogo većoj količini.



monooksidilbarna kiselina, jabučna

fumarna i maleinska kiselina

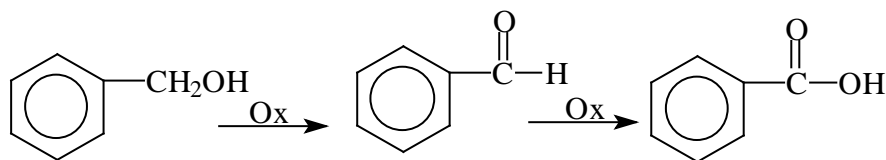
16.5.5. Aromatične karboksilne kiseline

Ove kiseline u molekulu sadrže aromatično benzenovo jezgro. Najvažnija aromatična kiselina je benzoeva kiselina $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Ovo je kristalna supstanca rastvorljiva u vodi, relativno je jaka kiselina, $K_a = 6,0 \cdot 10^{-5}$, gradi soli koje se nazivaju benzoati, ima antiseptičko dejstvo i upotrebljava se kao konzervans. Nalazi se u nekim smolama.

Dobijanje. Može se dobiti oksidacijom aromatičnih alkohola i homologa benena kao i Grinjarovom sintezom.

1. Oksidacija

- oksidacija aromatičnih alkohola

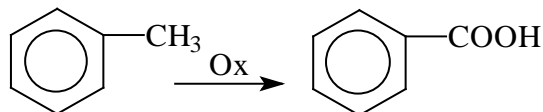


benzil alkohol

benzaldehyd

benzoeva kiselina

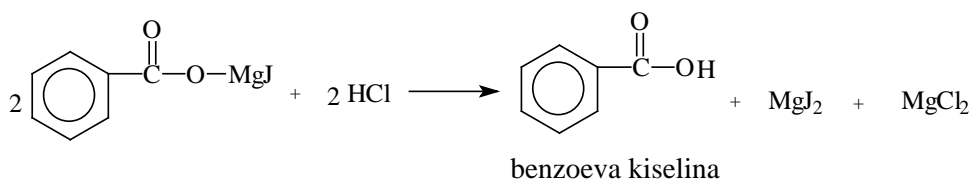
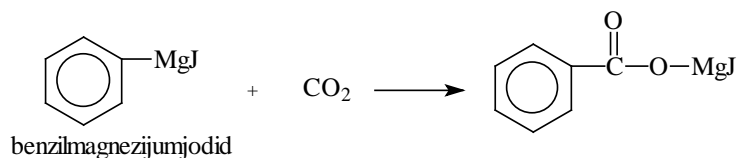
- oksidacija homologa benzena



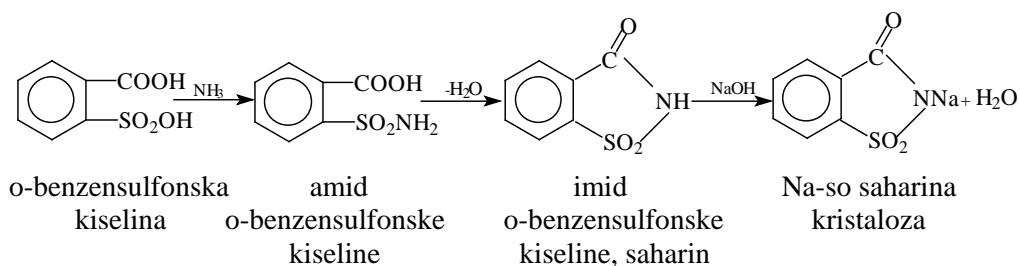
toluen

benzoeva kiselina

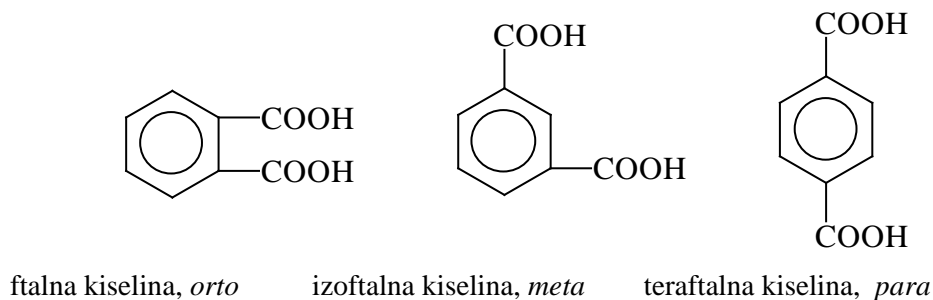
2. Grinjarovom sintezom iz arilmagnezijumhalogenida i ugljendioksida moguće je dobiti aromatične kiseline.

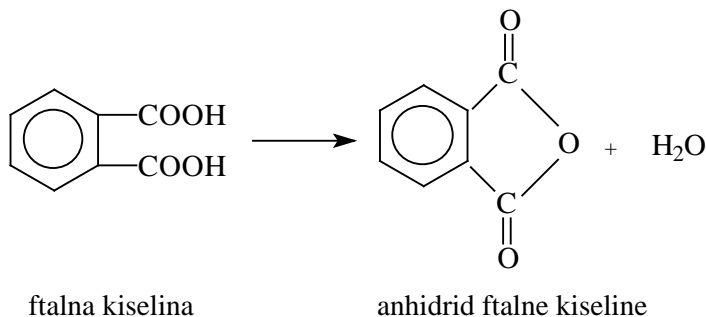


Benzoeva kiselina u prisustvu sumporne kiseline daje o-benzensulfonsku kiselinu, koja u prisustvu amonijaka prelazi u amid o-benzensulfonske kiseline. Amid orto-benzensulfonske kiseline dehidracijom daje imid o-benzensulfonske kiseline, saharin, koji u prisustvu natrijum hidroksida prelazi u Na-so saharina, kristalozu, koja je lako rastvorna u vodi i koristi se kao zamena za šećer.



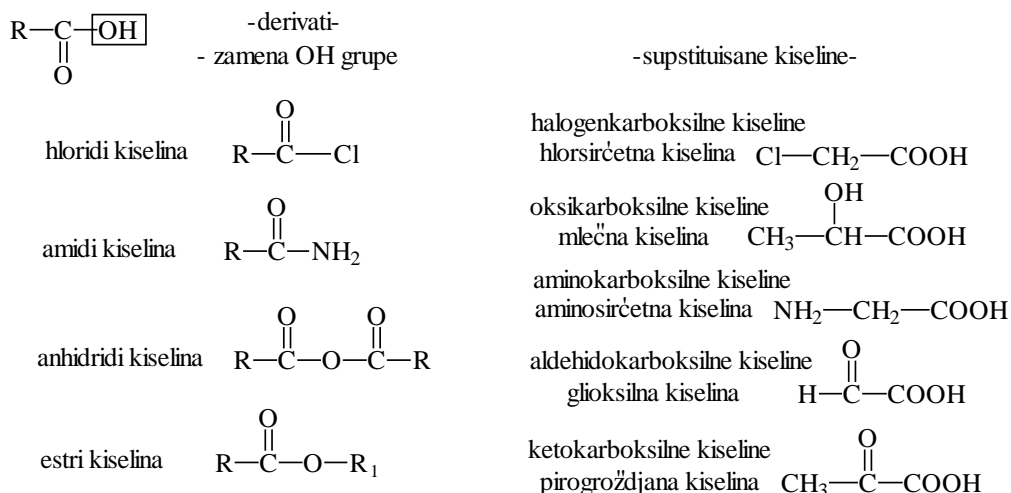
Ftalna kiselina je aromatična dikarboksilna kiselina, može biti u *orto*, (ftalna kiselina) *meta* (izoftalna kiselina) i *para* (teraftalna kiselina) izomernim oblicima. *Orto* ftalna kiselina gradi cikličan anhidrid.





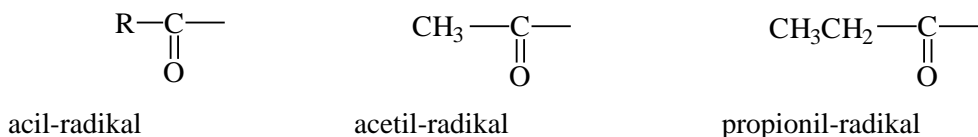
16.5.6. Derivati karboksilnih kiselina

Postoje derivati karboksilnih kiselina koji nastaju zamenom -OH grupe iz karboksilne grupe kiseline sa drugim atomima ili grupama, i supstituisane kiseline koje nastaju zamenom vodonikovog atoma u ugljovodoničnom radikal sa drugim atomima ili grupama.



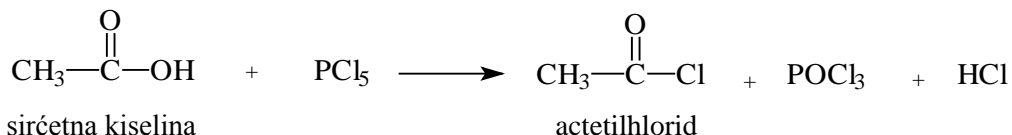
16.5.7. Derivati karboksilnih kiselina (zamena u -COOH grupi)

Kod svih derivata karboksilnih kiselina ne postoji više cela karboksilna grupa nego samo karbonilni deo karboksilne grupe koji je ostao nepromenjen i koji se naziva acil-radikal (ostatak). U zavisnosti od kiselina iz kojih su nastali postoje, acetil-radikal (ostatak), prorionil-radikal itd. Halogeni derivati kiselina su najreaktivniji a najmanje reaktivni su amidi kiselina.



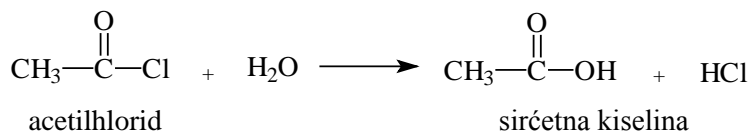
16.5.7.1 Halogenidi karboksilnih kiselina

Nastaju kada se $-OH$ iz karboksilne grupe zameni halogenom. Najčešći su derivati hlora koji se nazivaju hloridima kiselina ili acil-hloridima. Dobijaju se dejstvom fosforpentahlorida ili fosfortrihlorida na karboksilnu kiselinu.

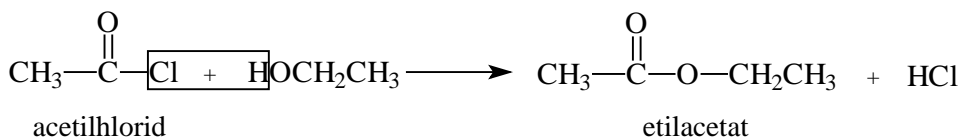


Acilhloridi su reaktivna jedinjenja koja se koriste u organskoj sintezi. Acilhloridi se u hemijskim reakcijama ponašaju kao karboksilne kiseline iz kojih su nastali.

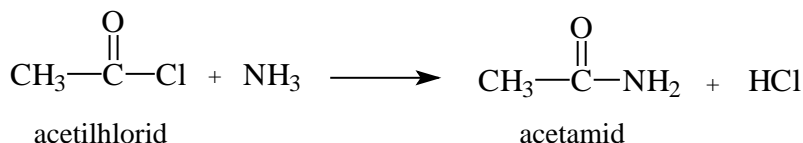
1. Dejstvom vode na acilhloride nastaju karboksilne kiseline.



2. Dejstvom alkohola na acilhloride nastaju estri.

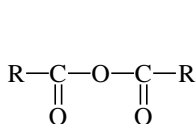


3. Dejstvom amonijaka na acilhloride nastaju amidi kiselina.

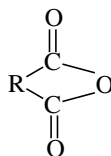


16.5.7.2. Anhidridi karboksilnih kiselina

Anhidridi karboksilnih kiselina nastaju kada se $-OH$ iz karboksilne grupe zameni ostatkom iste kiselina. Sadrže dva acil-ostatka vezana kiseoničnim mostom. Reaktivniji su od samih kiselina. Ako sadrže iste acil-ostatke nazivaju se prostim anhidridima a mešovitim anhidridima ukoliko sadrže različite acil-ostatke. Monokarboksilne kiseline daju aciklične a dikarboksilne kiseline ciklične anhidride.



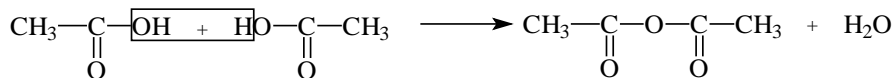
anhidrid monokarboksilne kiseline
acikličan



anhidrid dikarboksilne kiseline
cikličan

Dobijanje. Anhidridi karboksilnih kiselina se dobijaju na različite načine.

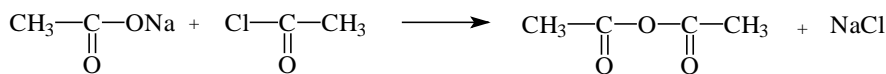
1. Oduzimanjem molekula vode iz dva molekula kiseline.



sirćetna kiselina

anhidrid sirćetne kiseline

2. Dejstvom hlorida kiselina na soli karboksilnih kiselina.

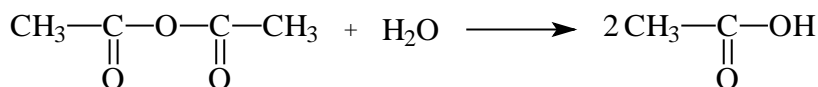


natrijumacetat

acetilhlorid

anhidrid sirćetne kiseline

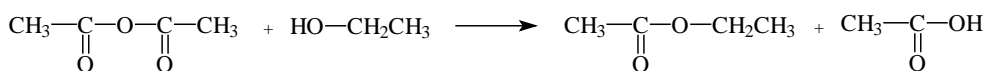
Reakcije. Anhidridi kiselina su neutralna jedinjenja koja sa vodom hidrolizuju i daju odgovarajuće kiseline.



anhidrid sirćetne kiseline

sirćetna kiselina

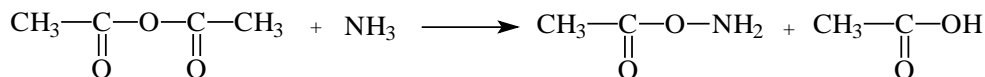
- sa alkoholima grade odgovarajuće estre.



anhidrid sirćetne kiseline

etilacetat

- sa amonijakom grade amide.

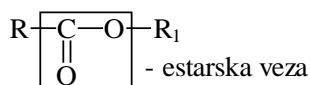


acetamid

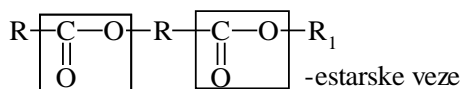
Veoma važna jedinjenja su anhidridno vezani fosfati koji služe za nakupljanje biološke energije. Njihovom hidrolizom se u organizmu oslobađa energija koja se koristi za različite biohemijske procese u ćelijama.

16.5.7.3. Estri karboksilnih kiselina

Estri karboksilnih kiselina nastaju zamenom $-\text{OH}$ iz karboksilne grupe alkoksidnim ostatkom. Postoje estri monokarboksilnih i dikarboksilnih kiselina koji sadrže dve estarske veze (dvostruki estri).



estri monokarboksilnih kiselina

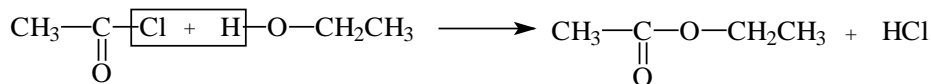


estri dikarboksilnih kiselina

Nalaze se u živoj materiji i osnovni su sastojci masti, ulja i voskova. Poznati su fosfatni estri koji se nalaze u nukleinskim kiselinama i fosfolipidima a javljaju se i u metabolizmu šećera.

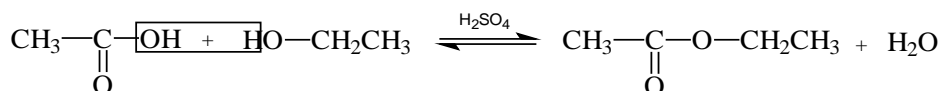
Dobijanje. Dobijaju se na različite načine.

1. Dejstvom hlorida kiselina na alkohole.



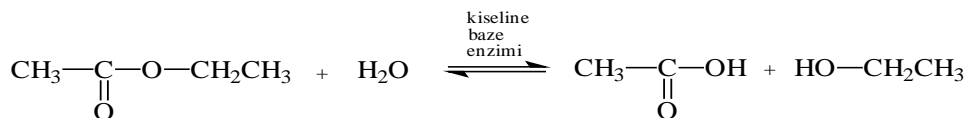
etilestar sirćetne kiseline, etilacetat

2. Reakcijom esterifikacije tj., delovanjem alkohola na karboksilnu kiselinu.



etilestar sirćetne kiseline, etilacetat

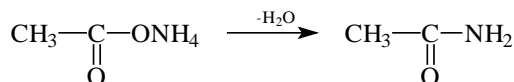
Najpoznatija reakcija ovih jedinjenja je saponifikacija tj., hidroliza estara koja se može odvijati u prisustvu enzima, baza ili kiselina. Saponifikacijom nastaju kiselina i alkohol.



16.5.7.4. Amidi karboksilnih kiselina

Amidi karboksilnih kiselina nastaju zamenom -OH iz karboksilne grupe amino grupom.

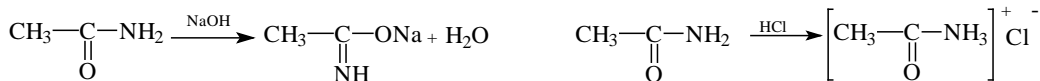
Dobijanje. Dobijaju se dehidratacijom amonijumovih soli karboksilnih kiselina ili kao što je već opisano iz hlorida kiselina.



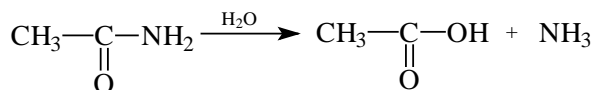
amonijumacetat

acetamid

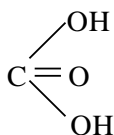
Reakcije. Ovo su amfoterna jedinjenja koja daju soli i sa bazama i sa kiselinama.



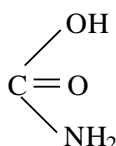
Hidrolizom daju karboksilnu kiselinu iz koje su nastali i amonijak.



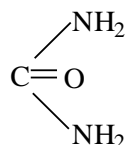
Najpoznatiji su amidi ugljene kiseline, monoamid ili karbaminska kiselina i diamid, karbamid ili urea, koji se koriste kao veštačka đubriva u poljoprivredi. Karbamid je takođe krajnji proizvod metabolizma proteina pa se zbog toga nalazi u svim živim organizmima.



ugljena kiselina



monoamid ugljene kiseline
karbaminska kiselina

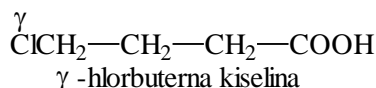
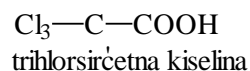
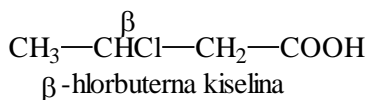
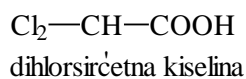
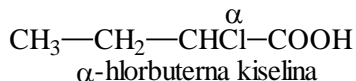
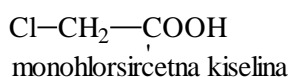


diamid ugljene kiseline
urea, karbamid

16.5.8. Supstituisane karboksilne kiseline (derivati supstitucije u radikalu)

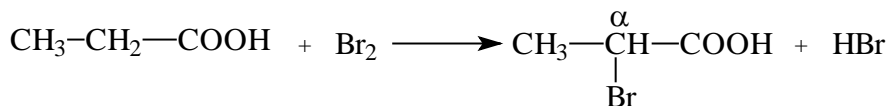
16.5.8.1. Halogenkarboksilne kiseline

Kod ovih kiselina došlo je do supstitucije jednog ili više vodonikovih atoma alkil radikala sa atomima halogena. One se prema broju halogenih atoma dele na mono-, di-, tri-, ili polihalogenkarboksilne kiseline, a prema položaju halogena u odnosu na karboksilnu grupu na α , β , γ , itd., halogenkarboksilne kiseline.



Dobijanje. Dobijaju se na više načina u zavisnosti od položaja halogena u molekulu kiseline.

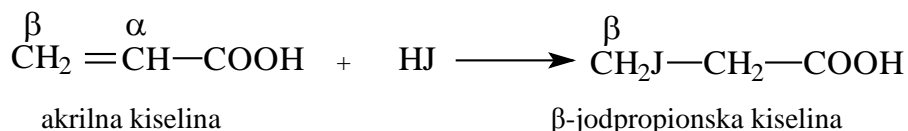
1. α -halogen kiseline se dobijaju dejstvom halogenog elementa na kiselinu.



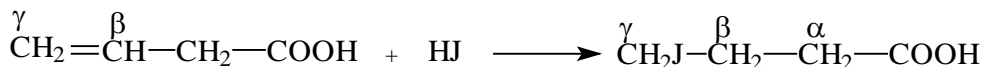
propionska kiselina

α -brom propionska kiselina

2. β -halogen kiseline se dobijaju adicijom halogenovodonika na α, β nezasićene kiseline sa dvostrukom vezom.



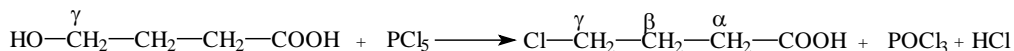
3. γ -halogen kiseline se dobijaju adicijom halogenovodnika na β, γ nezasićene kiseline sa dvostrukom vezom.



vinilsirćetna kiselina

γ -jodbuterna kiselina

γ -halogen kiseline se dobijaju supstitucijom γ -oksi kiselina halogenom u prisustvu PCl_5 .



γ -oksi buterna kiselina

γ -hlorbuterna kiselina

Atomi halogena pojačavaju kiselost ovih jedinjenja. Najveću kiselost imaju halogenkarboksilne kiseline koje sadrže F, zatim Cl, Br i na kraju J. Kiselost zavisi i od položaja halogena, tako da su najkiselije kiseline sa halogenom u α položaju, zatim β , pa γ i na kraju u δ položaju. Što je broj supstituisanih atoma halogena na α C-atomu veći, to je veća kiselost i kiselina je jača.

Tabela 16.3. Konstante jonizacije halogenovanih alifatičnih kiselina

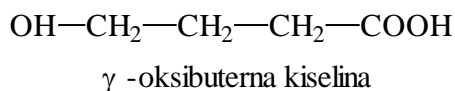
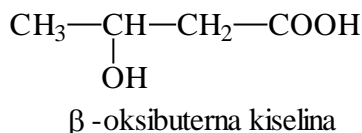
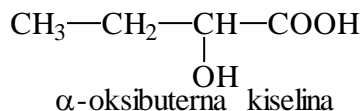
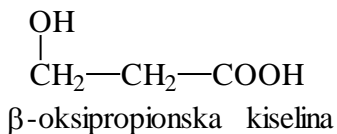
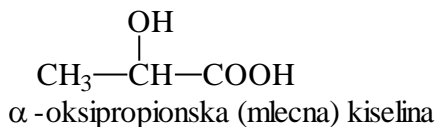
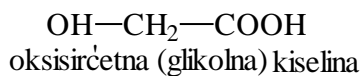
Kiselina	K_a
Sirćetna kiselina	$0,176 \cdot 10^{-4}$
Monohlorsirćetna kiselina	$14 \cdot 10^{-4}$
Monobromsirćetna kiselina	$13,8 \cdot 10^{-4}$
Monojodsirćetna kiselina	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Dihlorsirćetna kiselina	$332 \cdot 10^{-4}$
Trihlorsirćetna kiselina	$2000 \cdot 10^{-4}$
Buterna kiselina	$0,15 \cdot 10^{-4}$
α -monohlorbuterna kiselina	$14 \cdot 10^{-4}$
β -monohlorbuterna	$0,89 \cdot 10^{-4}$
γ -monohlorbuterna kiselina	$0,26 \cdot 10^{-4}$

16.5.8.2. Oksikarboksilne kiseline

Ovo su supstituisane kiseline koje u alkil ostatku imaju jednu ili više hidroksilnih grupa. Mogu biti aciklične i ciklične, a prema broju hidroksilnih i karboksilnih grupa dele se na monokarboksilne monooksi, dikarboksilne dioksi, dikarboksilne monooksi i trikarboksilne monooksi kiseline. Prema položaju hidroksilne grupe mogu biti α -oksi, β -oksi i γ -oksi kiseline.

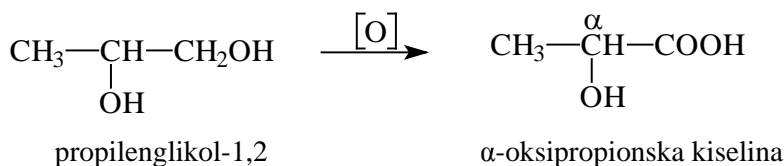
16.5.8.2.1. Monokarboksilne monooksi kiseline $C_nH_{2n}(OH)COOH$

Hemijske formule i trivijalni nazivi važnijih kiselina iz ove grupe su sledeći:

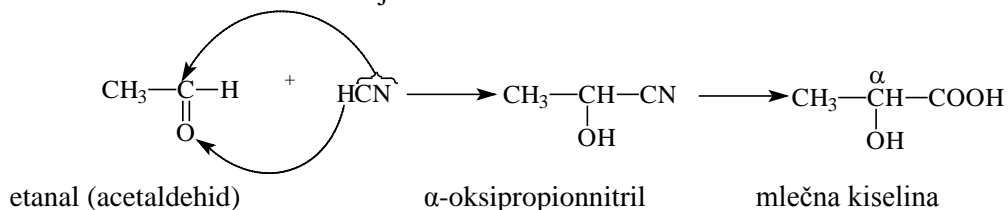


Dobijanje. Dobijaju se na sledeće načine.

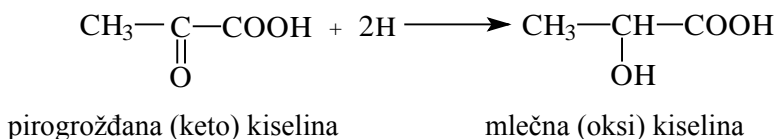
1. Oksidacijom jedne hidroksilne grupe dvohidroksilnog alkohola diola (glikola).



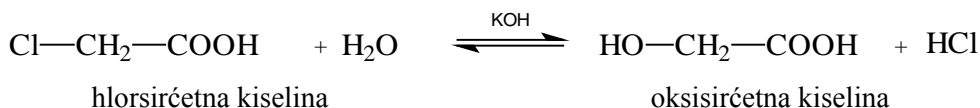
2. Iz aldehida i ketona cijanhidrinskom sintezom.



3. Redukcijom aldehido i keto kiselina.



4. Hidrolizom halogenkarboksilnih kiselina.



Hemijske osobine. Ove kiseline su kiselije od odgovarajućih zasićenih kiselina. Jačina zavisi i od položaja OH grupe u molekulu. α -oksikarboksilne kiseline su najkiselije.

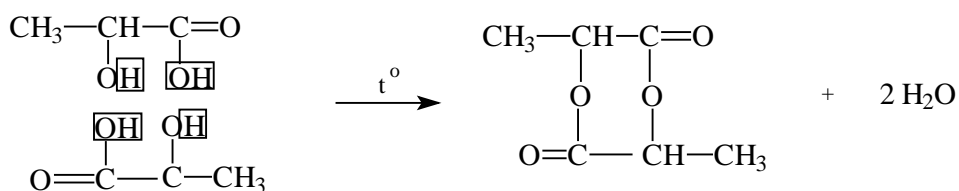
Tabela 16.4. Konstante jonizacije oksikarboksilnih kiselina

Kiselina	K_a
Sirćetna kiselina	$0,175 \cdot 10^{-4}$
Oksisirćetna kiselina	$152 \cdot 10^{-4}$
Propionska kiselina	$0,134 \cdot 10^{-4}$
α -oksipropionska kiselina	$155 \cdot 10^{-4}$
β -oksipropionska kiselina	$31,1 \cdot 10^{-4}$

Hemijske reakcije. Ovo su dvofunkcionalna jedinjenja koja zbog prisustva dve funkcionalne grupe, alkoholne OH i karboksilne COOH pokazuju reakcije i alkohola i kiselina, kao i reakcije koje su karakteristične za prisustvo i interakciju obe funkcionalne grupe.

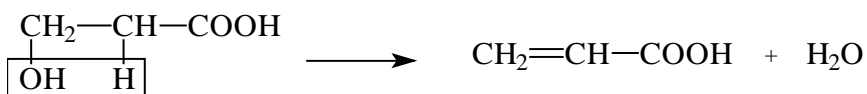
1. Reakcije α, β, γ i δ oksikarboksilnih kiselina uz izdavanje vode.

- dva molekula α -oksikiselina uz zagrevanje grade dvostruke ciklične estre koji se nazivaju laktidi.



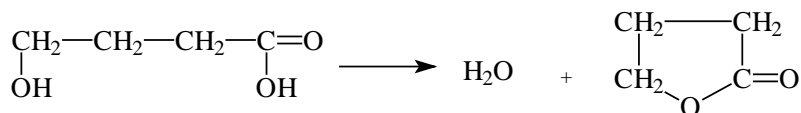
α -oksipropionska (mlečna) kiselina laktid-dvostruki ciklični estar

- β -oksikiseline daju nezasićene kiseline sa jednom dvostrukom vezom.



β -oksipropionska kiselina akrilna kiselina

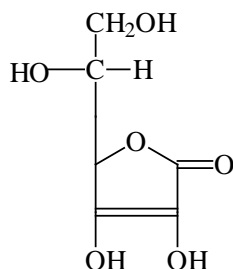
- γ, δ i ϵ -oksikiseline daju unutrašnje ciklične estre – laktone.



γ -oksibuterna kiselina

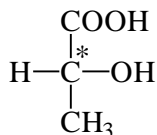
laktone

Najpoznatiji laktone koji se nalazi u prirodi, neophodan za normalan tok metabolizma, je vitamin C čiji nedostatak izaziva oboljenje poznato pod nazivom skorbut.

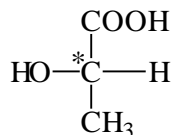


askorbinska kiselina (vitamin C)

Najpoznatija i najznačajnija iz ove grupe kiselina je mlečna kiselina ili α -oksiopionska kiselina koja nastaje u procesu mlečnokiselinskog vrenja iz šećera u anaerobnim uslovima pod uticajem bakterija. Nalazi se u siru, kiselom mleku i kupusu. Nagomilava se prilikom naprezanja mišića kada izaziva bol u mišićima. Ima jedan hiralan ugljenikov atom i javlja se u dva enantiomerna oblika, D- i L-mlečna kiselina. Soli mlečne kiseline se nazivaju laktati.



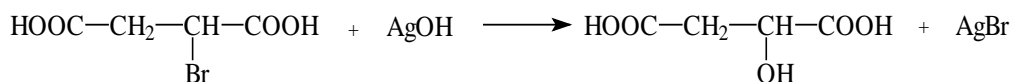
D-(-)-mlečna kiselina



L-(+)-mlečna kiselina

16.5.8.2.2. Dikarboksilne monooksilne kiseline

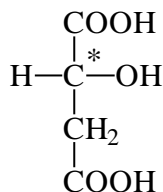
Ove kiseline u svom sastavu imaju dve karboksilne i jednu hidroksilnu grupu. Najznačajniji predstavnik je monooksicilibarna ili jabučna kiselina, koja se dobija iz monobromcilibarne kiseline i srebrohidroksida.



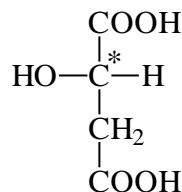
monobromcilibarna kiselina

monooksicilibarna (jabučna) kiselina

Nalazi se u nezrelim plodovima jabuke, oskoruše, grožđa itd. Optički je aktivna jer ima jedan asimetričan ugljenikov atom. Sintetički se dobija racemska smeša (50% D i 50%L) izomera ove kiseline. Soli jabučne kiseline se nazivaju malati.



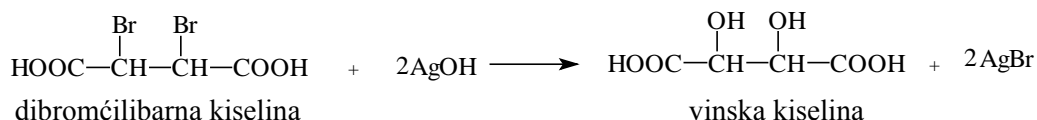
D-(+)-jabučna kiselina



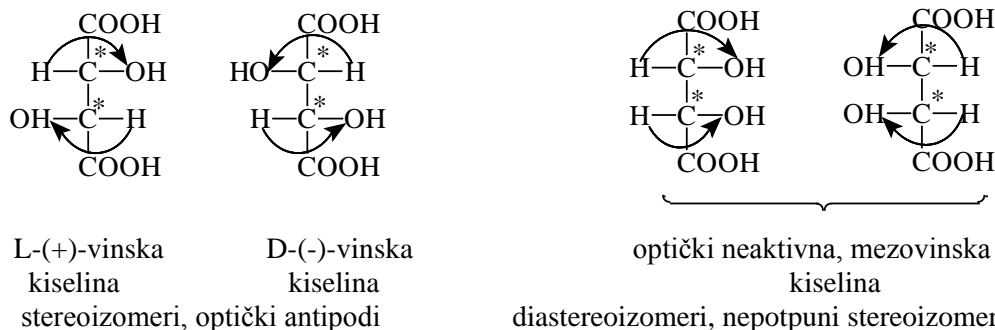
L-(-)-jabučna kiselina

16.5.8.2.3. Dikarboksilne dioksi kiseline

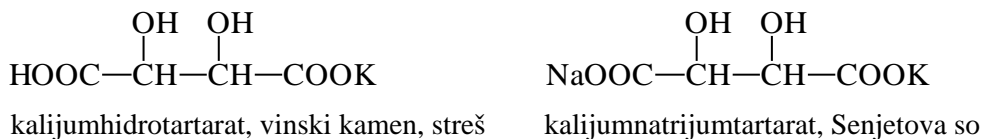
Ove kiseline sadrže dve karboksilne i dve hidroksilne grupe. Predstavnik je dioksičilibarna ili vinska kiselina, koja se dobija iz dibromčilibarne kiseline i srebrohidroksida.



Ima dva hiralna ugljenikova atoma pa bi se očekivalo da gradi četiri stereoisomera. Međutim postoje samo tri izomera vinske kiseline, L-(+)-vinska kiselina, D-(-)-vinska kiselina, koje su optički antipodi i mezovinska kiselina koja je diastereoizomer ili nepotpuni stereoisomer. Mezovinska kiselina postoji u dva oblika (mezo oblici) i optički je neaktivna, jer mezo oblici sadrže po dva strukturno identična, asimetrična ugljenikova atoma, tako da jedna polovina molekula obrće ravan polarizovane svetlosti na jednu stranu a druga polovina molekula na drugu stranu za isti ugao. Ovo dovodi do kompenzacije uglova obrtanja ravni polarizovane svetlosti, tako da je ukupni ugao jednak nula, odnosno nema optičke aktivnosti.

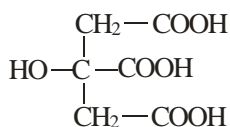


Soli vinske kiseline se nazivaju tartarati. Postoje i kisele soli koje se nazivaju hidrotartarati. Najpoznatija so je kalijumnatrijum tartarat ili Senjetova so koja je sastojak Felingovog reagensa za dokazivanje šećera. Kalijum hidrotartarat, kiselina so je sastojak vinskog kamena ili streša.



16.5.8.2.4. Trikarboksilne monooksi kiseline

Ove kiseline sadrže jednu hidroksilnu i tri karboksilne grupe. Najznačajniji predstavnik je limunska kiselina 2-oksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina.

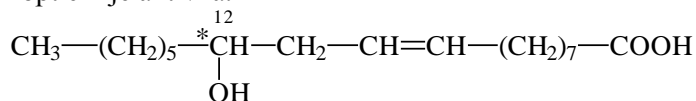


limunska kiselina

Limunska kiselina se nalazi u plodovima maline, ogrozda, grožđa, dok je nezreli limun sadrži 6-7% pa služi za njeno dobijanje. Koristi se u industriji bezalkoholnih pića, slatkiša, kao i u tekstilnoj industriji, a u medicini kao antikoagulans. Njene soli se nazivaju citrati.

16.5.8.2.5. Nezasićene oksikarboksilne kiseline

Najvažniji predstavnik ove grupe kiselina je oksioleinska ili ricinolna kiselina. Ova kiselina se u obliku *cis*-izomera nalazi u ricinusovom ulju i ima asimetričan ugljenikov atom i optički je aktivna.

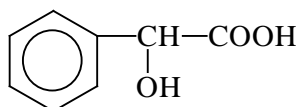


oksisoleinska, (ricinolna) kiselina

16.5.8.2.6. Aromatične oksikarboksilne kiseline

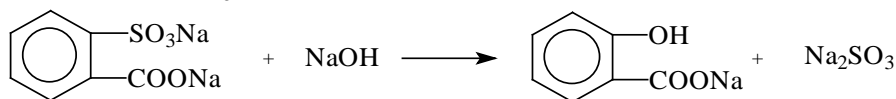
Ovo su hidroksi-kiseline koje u strukturi sadrže aromatično jezgro. Postoje alkoholkarboksilne kiseline, kod kojih su i hidroksilna i karboksilna grupa u bočnom nizu i fenolkarboksilne kiseline kod kojih su obe funkcionalne grupe direktno vezane za aromatično jezgro.

Od alkoholkarboksilnih kiselina najznačajnija je bademova ili fenilhidroksisircetna kiselina koja se nalazi u bademovom ulju.



bademova kiselina

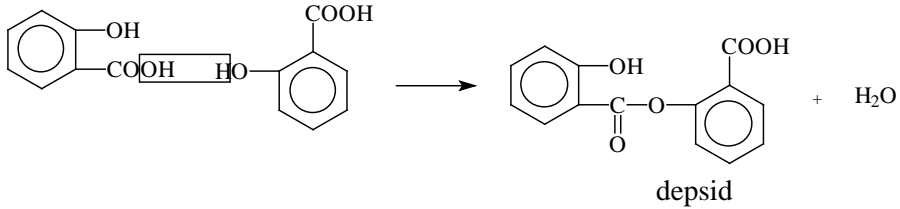
Fenolkarboksilne kiseline se dobijaju u reakciji sulfonovanih aromatičnih karboksilnih kiselina i natrijumhidroksida.



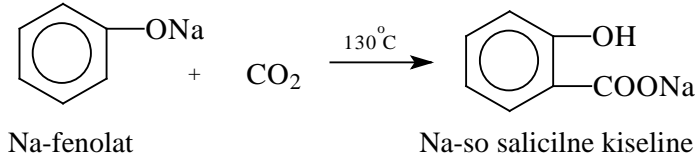
sulfonovana aromatična
karboksilna kiselina

Na so fenolkarboksilne
kiseline

Dva molekula fenolkarboksilne kiseline uz izdvajanje vode (slično kao kod reakcije između kiselina i alkohola, OH grupa se izdvaja iz karboksilne grupe jednog molekula kiselina a vodonikov atom iz OH grupe drugog molekula kiselina) daju jedinjenje tipa estra koja se nazivaju depsidi ili polidepsidi.

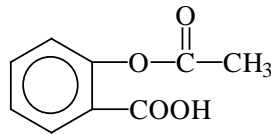


Najvažniji predstavnik ove grupe kiselina je orto-oksibenzoeva ili salicilna kiselina koja se dobija iz Na-fenolata i CO₂ na visokoj temperaturi.



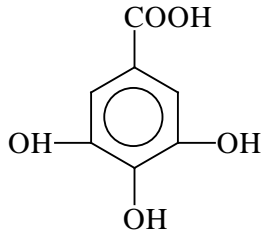
Salicilna kiselina se koristi u hemijskoj i farmaceutskoj industriji kao dezinfekciono sredstvo i antiseptik a takođe se koristi i kao konzervans.

Acetilovanjem salicilne kiseline (dolazi do građenja estarske veze između sirćetne kiseline i OH grupe salicilne kiseline) dobija se acetilsalicilna kiselina ili aspirin, koji se koristi u medicini kao antipiretik i anelgetik.



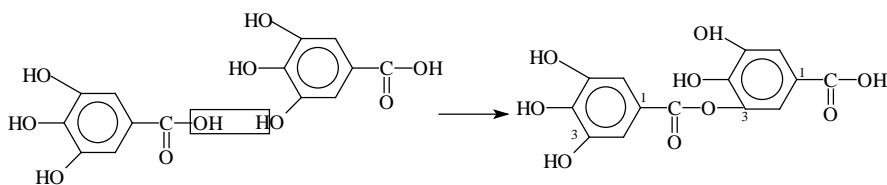
aspirin

Galna kiselina je 3,4,5-trioksibenzoeva kiselina, nalazi se u listu čaja, hrastovoj kori itd., a upotrebljava se za proizvodnju mastila i ulazi u sastav prirodnog proizvoda tanina u kome je vezana za glukozu i iz koga se dobija.

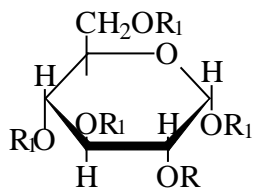


galna kiselina

Tanini se nalaze u različitim biljkama kao što su hrast, različite šišarke itd. Tanini različitih biljaka imaju različiti hemijski sastav i sastoje se iz kombinacije različitih glikozida i estara. Hidrolizom daju D-glukozu, metagalalgalnu kiselinu i galnu kiselinu.



Tanini se koriste u kožarskoj industriji za štavljenje kože i kao močilo u tekstilnoj industriji. U sastav tanina ulaze galna (R) i digalna (R₁) kiselina koje su vezane za glukozu.



tanin

17. ORGANSKA JEDINJENJA SA AZOTOM

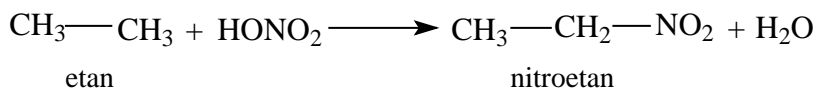
U organskim jedinjenjima pored kiseonika i vodonika azot je najzastupljeniji hemijski element. Pod organskim jedinjenjima sa azotom smatraju se ona organska jedinjenja gde je ostvarena direktna veza ugljenik-azot (C-N veza). Prema ovoj definiciji u ovu grupu jedinjenja ne spadaju na primer estri azotne (nitratne) kiseline mada u svom sastavu sadrže azot, ali on nije direktno vezan za atom ugljenika.

Vrste organskih jedinjenja sa azotom su brojne, tu spadaju i veoma značajna jedinjenja iz oblasti prirodnih proizvoda kao što su: proteini, nukleinske, kiseline, lipidi i oni će biti razmotreni u okviru drugih poglavlja u okviru ove knjige. Tu spadaju i heterociklična jedinjenja sa azotom koja će biti razmotrena u okviru poglavlja o heterocikličnim jedinjenjima. U okviru ovog poglavlja biće razmotrena samo nitro jedinjenja i amini.

17.1. NITRO JEDINJENJA

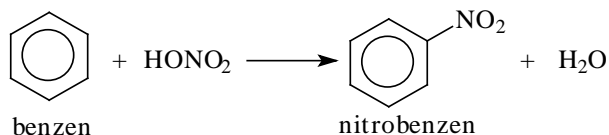
Funkcionalna grupa nitro jedinjenja je $-\text{NO}_2$ grupa vezana preko azota za atom ugljenika. Opšta formula nitro jedinjenja je $\text{R}-\text{NO}_2$ gde R može biti ostatak bilo alifatičnog ili aromatičnog ugljovodonika.

Alifatična nitro jedinjenja nemaju neki veći praktični značaj. Kao primere možemo navesti nitrometan, CH_3-NO_2 , nitroetan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ itd. Mogu se dobiti nitrovanjem (reakcijom sa azotnom kiselinom) ugljovodonika:

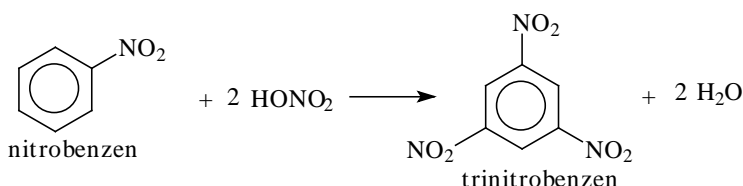


Reakcija ide dosta teško, uz nastajanje određenog broja sporednih produkata reakcije.

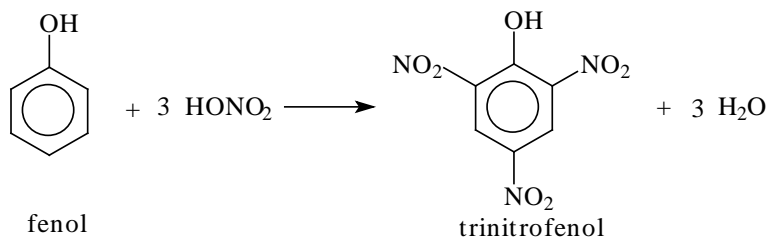
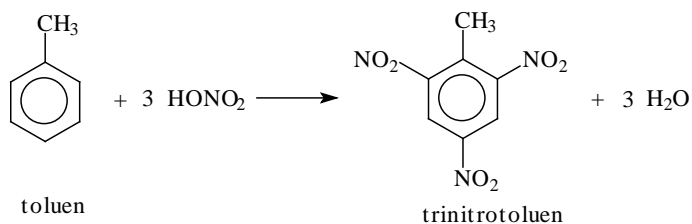
Aromatična nitro jedinjenja se dobijaju daleko lakše, reakcijom elektrofilne supstitucije, koja je i karakteristična reakcija na aromatične ugljovodonike. Reakcija se vrši smešom azotne (nitratne) i sumporne (sulfatne) kiseline a dajemo primer nitrovanja benzena:



Uvođenje prve nitro grupe (supstituent II reda) u molekul nitro benzena dalje diriguje reakciju supstitucije u meta položaje tako da se kao rezultat krajnje supstitucije dobija trinitrobenzen:



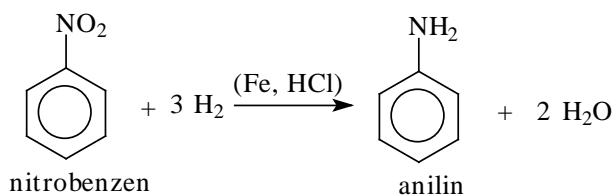
Ako je u molekulu benzena već prisutan supstituent kao što je alkil grupa ili hidroksilna grupa (supstituenti I reda), supstitucija je dirigovana u *orto* i *para* položaje, tako potpunim nitrovanjem toluena nastaje trinitrotoluen a potpunim nitrovanjem fenola nastaje trinitrofenol.



Trinitrotoluen je poznat kao vojni i privredni eksploziv trotil (TNT) dok je trinitrofenol poznat pod trivijalnim imenom pikrinska kiselina.

Nitrobenzen se javlja u obliku ulja žute boje karakterističnog mirisa na gorak badem. Ova supstanca predstavlja glavnu sirovinu za dobijanje najvažnijeg aromatičnog amina, fenilamina poznatog kao anilin koji nastaje njegovom redukcijom.

Redukcija nitrobenzena se vrši u kiseloj sredini sa vodonikom koji se generiše u samoj reakcionoj smeši (reakcijom gvožđa ili cinka sa kiselinom).



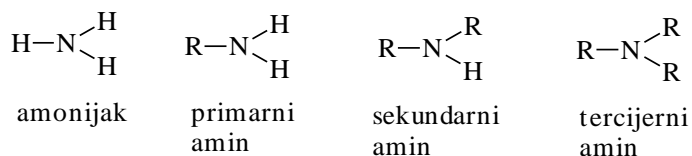
Praktično sav proizvedeni nitrobenzen u svetu se utroši za proizvodnju anilina.

17.2. AMINI

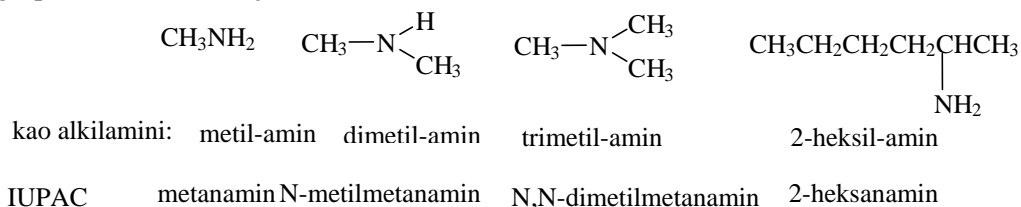
Amini su glavne organske baze. Strukturno, oni su povezani sa amonijakom i mogu se smatrati njegovim derivatima, slično kao što se alkoholi i etri mogu smatrati derivatima vode. Amini spadaju u najrasprostranjenije organske molekule jer su sastavni delovi aminokiselina, peptida, belančevina, alkaloida i drugih fiziološki aktivnih molekula.

17.2.1. Podela i nomenklatura amina

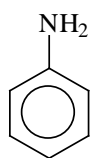
Amini se dele na primarne, sekundarne i tercijerne u zavisnosti od broja vodonikovih atoma u amonijaku koji su zamenjeni alkil ili aril grupama.



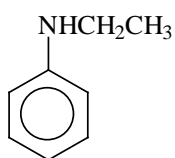
Amini se mogu imenovati na dva načina kao alkilamini ili alkanamini. Po prvom načinu amini se imenuju tako što se ispred reči amin stavlja naziv alkil ili aril grupe. Kao stariji način nomenkulture može se sresti i imenovanje amina kao amino derivata ugljovodonika. IUPAC nomenklatura imenuje amine kao alkanamine to jest nazivu odgovarajućeg alkana se doda sufiks -amin, slično alkoholima, položaj amino grupe se označava brojem.



Osnova za imenovanje aromatičnih amina je benzenamin odnosno anilin koji je ujedno i najpoznatiji aromatični amin. Ostali aromatični amini se imenuju kao derivati anilina.



benzenamin
anilin

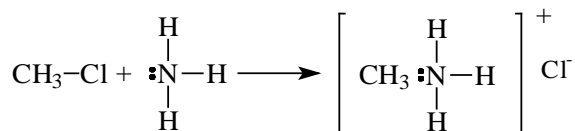


N-etilbenzenamin
N-etilanilin

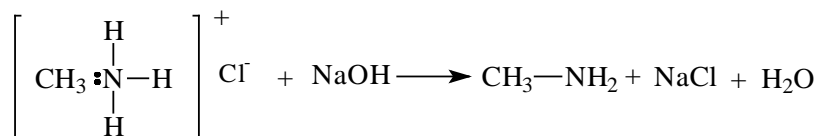
17.2.2. Dobijanje amina

Amini se mogu dobiti na više načina a najčešće je alkilovanje amonijaka odnosno reakcija alkil halogenida sa amonijakom.

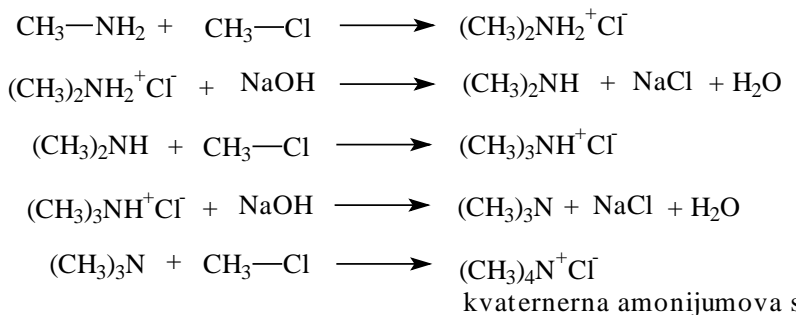
Prvi proizvod koji se formira u ovoj reakciji je amonijumova so.



Tretiranje nastale amonijumove soli sa jakom bazom (NaOH) oslobađa primarni amin:



Reakcija se ne zaustavlja na ovom prvom stepenu, kao što je prikazano u prethodnoj hemijskoj jednačini, nego se nastavlja daljom zamenom vodonikovih atoma alkil grupama pri čemu nastaje sekundarni i tercijerni amin. Tercijerni amin, koji više ne sadrži atome vodonika, može zatim reagovati sa četvrtim molekulom alkil halogenida pri čemu nastaje kvaternarna amonijumova so. Sledeća serija hemijskih jednačina prikazuje postepeno alkilovanje aminijaka pri čemu nastaju gore pomenuti produkti.



17.2.3. Osobine i reakcije amina

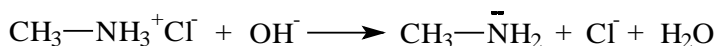
Prva tri člana homologog niza amina (sadrže do tri atoma) su vodorastvorni gasovi sa mirisom na amonijak ili ribu. Oni koji sadrže od 3 do 11 C atoma su tečnosti a viši homolozi su čvrste supstance. Mada je miris većine amina neprijatan (na trulu ribu) njihove soli su bez mirisa.

Amini su bazna jedinjenja jer su samo tri od pet valentnih elektrona u atomu azota iz amina angažovana u stvaranju kovalentnih veza. Amino azot, ima slobodan elektronski par i može biti akceptor protona (baza prema Bronsted – Larijevoj teoriji kiselina i baza) ili donor elektronskog para (baza prema Luisovoj teoriji kiselina i baza).

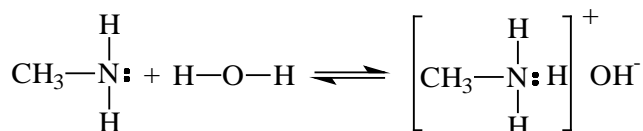
Amini lako reaguju sa kiselinama dajući amonijum soli (amonijum soli se imenuju dodajući imena supstituenata završetku –amonijum, nakon čega sledi ime anjona).



U reakciji sa jakim bazom (na primer NaOH) amonijumove soli ponovo oslobađaju slobodan amin.



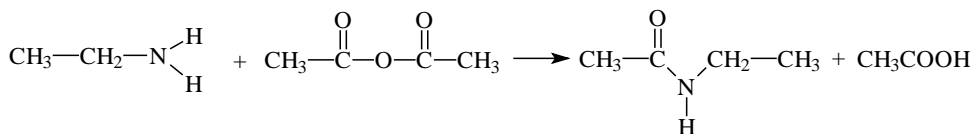
S obzirom da su amini jače baze od vode u vodenim rastvorima oni uzimaju proton od molekula vode gradeći supstituisane amonijum hidrokside.



Poređenjem konstanti disocijacije alkil amina utvrđeno je da su oni nešto jače baze od amonijaka.

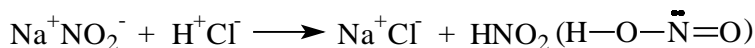
Pored reakcije formiranja soli amini daju brojne reakcije, od kojih su značajne samo reakcije acilacije i reakcija sa azotastom kiselinom.

Atom vodonika u primarnim i sekundarnim aminima se može supstituisati acil grupom u reakciji sa anhidridima kiselina ili hloridima kiselina. Primeno bilo kog od ova dva reagensa nastaje N-supstituisani amid.

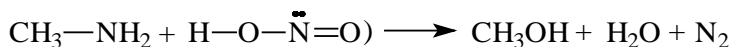


Reakcija sa azotastom (nitritnom) kiselinom je značajna reakcija jer može poslužiti za razlikovanje primarnih, sekundarnih i tercijskih amina a i za dobijanje

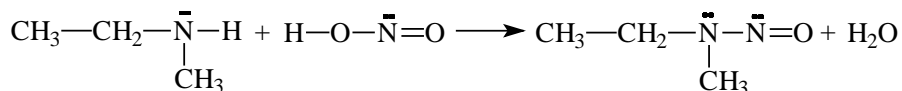
proizvoda koji kasnije imaju široku primenu posebno kod aromatičnih amina. Azotasta kiselina je nestabilna supstanca i dobija se u samoj reakcionoj smeši reakcijom mineralnih kiselina i soli azotaste kiseline, nitrita, koji su stabilne supstance.



Sa primarnim aminima azotasta kiselina gradi N-nitrozo jedinjenja koja spontano prelaze u diazonijum soli koje se odmah razlažu na odgovarajući alkohol i elementarni azot. Pri izvođenju reakcije zapaža se izdvajanje azota po penušanju rastvora.



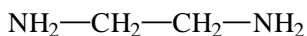
Sekundarni amini u reakciji sa azotastom kiselinom grade N-nitrozoamine, pri izvođenju reakcije nastaju u vodi nerastvorna žuta ulja.



Tercijerni amini ne reaguju sa azotastom kiselinom na ovaj način, mogu samo graditi soli kao sa svakom kiselinom.

17.2.4. Diamini

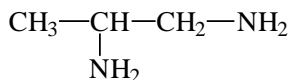
Diamini sadrže dve primarne amino grupe (-NH₂) koje su vezane za različite gljenikove atome u nizu, jer su samo takve strukture stabilne. Najprostiji diamin je 1,2 - diaminoetan dok se sledeći u homologom nizu diaminoetan javlja u dva izomerna oblika.



1,2 - diaminoetan

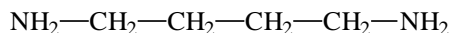


1,3 - diaminopropan



1,2 - diaminopropan

Poznati predstavnici su biogeni diamini putrescin (1,4 - diaminobutan) i kadaverin (1,5 - diaminopentan) koji zbog prisustva proteina nastaju pri prženju i truljenju mesa



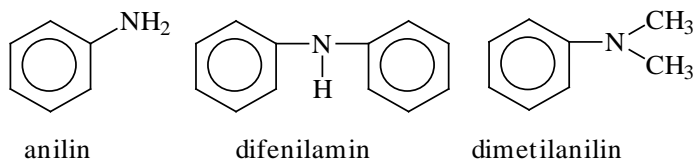
putrescin



kadaverin

17.2.5. Aromatični amini

Najvažniji aromatični amini su aminobenzen ili anilin, difenilamin koji je značajan reagens u hemiji i dimetilamin, koji je značajna sirovina za proizvodnju anilinskih boja.



anilin

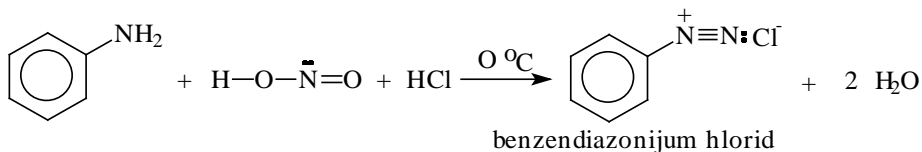
difenilamin

dimetilamin

Anilin se lako dobija redukcijom nitrobenzena (reakcija je prikazana kod nitro jedinjenja).

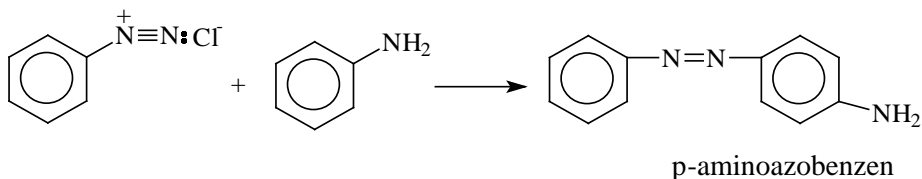
Što se tiče hemijskih osobina aromatični amini su znatno slabije baze od alifatičnih i za razliku od njih usled prisustva aromatičnog prstena podložni su reakciji oksidacije. Reakcija oksidacije anilina vazдушnim kiseonikom je spora reakcija a njeno odvijanje se zapaža po tome anilin prilikom stajanja postepeno menja boju u zelenu, zatim mrku da bi na kraju bio gotovo crn.

Reakcija sa azotastom kiselinom (reakcija diazotovanja) je posebno značajna za ovu grupu jedinjenja. Ukoliko se reakcija sa azotastom kiselinom izvodi na hladno (reakciona smeša se nalazi u ledu) za razliku od alifatičnih amina gde nastaju alkoholi i azot kod aromatičnih amina reakcija se zaustavlja na stupnju nastajanja diazoidinjenja.



benzendiazonijum hlorid

Aromatične diazonijum soli su osnova za dobijanje velikog broja jedinjenja među kojima su najvažnije azo boje. Reakcijom benzendiazonijum hlorida i anilina dolazi do sledeće reakcije :



p-aminoazobenzen

Grupa – N = N – se naziva azo- grupa a dobijeno jedinjenje je poznato kao azo boja pod nazivom anilinsko žuto.

18. HETEROCIKLIČNA JEDINJENJA

Ciklična jedinjenja čiji se prsten sastoji samo od atoma ugljenika se nazivaju karbociklična jedinjenja. Jedinjenja koja u prstenu pored atoma ugljenika sadrže i jedan ili više drugih atoma se nazivaju heterociklična jedinjenja a atomi koji se nalaze u prstenu a nisu atomi ugljenika se nazivaju heteroatomi. Heteroatomi koji najčešće grade u heterocikle su azot, kiseonik i sumpor. Jedan broj cikličnih struktura koje sadrže azot ili kiseonik u prstenu su već pominjana ranije u ovom udžbeniku kao što su anhidridi kiselina, laktoni, imidi poluactalne strukture ugljenih hidrata. Bukvalno govoreći ovi navedeni primeri su heterocikli međutim oni se lako mogu prevesti u strukture koje nisu prstenaste. U okviru ovog poglavlja biće reči o heterociklusima koji su znatno stabilniji.

Heterociklična jedinjenja su veoma rasprostranjena jedinjenja o čemu govori činjenica da je više od polovine prirodnih proizvoda heterociklične prirode isto tako ova jedinjenja imaju izraženu fiziološku aktivnost tako da dobar deo lekova u primeni sadrži heterociklična jedinjenja..

18.1. PODELA HETEROCIKLIČNIH JEDINJENJA

Kriterijumi za podelu heterocikličnih jedinjenja su: ukupan broj atoma u prstenu, broj i vrsta heteroatoma u prstenu, postojanje više prstenova u strukturi jedinjenja sa zajedničkim atomima (kondenzovani prstenovi).

U okviru ovog poglavlja razmatraće se najvažnija jedinjenja iz ove grupe

18.2. NOMENKLATURA HETEROCIKLIČNIH JEDINJENJA

Ove jedinjenja, poznatija pod trivijalnim nazivima, se veoma široko koriste. Postoji i nekoliko sistema za imenovanje ovih jedinjenja što ponekad dovodi do zabune. Po IUPAC-u dobijaju prefikse oksa-, tia- ili aza. Ovaj sistem za osnovu uzima odgovarajuće karbociklična jedinjenja a vrsta heteroatoma se označava odgovarajućim prefiksom: oksa za kiseonik, tia za sumpor i aza za azot. Sufiks označava veličinu prstena: -ol za petočlani i -in za šestočlani prsten. Broj heteroatoma se označava sa di- tri- itd kod istih heteroatoma. Na primer diaza, kod različitih heteroatoma kiseonik ima prednost nad azotom odnosno sumpor nad azotom. Pojedini atomi u heterociklusu se označavaju tako što se uvek polazi od heteroatoma (on ima uvek broj jedan) a ako ima dva heteroatoma obeležava se u smeru da drugi heteroatom ima najmanji mogući broj.

U sledećim tabelama biće prikazani najvažniji heterociklusi po grupama sa sistemskim i trivijalnim nazivima i vrstom prirodnog proizvoda u čiji sastav ulaze.

Petočlani heterociklusi

Jedinjenja u kojima se nal

		Furfural Morfin
furan (oksol)	tetrahydrofuran (oksolan)	
tiofen (tiol)		
		Vitamin B ₂ Hlorofil Hem Triptofan Prolin Nikotin
pirol (azol)	pirolidin (azolidin)	
		Penicilini Vitamin B Sulfatiazol
tiazol (1,3 - tiazol)		
		Histidin
imidazol (1,3 - diazol)		

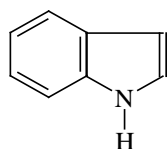
Šestočlani heterociklusi

Jedinjenja u kojima se nalaze

		NAD Nikotin Kinin Morfin Kokain
piridin (azin)	piperidin (perhidroazin)	
		Monosaharidi Biljni pigmenti
piran (1,4-H-oksini)	tetrahidropiran (oksan)	
		Vitamin B Barbiturati Nukleinske kiseline
pirimidin (1,3-diazin)		

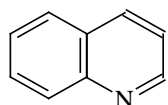
Heterociklusi sa kondenzovanim prstenovima

Jedinjenja u kojima se nalazi



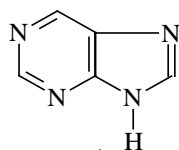
indol

Triptofan
Stryhinin
Rezerpin
Auksin



hinolin

Kurare



purin

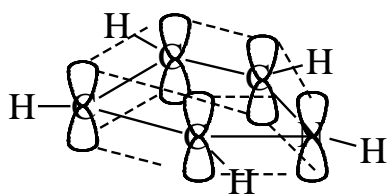
Nukleinske kiseline
Mokraćna kiselina
Kofein
Teobromin

18.3. HEMIJSKE OSOBINE HETEROCIKLIČNIH JEDINJENJA

U pogledu hemijskih osobina heterociklična jedinjenja se mogu podeliti u dve grupe: aromatična heterociklična jedinjenja i nearomatična heterociklična jedinjenja. Od heterocikličnih jedinjenja koja će se razmatrati u ovom poglavlju u aromatična spadaju: pirol, tiofen, furan, tiazol, imidazol, piridin, pirimidin, indol, hinolin i purin dok u nearomatična heterociklična jedinjenja spadaju: piran, tetrahidrofuran, pirolidin, piperidin i tetrahidropiran.

Aromatični karakter heterocikličnih jedinjenja biće prikazan na primeru petočlanih heterociklusa sa jednim heteroatomom i to azotom. Petočlani heterociklusi su dieni i svaki ugljenikov atom u njihovoj strukturi je sp^2 hibridizovan i praktično predstavlja butadien čija su dva krajnja atoma spojena preko heteroatoma. Delokalizovani elektroni dvostrukih veza i slobodan elektronski par heteroatoma omogućavaju da se ispuni jedan od uslova aromatičnosti ($4n+2 \pi$ elektrona). Delokalizovani elektroni formiraju zajednički elektronski oblak iznad i ispod ravni prstena pri čemu svi atomi čine planarnu strukturu, slično kao kod benzena. Molekulsko orbitalni prikaz pirola je dat na slici 18.1.

Aromatični karakter ovih heterociklusa zavisi od elektronegativnosti heteroatoma, što je manja elektronegativnost to je izraženiji aromatični karakter jer se u tom slučaju elektroni heteroatoma više uključuju u oblak 6π elektrona. Tako najizraženiji aromatični karakter pokazuje tiofen a najmanje izražen pirol. Ova jedinjenja daju reakcije elektrofilne supstitucije slično kao i benzen samo se reakcije vrše pod blažim uslovima. Pirol pokazuje slabo kisele osobine, to jest vodonikov atom na azotu se može zameniti metalom.



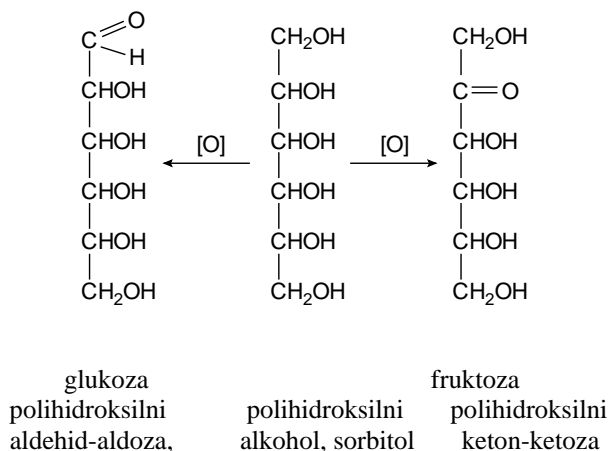
Slika 18.1. Molekulsko orbitalni prikaz pirola

Nearomatični heterociklusi pokazuju osobine odgovarajućih derivata ugljovodnika tako tetrahydrofuran i tetrahydropiran pokazuju osobine etara dok pirolidin i piperidin osobine sekundarnih amina.

19. UGLJENI HIDRATI

Ugljeni hidrati su velika grupa organskih molekula, specifične strukture, koja je široko rasprostranjena u biljnom i životinjskom svetu. Zajedno sa proteinima i lipidima predstavljaju osnovne komponente bioloških sistema. Oni su izvor energije za rad ćelija, a zelene biljke ih sintetiziraju u procesu fotosinteze. U obliku glikogena se nalaze u životinjskim tkivima.

Ugljeni hidrati su polihidroksilni aldehidi ili polihidroksilni ketoni, koji moraju da sadrže bar jedan asimetričan ugljenikov atom. Smatralo se da kod ugljenih hidrata opšte formule $C_n(H_2O)_n$ svakom atomu ugljenika pripada i jedan molekul vode te su zbog toga šećeri dobili naziv ugljeni hidrati. Danas je poznato da neka jedinjenja imaju osobine ugljenih hidrata ali da se njihova formula ne može prikazati sa $C_n(H_2O)_n$. Primer ovakvog jedinjenja je heksoza, ramnoza, čija je formula $C_6H_{12}O_5$. Iz navedenog primera se vidi da naziv ugljeni hidrati ne odgovaraju uvek molekulskom sastavu svih jedinjenja iz ove grupe ali je naziv ugljeni hidrati zadržan do danas jer odgovara velikoj većini šećera. Smatra se da su ugljeni hidrati prvi oksidacioni proizvodi polihidroksilnih alkohola. Oksidacijom jedne OH grupe polihidroksilnih alkohola nastaju šećeri. U zavisnosti od položaja OH grupe koja se oksiduje nastaju polihidroksilni aldehidi-šećeri koji se nazivaju aldoze ili polihidroksilni ketoni-šećeri koji se nazivaju ketoze.



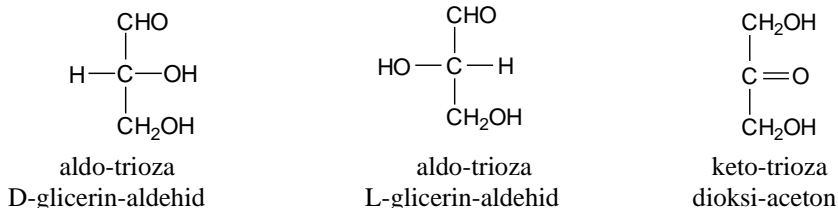
19.1. KLASIFIKACIJA I NOMENKLATURA UGLJENIH HIDRATA

Ugljeni hidrati se dele na monosaharide, oligosaharide i polisaharide. Saccharum na latinskom znači šećer pa se zbog toga šećeri nazivaju saharidima. Monosaharidi sadrže tri do sedam ugljenikovih atoma (na primer glukoza, fruktoza) i nazivaju se prosti šećeri. Oligosaharidi nastaju kondenzacijom najviše deset molekula monosaharida, a polisaharidi (skrob, celuloza), nastaju iz velikog broja monosaharida čiji broj može biti i nekoliko hiljada.

Prema broju ugljenikovih atoma monosaharidi se dele na trioze $C_3H_6O_3$, koje sadrže tri ugljenikova atoma, tetraze $C_4H_8O_4$, sa četiri ugljenikova atoma, pentoze

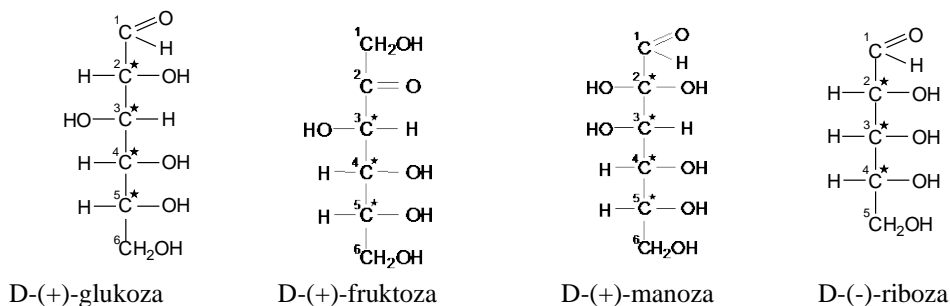
$C_5H_{10}O_5$, sa pet ugljenikovih atoma heksoze $C_6H_{12}O_6$ sa šest i heptoze $C_7H_{14}O_7$, sa sedam ugljenikovih atoma. Šećeri dobijaju nastavak oza. U prirodi su najzastupljenije heksoze i pentoze. Ukoliko se u molekulu monosaharida nalazi aldehidna grupa takav šećer se naziva aldoza a ukoliko se nalazi keto grupa šećer se naziva ketoza. Veoma često se ispred naziva monosaharida dodaju prefiksi "aldo" ili "keto", koji označavaju prisustvo aldehidne ili keto grupe.

Najprostiji šećeri sa tri ugljenikova atoma (trioze) su glicerolaldehid i dioksi-aceton. Glicerol-aldehid ima jedn hiralan ugljenikov atom i javlja se u dva izomerna oblika.



Monosaharidi koji na hiralnom ugljenikovom atomu koji je susedan primarnoj alkoholnoj grupi imaju -OH grupu na istoj strani niza kao i D-glicerol-aldehid pripadaju D-seriji monosaharida. Monosaharidi kod kojih se -OH grupa na hiralnom ugljenikovom atomu koji je susedan primarnoj alkoholnoj grupi nalazi sa leve strane niza kao kod L-glicerol-aldehida pripadaju L-seriji. Konfiguracije molekula označene slovima D i L ne uslovljavaju smer obrtanja ravni polarizovane svetlosti u pravcu kretanja kazaljke na časovniku (+) ili u pravcu koji je suprotan pravcu kretanja kazaljke na časovniku (-).

Ukupan broj mogućih stereoizomera kod šećera zavisi od broja hiralnih ugljenikovih atoma i iznosi 2^n gde "n" predstavlja broj hiralnih ugljenikovih atoma. Tako npr. glukoza i manozna spadaju u grupu aldohexozna i imaju po četiri hiralna C atoma i $2^4=16$ izomera od kojih se pola nalazi u D a pola u L seriji. Fruktioza spada u grupu ketohexozna ima tri asimetrična C atoma i $2^3=8$ izomera. Kod aldopentozna broj mogućih izomera je $2^3=8$, zbog prisustva tri asimetrična ugljenikova atoma. D-(+) glukoza, D-(-) fruktoza i D-(+) manozna su epimerni šećeri, zato što se razlikuju po konfiguraciji na samo jednom asimetričnom C atomu (C_2). Atomi ugljenika su obeleženi brojevima 1-6 kod heksoza ili 1-5 kod pentozna.

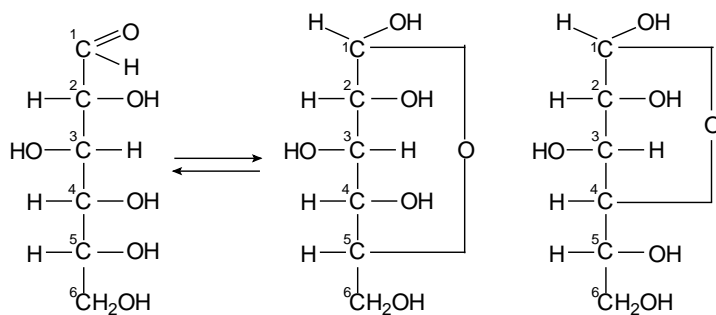


19.2. CIKLIČNA STRUKTURA ŠEĆERA I MUTAROTACIJA

Reakcija stvaranja acetala i poluacetala je opisana kod aldehida i ketona. Kod šećera koji sadrže u strukturi i aldehidnu tj. keto i alkoholne grupe moguće je stvaranje cikličnih poluacetala koji nastaju u reakciji aldehida i alkoholne grupe aldoza ili između keto i alkoholne grupe ketoza sa istog molekula šećera.

Zbog toga se šećeri u prirodi javljaju u cikličnom prstenastom obliku. Prsteni se obrazuju u reakciji karbonilne grupe koja se kod aldoza nalazi na C₁, a kod ketoza na C₂ sa hidroksilnom grupom na C₄, C₅ ili C₆. Na ovaj način nastaje poluacetalna veza i ciklični poluacetali.

Kod glukoze, aldo-heksoze, može doći do stvaranja poluacetalne veze između C₁ i C₅ kada nastaje piranozni oblik šećera ili D-glukopiranoza. Poluacetalna veza može nastati i u reakciji između C₁ i C₄ kada nastaje D-glukofuranoza.



α -D-glukoza
oksikarbonilni oblik
 α -D-glukoze

α -D-glukopiranoza
Ciklopoluacetalni oblici
 α -D-glukoze

α -D-glukofuranoza
Ciklopoluacetalni oblici
 α -D-glukoze

Piranozni i furanozni oblik odgovaraju strukturama molekula pirana i furana, (ciklični poluacetalni oblici).

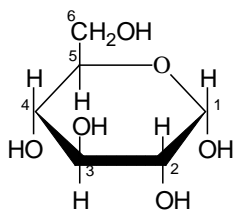


furan

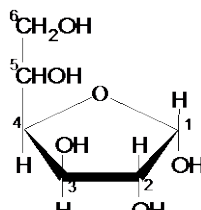


piran

Navedene formule nazivaju se projekcione ili Tollens-ove formule. Danas se češće koriste formule po Hawarth-u koje prikazuju prostorni raspored atoma i atomskih grupa u molekulu šećera. To su 5-člani ili 6-člani prstenovi slični furanu odnosno piranu te se zbog toga nazivaju furanozni ili piranozni oblici.



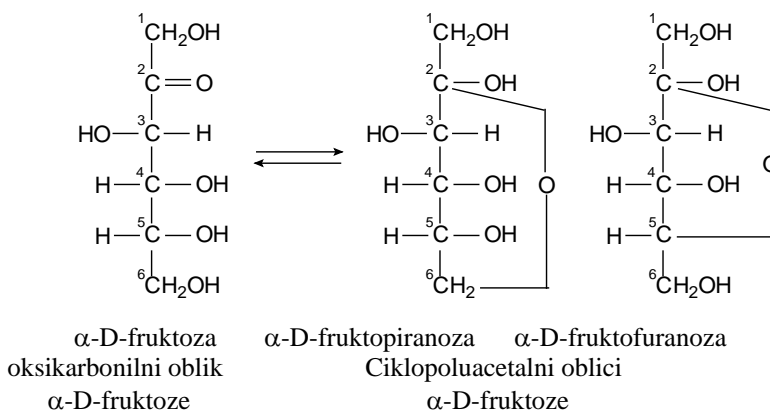
α -D-glukopiranoza



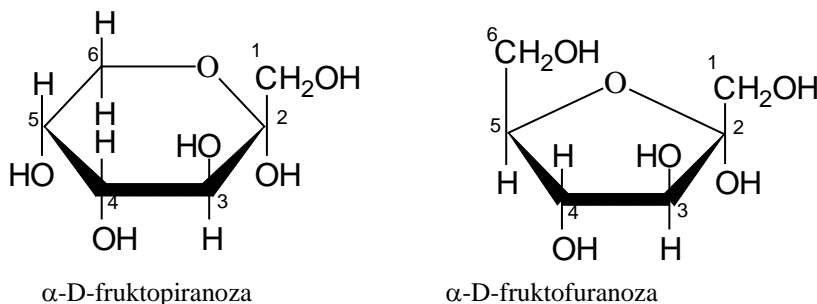
α -D-glukofuranoza

Po dogovoru pri pisanju Hawarth-ovih perspektivnih formula u prstenu se ne upisuju C-atomi, već samo H-atomi, OH-grupe i primarna alkoholna grupa - CH₂OH. Položaj ugljenikovih atoma se označava brojevima pri čemu broj jedan nosi atom ugljenika koji je odmah desno do kiseonika dok se dalje označavanje vrši u smislu kretanja kazaljke na časovniku. Atom ili atomske grupe koje se u Tollens-ovoj formuli nalaze sa desne strane u odnosu na ugljenikov niz pišu se ispod ravni prstena a one koji se nalaze sa leve strane iznad ravni prstena.

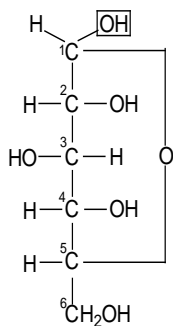
Kod fruktoze, keto-heksoze, poluacetalna veza nastaje u reakciji između C₂ i C₆ kada nastaje piranozni poluacetalni oblik ili između C₂ i C₅ kada nastaje furanozni poluacetalni oblik.



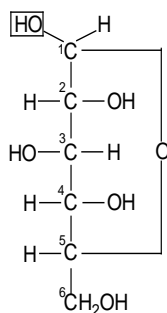
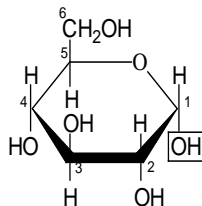
Ciklični poluacetalni oblici fruktoze se takođe mogu predstaviti pomoću perspektivnih Hawort-ovih formula.



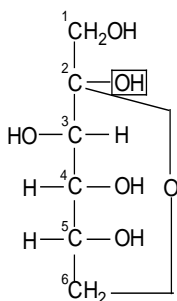
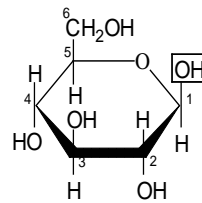
Zatvaranjem poluacetalnih prstenova dobija se novi asimetrični C atom, na C₁ kod aldoza odnosno na C₂ kod ketoza. Na ovaj način nastaje i poluacetalna hidroksilna grupa koja može zauzeti različite položaje u odnosu na ravan prstena. Ovi položaji se označavaju slovima α i β . Šećeri koji se razlikuju po položaju poluacetalne OH grupe na C atomu za koga je vezana poluacetalna OH grupa (C₁ kod aldoza, C₂ kod ketoza) nazivaju se anomerni šećeri. Anomer kod koga je poluacetalna OH grupa sa desne strane ugljeničnog niza (sa strane kiseoničnog mosta) ili ispod ravni prstena obeležava se sa α , dok anomer kod koga je poluacetalna grupa sa leve strane ugljeničnog niza ili iznad ravni prstena obeležava se sa β .



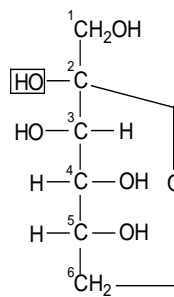
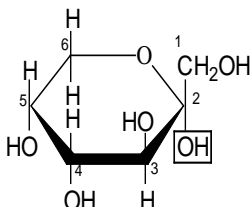
α -D-glukopiranoza



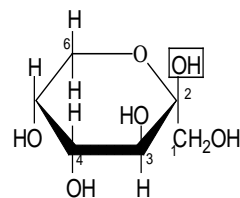
β -D-glukopiranoza



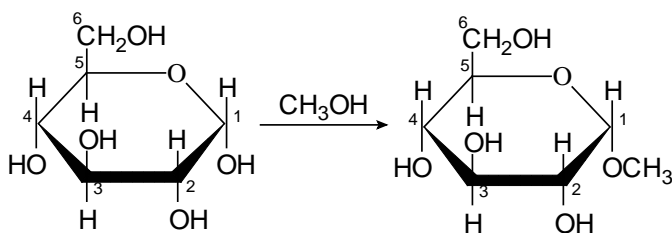
α -D-fruktopiranoza



β -D-fruktopiranoza



Poluacetalna OH grupa se razlikuje od ostalih alkoholnih grupa u molekulu šećera. Ona je reaktivnija, može se oksidovati, alkilovati, acilovati ili zameniti atomom halogena. Proizvodi nastali u ovim reakcijama nazivaju se glikozidi (ako je u pitanju šećer glukoza veza se naziva glikozidnom).

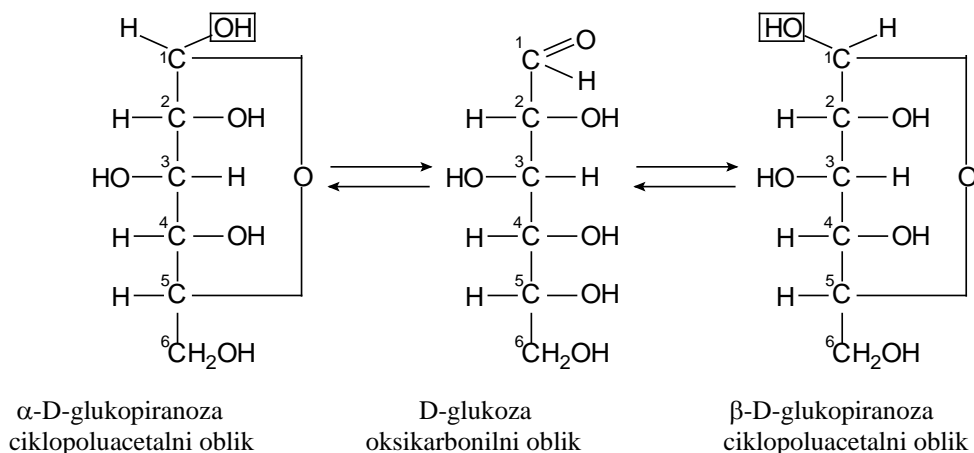


α -D-glukoza

metil-glukozid α -D-glukoze

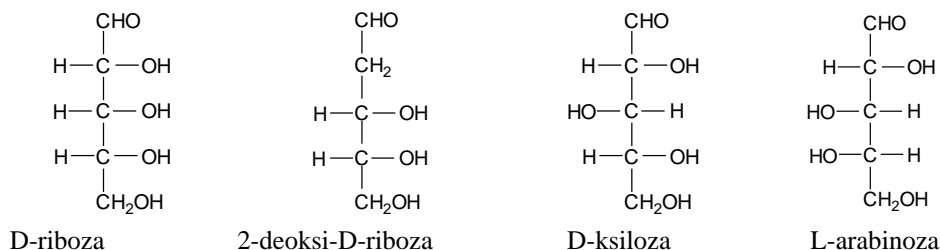
Zbog prisustva asimetričnih ugljenikovih atoma, šećeri su optički aktivni, obrću ravan polarizovane svetlosti za određeni ugao, tj. pokazuju specifičnu rotaciju koja je karakteristika svakog šećera ponaosob. Međutim, primećeno je da rastvor šećera ne pokazuje odmah stalnu vrednost specifične rotacije, već ona varira izvesno vreme. Tako se kristalizacijom glukoze iz metanola dobija glukoza u kristalnom

obliku koja se može rastvoriti u vodi. Ovaj vodeni rastvor glukoze ima vrednost specifične rotacije od $+110^\circ$. Ova vrednost se stajanjem polako smanjuje sve dok ne postigne konstantnu vrednost od $+52,5^\circ$. Ako se glukoza prekrystalise iz čiste vode dobijamo rastvor čija specifična rotacija iznosi $+19^\circ$. Stajanjem ova vrednost polako raste sve dok se ne postigne konstantna vrednost od $+52,5^\circ$. Ova spontana promena rotacije rastvora optički aktivnih supstanci naziva se mutarotacija. Nastaje usled promene konfiguracije na anomernom asimetričnom ugljenikovom atomu (C_1 atom kod aldoza i C_2 atom kod heksoza), i uspostavljanja ravnoteže između α i β anomera. Ciklični poluacetalni α i β oblici monosaharida preovlađuju u vodenom rastvoru šećera (oko 99%) dok su aciklični oblici pristupni samo u tragovima (oko 1%).



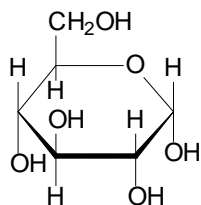
19.3. MONOSAHARIDI

Pentoze i heksoze su najrasprostranjeniji monosaharidi u prirodi. Pentoze imaju opštu formulu $C_5(H_2O)_5$ i dele se na aldo- i keto-pentoze. Najvažnije pentoze su D-riboza i njen derivat, 2-deoksi-D-riboza koje ulaze u sastav ribonukleinskih (RNK) i dezoksiribonukleinskih kiselina (DNK). Svi se nalaze u cikličnom obliku kao α - i β -anomeri. L-arabinoza i D-ksiloza se nalaze u obliku polisaharida pentozana.

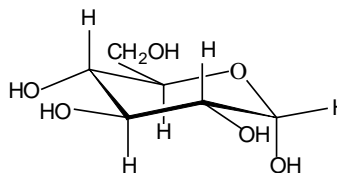


Heksoze imaju opštu formulu $C_6(H_2O)_6$ i kao što smo već videli mogu biti aldo- i keto-heksoze. Najrasprostranjenija je D-glukoza ili groždani šećer. Nalazi se u sastavu velikog broja polisaharida i normalni je sastojak ljudske krvi. U prirodi se

nalazi u cikličnom piranoznom obliku čija je konfiguracija slična konfiguraciji "stolice" kod cikloheksana.

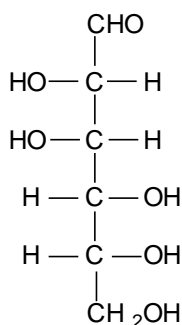


α -D-glukopiranoza

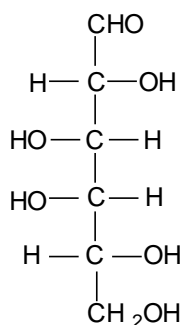


α -D-glukoza-oblik "stolice"

U prirodi su veoma zastupljene manaza, koja ulazi u sastav polisaharida manana i galaktoza koja ulazi u sastav polisaharida galaktana.

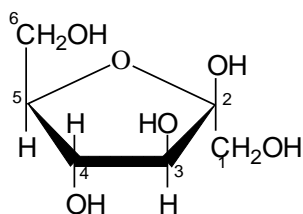


D-manoza



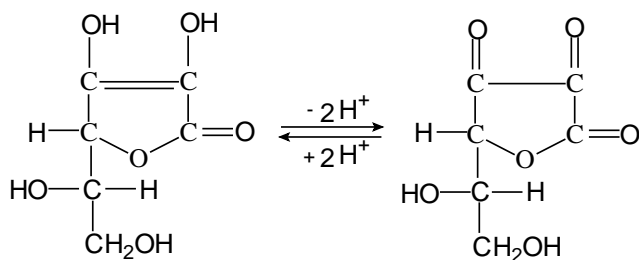
D-galaktoza

D-fruktoza ili voćni šećer, skreće ravan polarizovane svetlosti na levo zbog čega spada u grupu levuloza. Nalazi se u voću i sastavni je deo disaharida saharoze i trisaharida rafinoze. U prirodi se javlja u obliku β -D-fruktofuranoze i slađa je od saharoze.



β -D-fruktofuranaza

Vitamin C je po strukturi sličan monosaharidima. Igra veoma važnu ulogu u regulaciji bioloških oksido-redukcionih procesa zahvaljujući procesu primanja ili otpuštanja H^+ jona i pretvaranju L-askorbinske u dezoksiaskorbinsku kiselinu.



L-askorbinska kiselina
redukovani oblik

dezoksiaskorbinska kiselina
oksidovani oblik

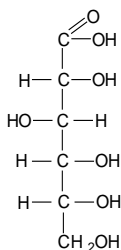
Vitamin C štiti organizam od infekcije i prehlada te se smatra da utiče na poboljšanje imunih sposobnosti organizama. Vodeni rastvor vitamina C reaguje kiselo zbog prisustva dve OH grupe koje se nalaze vezane na etenskoj vezi (endiolne grupe).

19.3.1. Fizičke i hemijske osobine monosaharida

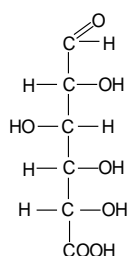
Fizičke osobine. Monosaharidi su u vodi lako rastvorljive čvrste bele kristalne supstance. Retko se javljaju u obliku sirupa. Zbog prisustva velikog broja OH grupa grade vodonične međumolekulske veze i imaju visoke tačke topljenja.

Hemijske osobine monosaharida su posledica prisustva različitih funkcionalnih grupa koje su zastupljene u strukturi ovih šećera. To su aldehidne, keto i hidroksilne grupe. Ciklična struktura usporava hemijske reakcije šećera.

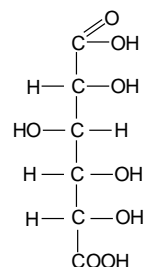
1. Oksidacija. Oksidacijom aldehidne grupe aldoza nastaju jednobazne kiseline čiji se naziv gradi dodavanjem nastavka - "onska" (glukoza-glukonska kiselina). Oksidacijom primarne alkoholne grupe nastaju takođe jednobazne kiseline čiji naziv se gradi dodavanjem nastavka - "uronska" (glukuronska kiselina), dok se istovremenom oksidacijom i aldehidne i primarne alkoholne grupe grade dvobazne kiseline koje dobijaju naziv dodatkom reči "šećerna" ili aldarna (D-gluko šećerna kiselina).



D-glukonska
kiselina



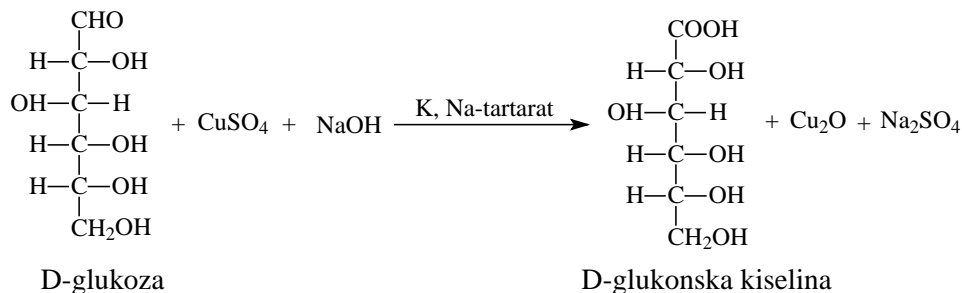
D-glukuronska
kiselina



D-gluko-šećerna
kiselina (aldarna)

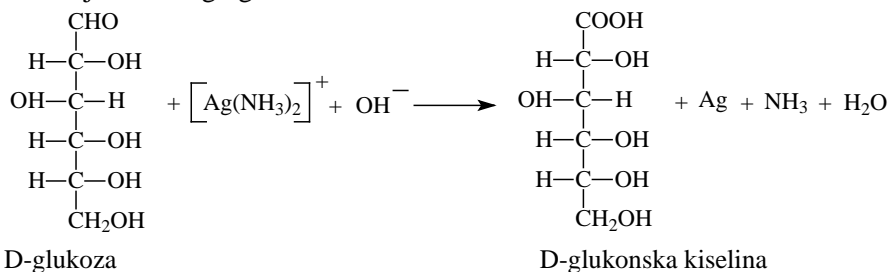
Monosaharidi se oksiduju zagrevanjem prisustvu jonova Cu^{2+} i Ag^+ (Felingova i reakcija srebrnog u ogledala) i prelaze u odgovarajuće - "onske" kiseline.

Felingova reakcija



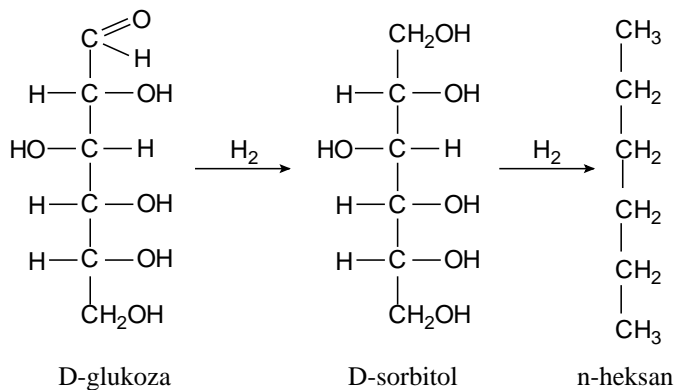
Ova reakcija služi za kvalitativno i kvantitativno dokazivanje monosaharida u biološkom materijalu zbog izdvajanja crvenkastog bakar(I)-oksida

Reakcija srebrnog ogledala

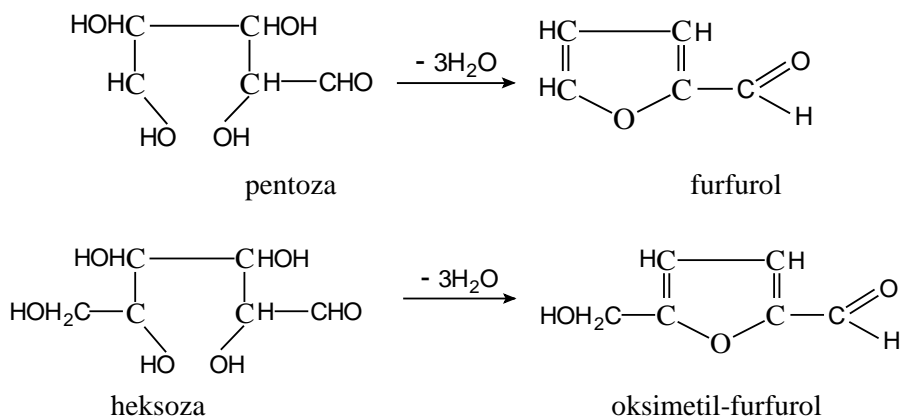


Reakcija stvaranja srebrnog ogledala služi za kvalitativno dokazivanje monosaharida.

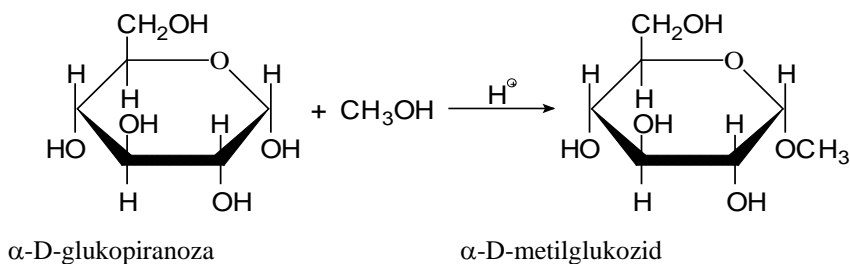
2. Redukcija. Redukcijom monosaharida nastaju polihidroksilni alkoholi. Najzastupljeniji su oni sa 5 C atoma, pentiti i sa 6 C atoma, heksiti. Redukcijom glukoze dobija se sorbitol, a potpunom redukcijom, ugljovodonik – heksan.



3. Reakcija sa mineralnim kiselinama. Zagrevanjem sa jakim mineralnim kiselinama kao npr. cc H_2SO_4 ili HCl dolazi do izdvajanja tri molekula vode i građenja cikličnih proizvoda. Pentoze daju furfural a heksoze oksimetilfurfural.

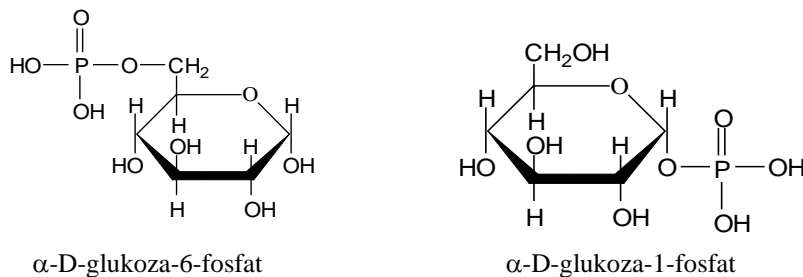


4. Građenje glikozida: Ciklični oblici monosaharida koji imaju poliacetalnu strukturu reaguju sa alkoholima i daju ciklične acetale glikozide, koji su rasprostranjeni u cvetovima i listovima biljaka.

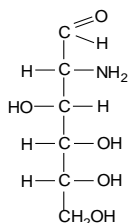


Glikozidna veza učestvuje u stvaranju lanaca oligo i polisaharida.

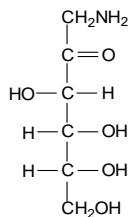
5. Esterifikacija. Alkoholne grupe monosaharida grade estere. Za metabolizam su značajni fosfatni estri glukoze. Javljaju se u procesu glikolize.



Zamenom sekundarne alkoholne grupe na drugom ugljenikovom atomu aldoza odnosno primarne alkoholne grupe na prvom ugljenikovom atomu ketoza amino grupom nastaju aminošećeri. Glukozamin je strukturni element polisaharida hitina i ima bazni karakter.



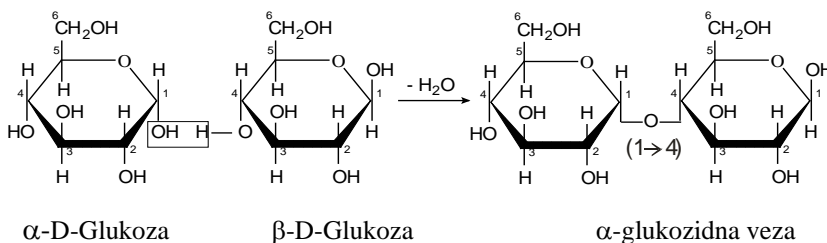
2-D-glukozamin



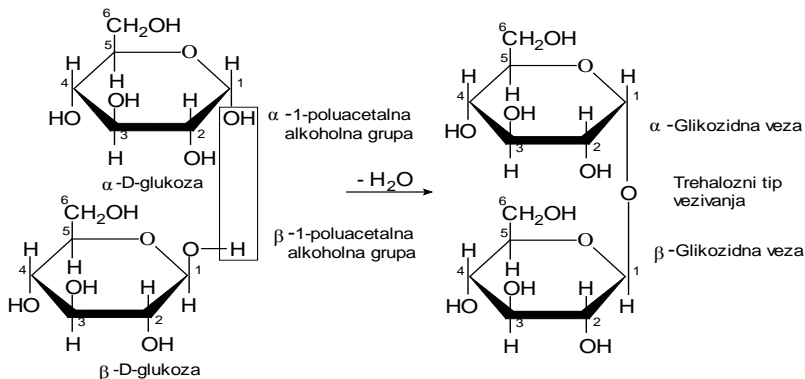
1-D-fruktozamin

19.4. OLIGOSAHARIDI

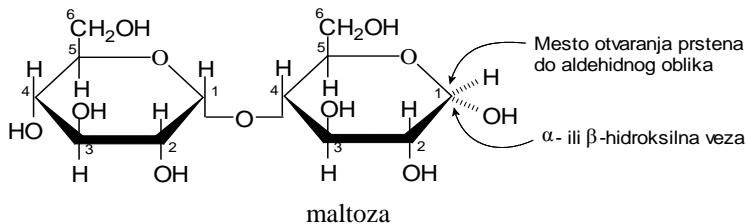
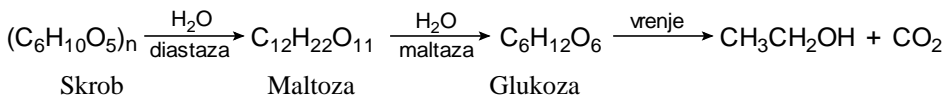
Oligosaharidi su ugljeni hidrati koji hidrolizom mogu da daju do deset monosaharidnih jedinica. Prema broju monosaharidnih jedinica razlikuju se disaharidi, trisaharidi, tetrasaharidi, itd. Monosaharidi se međusobno vezuju na taj način što poluacetalna grupa jednog od njih reaguje sa bilo kojom -OH grupom drugog molekula obrazujući glikozidnu vezu. Najčešće se poluacetalna grupa vezuje sa -OH grupama koje se nalaze na prvom ili četvrtom, ređe na šestom, ugljenikovom atomu drugog molekula monosaharida. Ako poluacetalna grupa jednog monosaharida reaguje sa poluacetalnom grupom drugog monosaharida nastaje tzv. trehalozna veza.



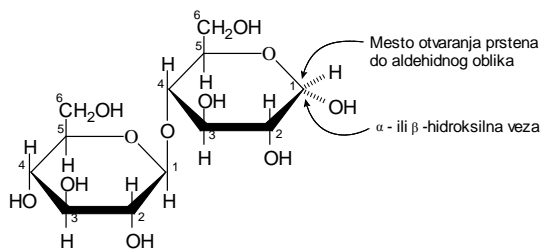
U ovom slučaju obe poluacetalne grupe su blokirane pa takav disaharid ne pokazuje reakcije koje su za ovu grupu karakteristične (ne pokazuje mutarotaciju, nema redukcione osobine, ne gradi ozazone).



Disaharidi. Maltoza je disaharid sastavljen od dva molekula D-glukoze. Veza je maltozna tj. α -poluacetalna grupa jednog molekula glukoze gradi sa hidroksilnom grupom na C-4 atomu drugog molekula glikozidnu vezu α (1 \rightarrow 4). Jedna poluacetalna grupa ostaje slobodna, pa maltoza ima redukcijske osobine, pokazuje mutarotaciju i gradi ozazone. Rastvorljiva je u vodi i manje slatka od saharoze, i nastaje razlaganjem skroba.

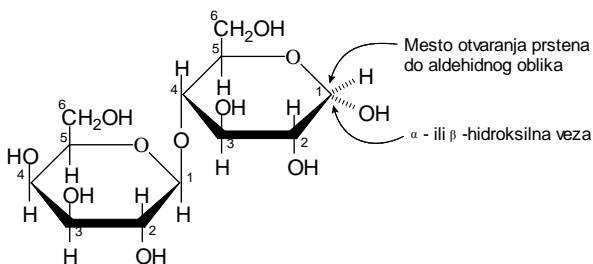


Celobioza je disaharid koji nastaje razlaganjem celuloze. Ne nalazi se slobodan. To je takođe bela kristalna supstanca rastvorna u vodi izgrađena slično maltozi od dva molekula D-glukoze. Razlika je samo u načinu vezivanja koje je u ovom slučaju β (1 \rightarrow 4), što celobiozu čini nesvarljivom za više organizme.



celobioza

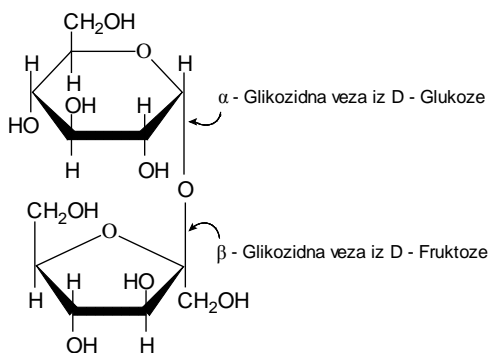
Celobioza, nema sladak ukus.



laktoza

Laktoza ili mlečni šećer se nalazi u mleku sisara, a dobija se kao sporedni proizvod kod proizvodnje sira. U ovom disaharidu maltozno su vezani D-galaktoza i D-glukoza.

Saharoza ili tršćani šećer je disaharid koji se upotrebljava u domaćinstvu. To je kristalna supstanca, slatkog ukusa i lako rastvorna u vodi. Dobija se iz šećerne repe i šećerne trske. Ovaj disaharid je sastavljen od α -D-glukoze i β -D-fruktoze međusobno vezanih trehaloznom vezom α, β (1 \rightarrow 2). Ovaj disaharid ne redukuje Feling-ov rastvor, i ne pokazuje mutarotaciju.



saharoza

Zbog trehaloznog načina vezivanja ovaj disaharid ne pokazuje reakcije karakteristične za slobodnu poluacetalnu grupu. Saharoza ima $[\alpha]_D^{20} = +66^\circ$, a kad se izvrši hidroliza nastala smeša dva monosaharida pokazuje $[\alpha]_D^{20} = -20^\circ$. Ovo je srednja vrednost specifičnih rotacija monosaharida nastalih hidrolizom saharoze D-glukoza ima $[\alpha]_D^{20} = +52^\circ$, a D-fruktoza ima $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$. Ova pojava se naziva inverzija šećera, a proizvod hidrolize invertni šećer. Invertni šećeri pokazuju redukcionu osobine.

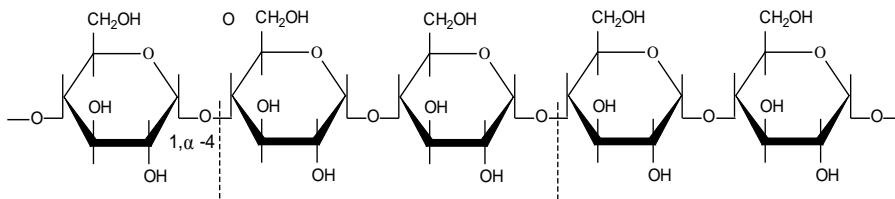
19.5. POLISAHARIDI

Polisaharidi ili glikani su ugljeni hidrati koji se od oligosaharida razlikuju dužim lancima sastavljenim od preko deset monosaharidnih jedinica. Međusobno se razlikuju po dužini i razgranatosti lanca, prema vrsti monosaharida koji ulaze u njihov sastav, kao i mesta na kome su ovi monosaharidi vezani. Sa porastom dužine lanca menjaju se i osobine polisaharida, tako što im opada rastvorljivost i nestaje sladak ukus.

Postoje zoopolisaharaidi koji su animalnog i fitopolisaharidi koji su biljnog porekla. Ako su polisaharidi sastavljeni od istih monosaharidnih jedinica nazivaju se homoglikanima, a ako su sastavljeni od različitih monosaharidnih heteroglikanima. Polisaharidi mogu biti složeni ako sem ugljenih hidrata sadrže i druge komponente, na primer, proteinske, lipidne, itd.

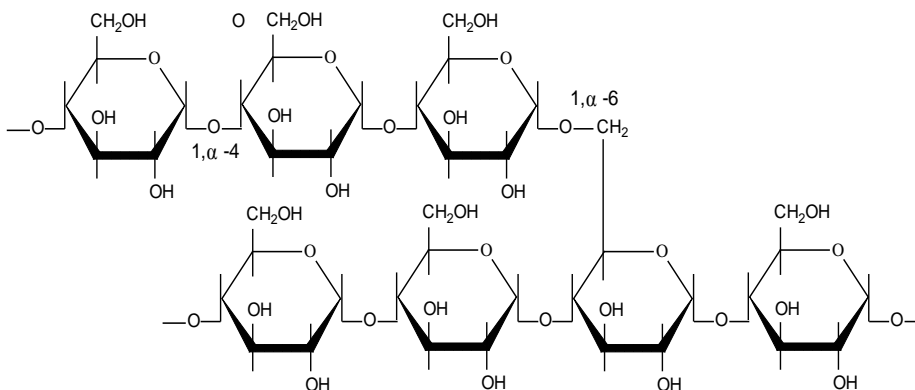
Skrob je polisaharid sastavljen od α -D-glukozidnih jedinica. Nalazi se u biljnom svetu u vidu zrnaca čiji je oblik karakterističan za biljnu vrstu iz koje potiče. Služi kao depo rezervne hrane za biljke i kao izvor hrane za životinje. Skrob je sastavljen od dve vrste polisaharida, amiloze i amilopektina.

Amiloza je rastvorna u vodi. Sa Lugolovim (rastvor J_2 u KJ) rastvorom se boji plavo. Ima je oko 20% u skrobu. Sastavljena je od α -D-glukozidnih jedinica međusobno vezanih α (1 \rightarrow 4) vezom. Lanci su nerazgranati i sastavljeni od 250 do 300 monosaharidnih jedinica. Hidrolizom amiloze dobiva se maltoza, a potpunom hidrolizom D-glukoza.

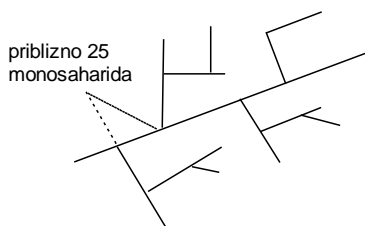


Maltozna jedinica
Deo molekula amiloze

Amilopektina ima u skrobu približno 80%. On je takođe sastavljen od D-glukoze. Ima razgranatu građu. Lanci D-glukoze vezani su kao i kod amiloze, a granaju se posle svakih 25 do 30 jedinica. Na mestima grananja je takođe glukozidna veza α (1 \rightarrow 6). U amilopektinu je vezano 1000 do 5000 molekula monosaharida.



Deo molekula amilopektina

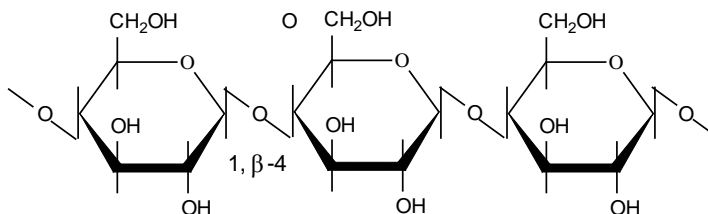


Grada amilopektina

Hidrolizom skroba u kiseloj sredini uz zagrevanje kao krajnji proizvod dobivaju se maltoza i najzad glukoza. Najpre nastaju složeniji molekuli čija se smeša naziva dekstran. Hidrolizom se razlažu glukozidne veze, pa proizvodi hidrolize imaju slobodne poluacetalne grupe i pokazuju odgovarajuće reakcije.

Glikogen je polisaharid koji je dosta raspostranjen u životinjskom svetu, a naročito u jetri i muskulaturi čoveka i životinja. Kao i skrob sastavljen je od D-glukoze. Razlikuje se od skroba po tome što je molekul glikogena veći i sadrži od 25.000 do 95.000 glukozidnih jedinica. Lanac glikogena je razgranat, a grananje se javlja posle svake 12-18 jedinice glukoze. Molekulska masa glikogena je 300.000-100.000.000.

Celuloza je najrasprostranjeniji polisaharid u prirodi. Sastavljena je od D-glukozidnih jedinica međusobno vezanih β (1 \rightarrow 4) glikozidnom vezom u nerazgranatom linearnom nizu.



Deo molekula celuloze

Ovakav način vezivanja čini celulozu nesvarljivom za više organizme. Preživari u predželucu imaju mikroorganizme koji razlažu celulozu, pa je zbog toga i mogu koristiti. Celuloza je gradivna materija u biljkama. Dugi lanci celuloze su vrlo elastični i čvrsti.

Hemiceluloza se takođe nalazi u biljnom materijalu. To je polisaharid koji sem glukoze ima u molekulu manozu i galaktozu.

Agar-agar koji se upotrebljava u mikrobiologiji za spravljanje podloga je polisaharid sastavljen od galaktoznih jedinica. Sa vodom daje pihijastu masu koja iznad 40° postaje tečna i transparentna.

Inulin je polisaharid sastavljen od fruktoze. Dobiva se iz biljaka, a upotrebljava se u mikrobiologiji.

20. AMINOKISELINE I PROTEINI

20.1. AMINOKISELINE

Aminokiseline spadaju u supstituisane kiseline gde je jedan ili više vodonikovih atoma u ugljovodoničnom radikalu zamenjeno sa amino grupom. Prema tome, aminokiseline su dvofunkcionalna jedinjenja koja u svom molekulu sadrže amino i karboksilnu grupu.

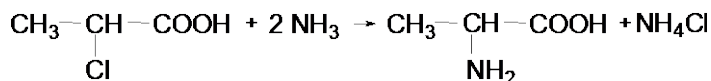
Podela aminokiselina se bazira na više kriterijuma: prema karakteru ugljovodničnog radikala dele se na aciklične, ciklične i heterocilkične, prema broju funkcionalnih grupa dele se na monoamino monokarboksilne, diamino monokarboksilne, monoamino dikarboksilne, postoje i drugi kriterijumi kao što su kiselo-bazne osobine itd.

20.1.1. Sinteza aminokiselina

Za sintezu aminokiselina postoje brojne metode i ovde će biti navedene samo neke.

1. Dejstvo amonijaka na α -halogen karboksilne kiseline:

U reakciji amonolize α -halogen karboksilne kiseline u prisustvu viška amonijaka daju α -aminokiseline

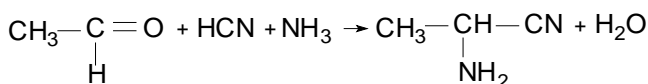


2-hlorpropanska kiselina

alanin

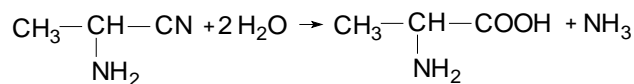
Hidroliza α -aminonitrila

α -aminonitrili nastaju reakcijom aldehida i amonijum-cijanida (amonijak i cijano vodonik) a njihovom hidrolizom aminokiseline.



etanal

2-amino-propionitril

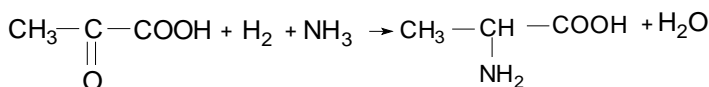


2-amino-propionitril

alanin

2. Katalitička redukcija α -ketokiselina sa amonijakom

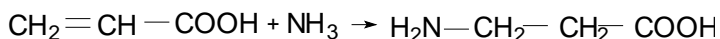
Redukcijom smeše 2-keto-kiseline i amonijaka vodonikom u prisustvu katalizatora (platina ili paladijum) nastaju 2-aminokiseline



2-ketopropanska kiselina

alanin

3. Adicija amonijaka na nezasićene karboksilne kiseline



20.1.2. Fizičke osobine aminokiselina

Aminokiseline su bezbojne kristalne supstance sa tačkom topljenja do 200 °C uz razlaganje. Većina aminokiselina je rastvorljiva u vodi ali ograničeno rastvorljiva u organskim rastvaračima.

20.1.3. Hemijske osobine aminokiselina

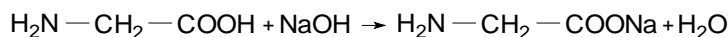
Kao i sva dvofunkcionalna jedinjenja aminokiseline pokazuju karakteristične reakcije na kiseline zbog prisustva karboksilne grupe, zatim na amine zbog prisustva amino grupe a takođe i specifične reakcije koje su karakteristične za prisustvo obe funkcionalne grupe. Pregled karakterističnih reakcija aminokiselina je dat u sledećoj tabeli:

Tabela 20.1 Pregled hemijskih reakcija aminokiselina

reakcije –COOH grupe	dobijanje soli sa bazama, esterifikacija, dobijanje hlorida kiselina, dekarboksilacija
reakcije –NH ₂ grupe	dobijanje soli sa kiselinama, dejstvo azotaste kiseline, oksidativna dezaminacija
reakcije gde učestvuju i –COOH i –NH ₂ grupa	pretvaranje pri zagrevanju (nastajanje diketopiperazina, nezasićenih kiselina i laktama), stvaranje peptida

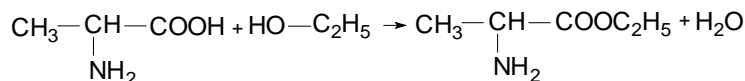
1. Dobijanje soli sa bazama

Kada se rastvor aminokiseline tretira rastvorom neke jake baze dolazi do reakcije neutralizacije pri čemu nastaju soli. Ova reakcija se može iskoristiti za kvantitativno određivanje aminokiselina titracijom sa standardnim rastvorom baze pri čemu se vrši blokiranje amino grupe formaldehidom (formolna titracija).



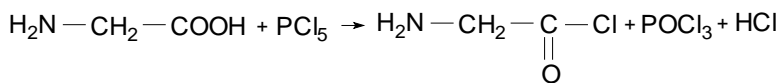
2. Esterifikacija

U reakciji sa alkoholima aminokiseline daju estere. U molekulama estera aminokiselina blokirana je karboksilna grupa dok amino grupa ostaje slobodna, tako da estri aminokiselina predstavljaju značajne reaktante u sintezi polipeptida.



3. Dobijanje derivata kiselina

U reakciji sa fosfo-pentahloridom aminokiseline (pri čemu je amino grupa zaštićena, npr. acetilovanjem) daju hloride kiselina. Kod hlorida kiselina aktivirana je karboksilna grupa tako da ova jedinjenja lako reaguju sa drugim molekulom aminokiseline, ili nekim drugim derivatom, koji ima slobodnu amino grupu dajući di- i polipeptide što je od velikog značaja pri sintezi polipeptida.

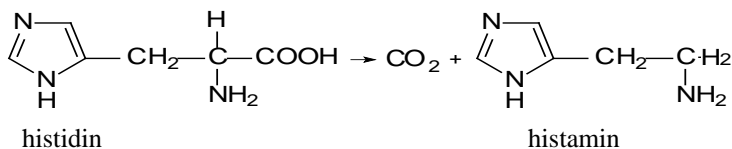


glicin

hlorid aminosirćetne kiseline

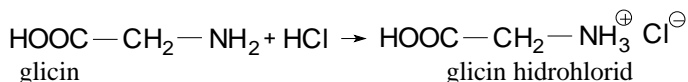
3. Dekarboksilacija

Kod 2-aminokiselina su za isti ugljenikov atom vezane dve grupe sa negativnim induktivnim efektom ($-\text{NH}_2$ i $-\text{COOH}$) što ima za posledicu njihovu laku dekarboksilaciju, koja se odvija pri zagrevanju 2-aminokiselina sa barijum-oksidiom (vezuje CO_2). Kao proizvod reakcije nastaju biogeni amini – tako dekarboksilacijom histidina nastaje biogeni amin – histamin.



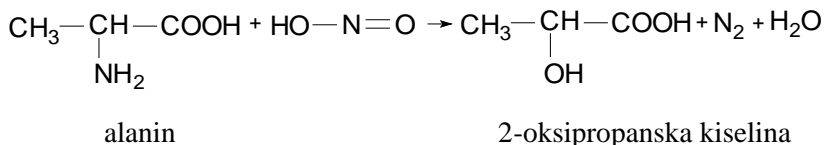
4. Dobijanje soli sa kiselinama

Aminokiseline daju soli sa jakim neorganskim kiselinama. Dobijeni hidrohloridi aminokiselina su obično teško rastvorljivi u vodi.



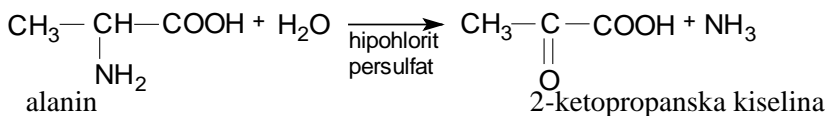
5. Dejstvo azotaste kiseline

Azotasta (nitritna) kiselina sa aminokiselinama reaguje kao sa primarnim aminima pri čemu nastaje odgovarajući alkohol uz oslobađanje elementarnog azota.



6. Oksidativna dezaminacija

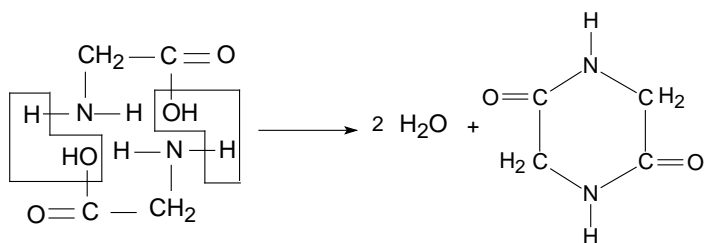
U prisustvu oksidacionih sredstava kao što su hipohloriti odnosno persulfati dolazi do reakcije oksidativne dezaminacije pri čemu se oslobađa amonijak a nastaje keto kiselina.



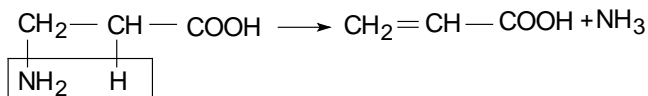
7. Reakcije α , β i γ aminokiselina pri zagrevanju

Usled prisustva dve funkcionalne grupe u molekulu aminokiselina, koje mogu reagovati međusobno, α , β i γ aminokiseline pri zagrevanju daju različite produkte.

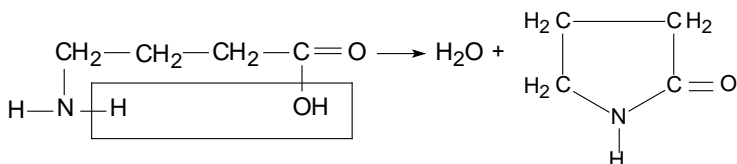
a) α -aminokiseline stvaraju ciklične peptide – diketopiperazine



b) β -aminokiseline podležu reakciji β -eliminacije i daju α,β -nezasićene karboksilne kiseline



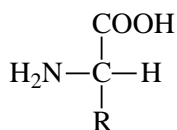
c) γ -aminokiseline, kao i sve one kod kojih je amino grupa još dalje od karboksilne, daju unutrašnje peptide (amide) - LAKTAME



Posebno su interesantne kiselo-bazne osobine aminokiselina i one će zajedno sa reakcijom obrazovanja peptida biti obrađene kod osobina aminokiselina proteina.

20.1.4. Aminokiseline proteina

Sve aminokiseline koje se dobijaju hidrolizom biljnih ili životinjskih proteina pripadaju grupi 2-aminokiselina (α -aminokiseline) i mogu se prikazati sledećom opštom strukturnom formulom:



U ovoj opštoj formuli R može biti ravan ili račvast, supstituisan ili nesupstituisan alifatični ugljovodonični ostatak, aromatični prsten ili heterociklični prsten. Prema tome, s obzirom na karakter ostatka R aminokiselina proteina se dele na aciklične, aromatične i heterociklične, a u sklopu acikličnih postoje još podgrupa usled prisustva još nekih supstituenata.

Od svih pozantih 2-aminokiselina samo njih 20 je nađeno u sastavu većine biljnih i životinjskih proteina i one su prikazane u Tabeli 2. U tabeli je dat trivijalni naziv ovih jedinjenja, po kome su one poznate i koji se i danas široko koristi, zatim

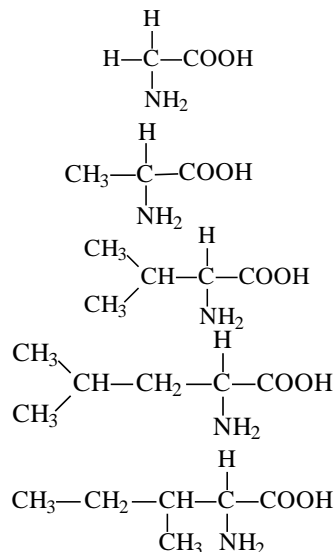
njihovo sistemsko ime, strukturna formula kao i troslovne i jednoslovne oznake 2-aminokiseline koje se koriste pri pisanju sekvenci polipeptida.

Tabela 20.2-aminokiseline proteina

I Aciklične 2-aminokiseline

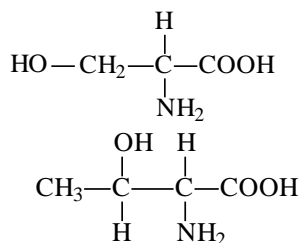
a) monoamino monokarboksilne

1. glicin (glikokol) (Gly, G)
(aminoetanska kiselina)
2. Alanin (Ala, A)
(2-aminopropanska kiselina)
3. Valin (Val, V)
(3-metil-2-aminobutanska kiselina)
4. Leucin (Leu, L)
(4-metil-2-aminopentanska kiselina)
5. Isoleucin (Ile, I)
(3-metil-2-aminopentanska kiselina)



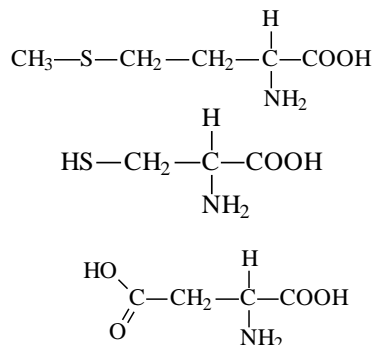
b) monoamino oksikarboksilne kiseline

6. Serin (Ser, S)
(3-hidroksi-2-aminopropanska kiselina)
7. Treonin (Thr, T)
(3-hidroksi-2-aminobutanska kiselina)



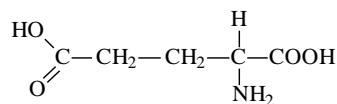
c) aminokarboksilne kiseline koje sadrže sumpor

8. Metionin (Met, M)
(3-metiltio-2-aminobutanska kiselina)
 9. Cistein (Cys, C)
(3-merkpto-2-aminopropanska kiselina)
- d) monoamino dikarboksilne kiseline

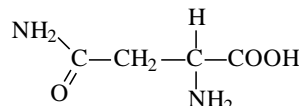


10. Asparaginska kiselina (Asp, D)
(aminobutandikiselina)

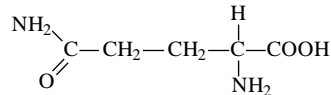
11. Glutaminska kiselina (Glu, E)
(2-aminopentandikiselina)



12. Asparagin (Asn, N)
(3-karbamoil-2-aminopropanska kiselina)

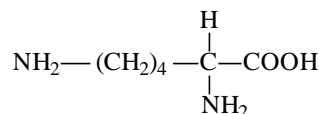


13. Glutamin (Gln, Q)
(4-karbamoil-2-aminobutanska kiselina)



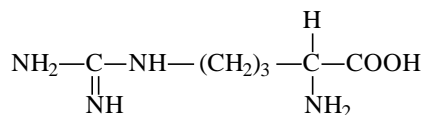
e) diamino monokarboksilne kiseline

14. Lizin (Lys, K)
(2,6-diaminoheksanska kiselina)



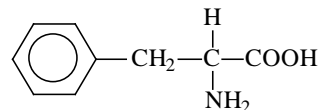
f) Gvanidino aminokarboksilne kiseline

15. Arginin (Arg, R)
(5-gvanidino-2-aminopentanska kiselina)

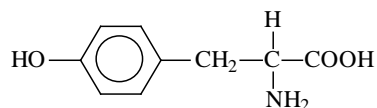


II Aromatične aminokarboksilne kiseline

16. Fenilalanin (Phe, F)
(3-fenil-2-aminopropanska kiselina)

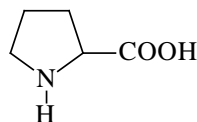


17. Tirozin (Tyr, Y)
(3-(4-hidroksifenil)-2-aminopropanska kiselina)

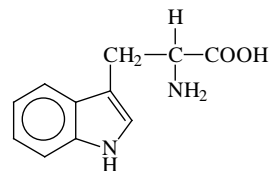


III Heterociklične aminokarboksilne kiseline

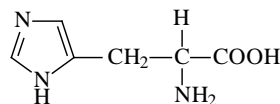
18. Prolin (Pro, P)
(2-pirolidinkarboksilna kiselina)



19. Triptofan (Trp, W)
(3-(3-indolil)-2-aminopropanska kiselina)



20. Histidin (His, H)
(3-(4-imidazolil)-2-aminopropanska kiselina)

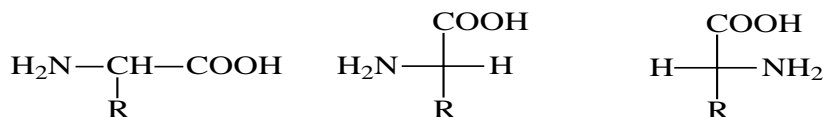


20.1.5. Osobine α -aminokiselina

20.1.5.1. Stereoizomerija

Sve α -aminokiseline izuzev glicina sadrže hiralne ugljenikove atome, prema tome i odgovarajuće stereoizomere. Većina α -aminokiselina ima jedan hiralni ugljenikov atom i shodno tome postoji u obliku dva optički aktivna enantiomera i jednog racemata. Isoleucin, treonin, cistin i hidrokisiprolin imaju dva centra hiralnosti i prema tome postoje u obliku dva para enantiomerta i dve racemske smeše.

Konfiguracija α -aminokiselina određena prema konfiguracionom etalonu, glicerinaldehidu, može biti D i L. Sve prirodne α -aminokiseline pripadaju L nizu.

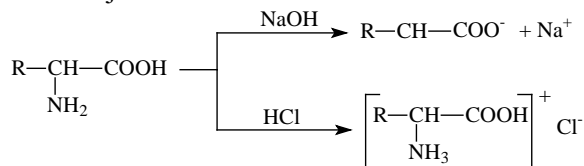


α -aminokiselina L- α -aminokiselina D- α -aminokiselina

Slika 20.1 Konfiguracija 2-aminokiselina

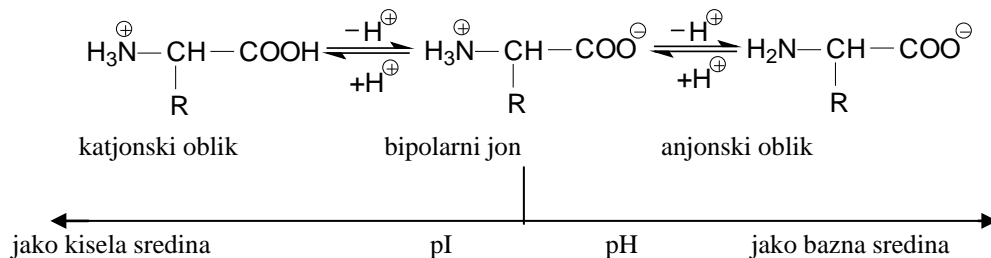
20.1.5.2. Kiselo-bazne osobine

U sastav molekula α -aminokiselina ulaze funkcionalne grupe kiselog karaktera (-COOH) i baznog karaktera (-NH₂) što čini ova jedinjenja amfoternim elektrolitima. U skladu sa time kao što je već rečeno α -aminokiseline mogu da reaguju i sa kiselinama i bazama dajući soli.



Slika 20.2 Amfoterni karakter 2-aminokiselina

U vodenom rastvoru aminokiseline postoje u obliku ravnotežne smeše koja se sastoji od bipolarnog (cviter) jona, kationskog i anjonskog oblika molekule. Udeo pojedinih oblika i položaj ravnoteže zavise od pH sredine.



Slika 20.3. Ravnoteže u vodenom rastvoru 2-aminokiselina u zavisnosti od pH

U jako kiseljoj sredini 2-aminokiseline su potpuno protonovane i postoje u katjonskom obliku. Pri porastu pH sredine dolazi do otpuštanja jednog protona iz karboksilne grupe i 2-aminokiselina prelazi u oblik bipolarnog jona. Daljim porastom pH otpušta se i proton koji je vezan za amino grupu i prelazak u anjonski oblik. Vrednost pH pri kome je maksimalna koncentracija bipolarnog jona a koncentracije katjenskog i anjonskog oblika minimalne i međusobno jednake naziva se izoelektrična tačka (pI) aminokiseline. Na izoelektričnoj tački ukupno naelektrisanje molekula aminokiselina je nula, molekula je neutralna i ne kreće se u električnom polju. Postojanje aminokiselina u ovakvom obliku uslovljava i njihove već pomenute fizičke osobine kao što su visoka tačka topljenja i rastvorljivost u vodi što je od velikog značaja za njihovu biološku funkciju.

U pogledu vrednosti izoelektrične tačke postoje tri grupe aminokiselina: neutralne, kisele i bazne. Vrednost izoelektrične tačke aminokiselina zavisi od strukture radikala to jest od prisustva u njemu disocijabilnih grupa koje bi predstavljale dopunske kisele ili bazne grupe.

Kod neutralnih aminokiselina nema dopunskih disocijabilnih grupa, međutim njihova izoelektrična tačka nije 7 nego leži u dijapazonu od 5,5 do 6,3 što svedoči da karboksilna grupa ima veću sposobnost disocijacije u vodenom rastvoru u odnosu na amino grupu. U ovu grupu spadaju sledeće amino kiseline: alanin, valin, leucin, izoleucin, glicin, serin, treonin, asparagin, glutamin, cistein, metionin, fenilalanin, tirozin, triptofan, prolin.

Kisele aminokiseline sadrže u radikalu dopunsku karboksilnu grupu tako da im je maksimalna koncentracija bipolarnog jona u kiseljoj sredini (pI oko 3). U ovu grupu spadaju asparagin i kiselina, glutaminska kiselina.

Izoelektrična tačka baznih aminokiselina je na pH vrednostima preko 7 (oko 10-11). Ove aminokiseline u radikalu sadrže dopunsku baznu grupu. U ovu grupu spadaju: lizin, arginin, histidin.

U organizmu pri fiziološkim vrednostima pH (7,2 – 7,6) kisele aminokiseline se nalaze u anjonskom obliku, bazne aminokiseline u katjonskom obliku dok su neutralne većinom u obliku bipolarnog jona (smeša bipolarnog jona i anjonskog oblika gde preovlađuje bipolarni jon).

20.1.5.3. Nutritivna podela aminokiselina

U pogledu nutritivne vrednosti za čoveka 2-aminokiseline se mogu podeliti u dve grupe: esencijelne i neesencijelne aminokiseline. Neesencijelne aminokiseline se sintetišu u čovečijem organizmu dok se esencijelne ne mogu sintetisati tako da se moraju unositi gotove sa hranom. Esencijelne aminokiseline za čoveka su: valin, leucin, izoleucin, treonin, lizin, metionin, fenilalanin, triptofan, arginin i histidin. Biljke mogu da sintetišu sve aminokiseline, bilo esencijelne ili neesencijelne, i one su glavni izvor esencijelih aminokiselina za životinje i čoveka.

20.2. PROTEINI

Proteini ili belančevine su visokomolekulska jedinjenja koja sadrže azot i sastavljena su od 2-aminokiselina. Proteini predstavljaju veoma značajnu grupu biopolimera, koji se nalaze u svakoj ćeliji, i učestvuju praktično u svim biohemijskim procesima.

20.2.1. Elementarni sastav proteina

Prosečni elementarni sastav proteina dat je u sledećoj tabeli:

Tabela 20.3 Prosečni elementarni sastav proteina

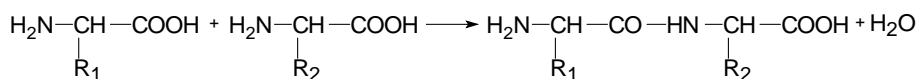
Element	Maseni udeo (%)
Ugljenik	50 – 55
Vodonik	6,5 – 7,3
Kiseonik	19 – 24
Azot	15 – 18
Sumpor	0 – 2,4

Karakteristični pokazatelj je sadržaj azota koji se kreće u relativno uskim granicama i uzima se maseni udeo od 16% kao srednja vrednost za sadržaj azota kod velike većine proteina. S obzirom da su proteini azotna jedinjenja koja su dominantna kod većine organizama to se sadržaj proteina može određivati putem određivanja ukupnog azota (metoda po Kjeldalu) i njegovim množenjem sa koeficijentom 6,25 koji se zasniva na sadržaju azota od 16% ($100 : 16 = 6,25$).

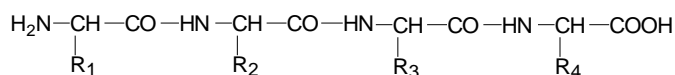
20.2.2. Hemijska priroda proteina nastajanje i struktura peptidne veze

Po hemijskoj prirodi proteini su polimeri iz 20 različitih monomera (2-aminokiselina) koje su međusobno povezane peptidnom (amidnom) vezom.

Formalno, makromolekule proteina se mogu predstaviti kao proizvod polikondenzacije 2-aminokiselina pri čemu amino grupa jedne aminokiselina reaguje sa karboksilnom grupom druge aminokiselina:

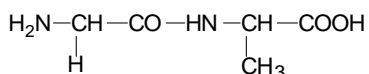


Oligomeri koji nastaju ovakvim povezivanjem aminokiselina nazivaju se peptidi. Na primer, kondenzacijom dve aminokiselina nastaje dipeptid, tri tripeptid itd. pojedine aminokiselinske jedinice koje čine peptid nazivaju se ostacima aminokiselina. Kod pisanja polipeptidnog niza, amino-završetak ili N-terminalna aminokiselina (to jest onaj ostatak aminokiselina koji ima slobodnu amino grupu) piše se sa leve strane a karboksilni završetak, ili C-terminalni kraj sa desne strane.

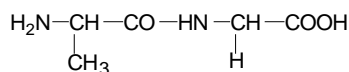


Niz u kome se nalazi peptidna veza naziva se osnovni niz a supstituenti R_1 , R_2 , R_3 itd. nazivaju se bočni nizovi.

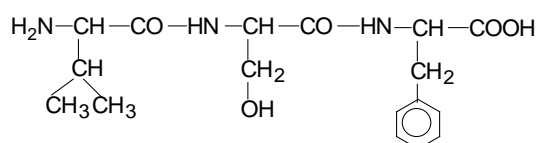
Prilikom imenovanja peptida postupa se na sledeći način: polazi se od amino-završetka i imena pojedinačnih ostataka se povezuju u niz pri čemu se svaki smatra supstituentom sledeće aminokiseline i završava se s C-terminalnim ostatkom aminokiseline. Kod peptida koji sadrže veći broj ostataka koriste se troslovne skraćenice ostataka aminokiselina a u novije vreme kod predstavljanja redosleda aminokiselinskih ostataka kod proteina jednoslovne skraćene oznake.



Glicilalanin
Gly-Ala



Alanilglicin
Ala-Gly

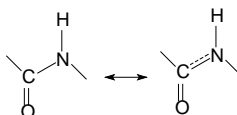


Valilserilfenilalanin
Val-Ser-Phe

U grupu peptida spadaju različiti oligopeptidi (nazivaju se još i niskomolekularni peptidi) koji u osnovnom nizu sadrže do 10 ostataka aminokiselina i polipeptidi kod kojih se u osnovnom nizu nalazi do 100 ostataka aminokiselina. Kod makromolekula proteina sa većim brojem ostatka aminokiselina (većim od sto) nazivi polipeptid i protein se često ne razgraničavaju i praktično predstavljaju sinonime.

20.2.3. Struktura peptidne veze

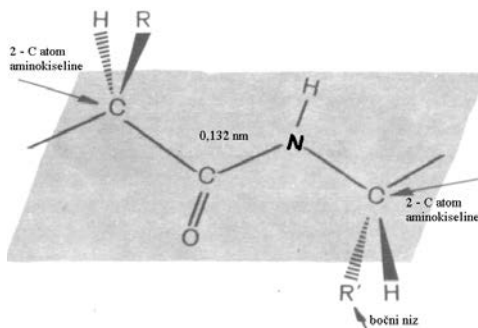
U okviru peptidne veze $-\text{CO}-\text{NH}-$ atom ugljenika je sp^2 hibridizovan, a slobodan elektronski par na atomu azota stupa u konjugaciju sa π -elektronima dvostruke veze $\text{C}=\text{O}$ i struktura peptidne veze može se predstaviti sledećim rezonantnim strukturama:



Usled mezomerije (pojava rezonantnih struktura) veza između C-atoma i N-atoma u peptidnoj vezi nije čisto jednostruka a ni dvostruka nego se po svojim svojstvima nalazi između ova dva tipa veze. Delimični karakter dvostruke veze može se videti i na osnovu izmerenih rastojanja između atoma u peptidnoj vezi. Kod jednostruke veze rastojanje između C- i N-atoma iznosi 0,147 nm a u peptidnoj vezi je

izmereno 0,132 nm. S obzirom da mezomerija dovodi do povećanja stabilnosti, na ovaj način se može objasniti relativna stabilnost peptidne veze.

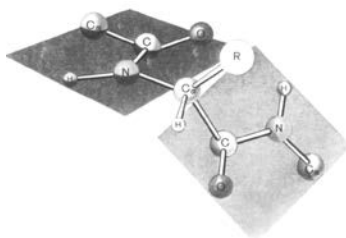
Pored ovoga, kao posledica mezomerije bitno je istaći još dve činjenice: prvo vodonikov atom imino grupe (-NH-) u peptidnoj vezi nema izraženu sposobnost disocijacije i drugo nema slobodne rotacije oko C-N veze kod peptida i svi atomi koji sačinjavaju peptidnu vezu nalaze se u jednoj ravni, kao što je predstavljeno na sledećoj slici:



Slika 20.4 Raspored atoma amidne (peptidne) veze u jednoj ravni

Kao što se vidi sa slike, 2-C atomi oba ostatka aminokiseline u peptidnoj vezi nalaze se na raznim stranama C-N veze, to jest u trans položaju. Ovakav položaj ovih grupa je najpovoljniji jer su pri tome bočni nizovi ostataka aminokiseline najudaljeniji jedan od drugog.

Osnovni niz kod polipeptida je ustvari niz pod uglom povezanih ravni peptidne veze koje su međusobno spojene preko 2-C atoma ostataka aminokiseline. Ugao pod kojim se nalaze ravni peptidne veze određen je uglovima veze C-N i C-C, kao što je prikazano na sledećoj slici:



Slika 20.5 Međusobni položaj ravni peptidne veze u osnovnom polipeptidnom nizu

Slobodna rotacija oko ovih jednostrukih veza je dosta ograničena zbog prisustva voluminoznih bočnih nizova ostataka aminokiseline. Na ovaj način, građa peptidne veze ustvari predodređuje dobrim delom strukturu polipeptidnog lanca u celosti.

20.2.4. Hemijske osnove strukture proteina

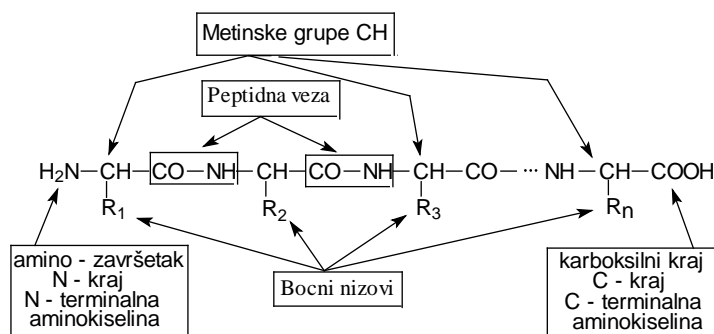
Proteini kao visokomolekularna polimerna jedinjenja sastavljena od 20 aminokiselina imaju veoma složenu strukturu koja je posledica broja monomera koji ulaze u sastav molekula proteina i raznovrsnosti interakcija između atoma koji sačinjavaju osnovni niz polipeptida i atoma koji se nalaze u bočnim nizovima ostataka aminokiselina.

Postoji nekoliko nivoa strukture proteina. Pored osnovne ili primarne strukture koja predstavlja redosled vezivanja aminokiselina u polipeptidnom lancu, za molekule proteina karakteristični su i viši nivoi organizacije koji se nazivaju sekundarna, tercijerna i kvaternerna struktura. Između sekundarne i tercijerne strukture proteina teško se može povući oštra granica, jer kako sekundarna tako i tercijerna struktura predstavljaju prostorni raspored osnovnog niza kod polipeptida. Razlike između ova dva nivoa strukture proteina uglavnom su načinu stabilizacije date strukture i grupama koje međusobno interaguju da bi se ostvarila data stabilizacija.

Treba svakako istaći, da i pored postojanja viših nivoa strukturne organizacije molekula proteina glavnu ulogu ima primarna struktura proteina. Priroda i redosled ostataka aminokiselina u polipeptidnom lancu u krajnjoj liniji određuju i više oblike organizacije a samim tim i njihovu funkciju. U okviru ovog kursa biće razmotrene samo hemijske osnove pojedinih nivoa organizacije molekula proteina.

20.2.4.1. Primarna struktura

Primarna struktura proteina predstavlja redosled vezivanja ostataka aminokiselina u polipeptidnom lancu. Građa osnovnog niza kod polipeptidnog lanca je jednaka za sve mnogobrojne molekule proteina i predstavlja nerazgranati niz koji se sastoji od naizmenično poređanih metinskih grupa (-CH-) i peptidne (amidne) grupe. Građa osnovnog niza polipeptida predstavljena je na sledećoj slici:



Slika 20.6 Građa osnovnog niza polipeptida

Kraj osnovnog polipeptidnog niza na kome se nalazi slobodna amino grupa ponekad se naziva i N - kraj dok se drugi kraj niza, sa slobodnom karboksilnom grupom,

naziva C - kraj. Prilikom pisanja primarne strukture polipeptidnog lanca, po konvenciji, počinje se uvek sa od N - kraja koji se nalazi sa leve strane.

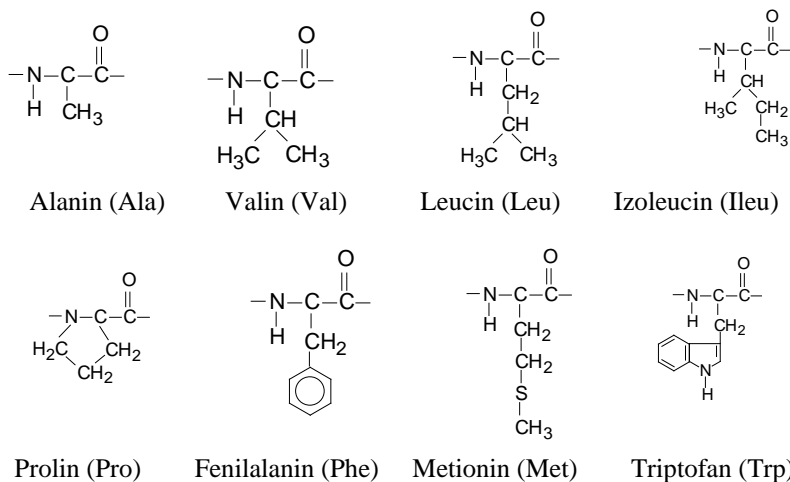
Osobine bočnih nizova ostataka aminokiselina od značaja za strukturu proteina

Pri građenju viših nivoa organizacije molekula proteina, posebno kod tercijerne i kvaternerne strukture bočni nizovi ostataka aminokiselina u polipeptidnom lancu imaju odlučujuću ulogu a posebno pojedine funkcionalne grupe koje se u njima nalaze. Pri podeli aminokiselina prema ulozi u stereochemiji proteina uzima se u obzir polarnost bočnih nizova, prisustvo funkcionalnih grupa u njima i sposobnost tih grupa u pogledu elektrolitičke disocijacije.

U skladu sa ovime bočni nizovi ostataka aminokiselina se dele na dve velike grupe: nepolarne i polarne, dok se polarne dalje dele na disocijabilne i nedisocijabilne dok se disocijabilne dalje dele, prema naelektrisanju koje imaju u jonskom obliku, na pozitivne (bazni bočni nizovi) i negativne (kiseli bočni nizovi).

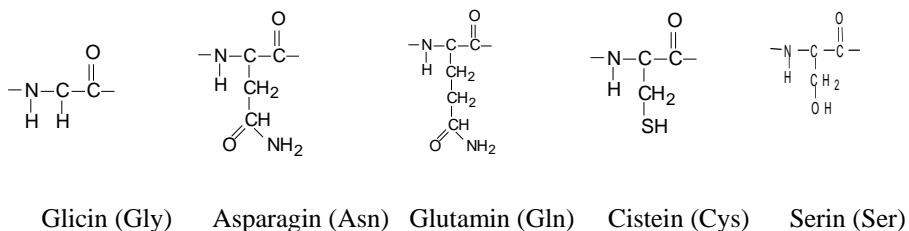
Podela aminokiselina prema ovim kriterijumima je data na sledećoj slici gde su bočni nizovi amino kiselina prikazani kao deo proteina:

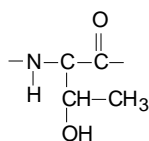
Nepolarni bočni nizovi:



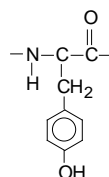
Polarni bočni nizovi

Nedisocijabilni (neutralni) bočni nizovi





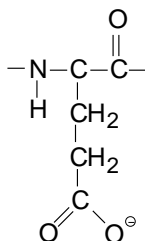
Treonin (Thr)



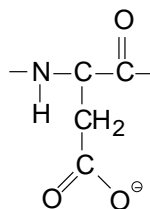
Tirozin (Tyr)

Disocijabini

Negativno naelektrisani (kiseli) bočni nizovi

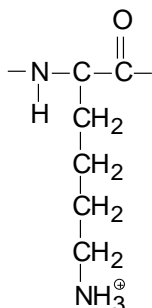


Glutaminska kiselina (Glu)

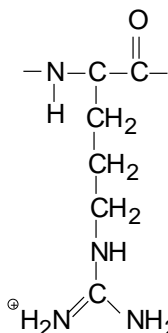


Asparaginska kiselina (Asp)

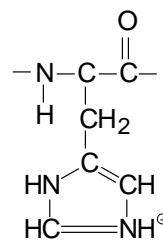
Pozitivno naelektrisani (bazni) bočni nizovi



Lizin (Lys)



Arginin (Arg)



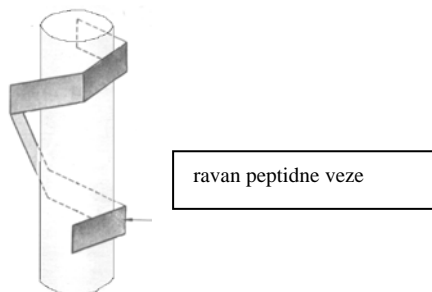
Histidin (His)

Slika 20.7. Karakter bočnih nizova α -aminokiselina

20.2.4.2. Sekundarna struktura

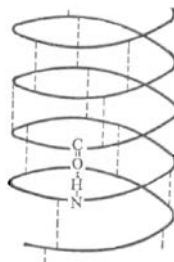
Sekundarna struktura obrazuje se uglavnom na bazi stvaranja vodoničnih veza između atoma koji se nalaze u sastavu peptidne veze koji se nalaze relativno blizu u polipeptidnom lancu. Glavni vidovi sekundarne strukture su α -spirala (α -heliks) i β -nabrana struktura.

Prilikom stvaranja α -spirale oblik u prostoru koji zauzima polipeptidni lanac može se najbolje predstaviti slikom kao da on obavija neki cilindar što je prikazano na sledećoj slici:



Slika 20.8. Šematski prikaz stvaranja α -spirale

Učvršćivanje ovakvog prostornog oblika polipeptidnog lanca vrše vodonične veze, koje se u α -spirali grade između karbonilnog kiseonikovog atoma svakog prvog ostataka aminokiseline u nizu i atoma hodonika iz NH- grupe svakog petog ostataka. Vodonične veze se protežu paralelno sa osom α -spirale, i drže osnovni polipeptidni niz u uvijenom obliku što je prikazano na sledećoj slici:

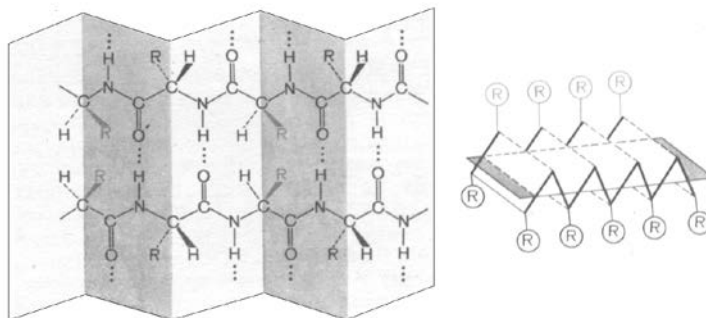


Slika 20.9. Šematski prikaz formiranja vodoničnih veza koje stabilizuju α -spiralu

Neke aminokiseline, s obzirom na građu bočnog niza, ne omogućavaju formiranje α -spirale kod polipeptidnih lanaca. Na primer, peptidna veza u čiji sastav ulazi prolin ne sadrži atom vodonika na azotu i prema tome ne može formirati vodoničnu vezu. Delovi polipeptidnog lanca koji sadrže prolin ne mogu graditi α -spiralu i ostaju despiralizovani, što očigledno ukazuje na neposrednu vezu primarne i sekundarne strukture proteina. Iz ovoga sledi da polipeptidni lanci nisu spiralizovani potpuno nego delimično, i ideo spiralne strukture se kreće u širokim granicama od 10 do 75%.

Drugi vid sekundarne strukture, β -nabrana struktura nastaje povezivanjem izuvijanog jednog polipeptidnog lanca ili između različitih polipeptidnih lanaca tako da se formira veliki broj vodoničnih veza između atoma peptidnih veza paralelno postavljenih polipeptidnih lanaca. Pri tome uzajamni položaj polipeptidnih lanaca može biti paralelan (ako oba lanca imaju isti smer od N- prema C- kraju) ili antiparalelan (ako jedan lanac ima smer od N- prema C- kraju, a drugi od C- prema N- kraju). U okviru ovog tipa sekundarne strukture bočni nizovi ostataka aminokiselina su pravilno raspoređeni iznad i ispod ravni koja prolazi kroz β -nabrana strukturu.

Formiranje vodoničnih veza i položaj bočnih nizova kod β -nabran strukture je prikazan na sledećoj slici:

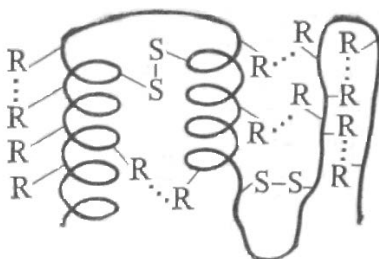


Slika 20.10. β -nabrana struktura

Fibrilarni proteini koji uglavnom imaju vlaknastu strukturu u većem delu svoje sekundarne strukture imaju β -nabranu strukturu na primer keratin, miozin itd. Za globularne proteina je što se tiče sekundarne strukture više zastupljena α -spirala.

20.2.4.3. Tercijerna struktura

Polipeptidni lanac, koji u sebi već sadrži delove sa sekundarnom strukturuom, je sposoban da se u celini izuvija u prostoru i zauzme položaj koji odgovara najstabilnijoj konformaciji, pri datim uslovima, koji se naziva tercijerna struktura. Pri formiranju tercijerne strukture proteina u interakciju stupaju bočni nizovi ostataka aminokiselina koji su u polipeptidnom lancu dosta udaljeni jedan od drugoga ali uvijanjem polipeptidnog lanca dolaze u bliski kontakt što se šematski može prikazati na sledećoj slici:

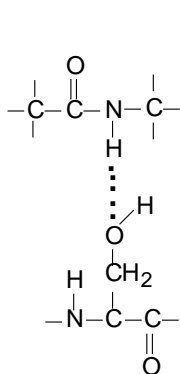


Slika 20.11. Interakcije bočnih nizova pri uspostavljanju tercijerne strukture

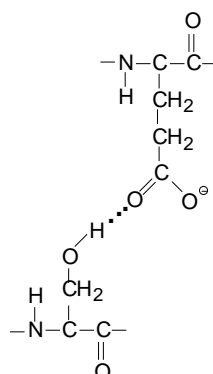
U stabilizaciji tercijerne strukture proteina pored vodonične veze veliku ulogu i drugi vidovi interakcije bočnih nizova ostataka aminokiselina kao što su elektrostatičke interakcije, hidrofobne interakcije i uspostavljanje kovalentnih veza kao što su disulfidne veze.

Na sledećoj slici prikazani su neki primeri interakcija koje stabilizuju tercijernu strukturu proteina.

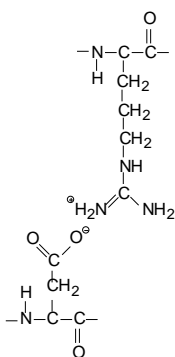
Vodonična veza:



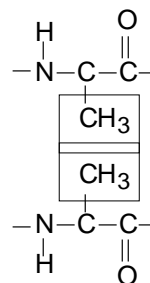
između atoma peptidne veze
i bočnog niza ostatka aminokiselina



između dva bočna niza
ostataka aminokiselina

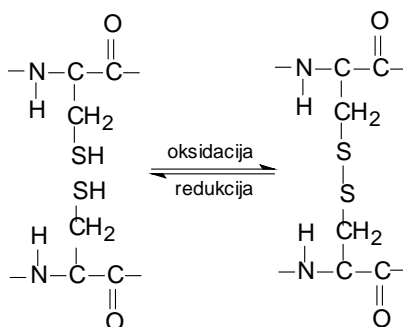


Elektrostatička interakcija



Hidrofobna interakcija

Disulfidne veze:



Slika 20.12. Interakcije koje stabilizuju tercijernu strukturu proteina.

Funkcionalne grupe koje se nalaze bočnim nizovima ostataka aminokiselina mogu formirati vodonične veze između sebe a i sa atomima peptidne veze.

Između bočnih nizova koje sadrže disocijabilne grupe mogu nastati interakcije elektrostatičke prirode. Ovakve interakcije ostvaruju ostaci aminokiselina koji sadrže karboksilnu grupu u bočnom nizu (asparaginska i glutaminska kiselina) i amino grupu (lizin i arginin).

Hidrofobne interakcije nastaju usled van der Walsovih privlačnih sila koje uspostavljaju između nepolarnih bočnih nizova ostataka aminokiselina. Kod globularnih proteina veći deo hidrofobnih grupa je raspoređen i usmeren ka unutrašnjosti globule dok se na površini globule nalaze uglavnom polarne grupe.

Za stabilizaciju tercijerne strukture proteina veliki značaj ima kovalentna disulfidna veza (negde se još naziva i disulfidni most) koja se formira između bočnih nizova ostataka cisteina. Disulfidna veza, zbog svoje kovalentne prirode, znatno učvršćuje i stabilizuje tercijernu strukturu proteina mada se relativno lako može raskidati i ponovo uspostavljati blagim oksidacionim i redukcionim sredstvima.

Utvrđivanje tercijerne strukture proteina je moguće samo rendgenostrukturnim metodama.

20.2.4.4. Kvaternerna struktura

Nekoliko polipeptidnih lanaca se mogu međusobno povezati gradeći pri tome kvatenernu strukturu, koja predstavlja najsloženiji nivo strukture proteina, i tako dobijene strukture se nazivaju kompleksi ili agregati. U okviru tog kompleksa, svaki polipeptidni lanac predstavlja jednu podjedinicu koja ima očuvanu primarnu, sekundarnu i tercijernu strukturu koja je karakteristična za njega. Kvaternerna struktura je stabilizovna uglavnom vodoničnim vezama i hidrofobnim intrakcijama između polipeptidnih lanaca koje predstavljaju podjedinice, u principu moguće su sve vrste interakcija koje stabilizuju tercijernu strukturu s tom razlikom što se interakcije uspostavljaju između bočnih nizova ostataka aminokiselina koji pripadaju različitim polipeptidnim lancima. Utvrđivanje kvaternerne strukture je moguće samo rendgenostrukturnim metodama visoke moći razlaganja.

20.2.5. Aminokiselinski sastav proteina

Aminokiselinski sastav proteina predstavlja prirodu i kvantitativni odnos aminokiselina koje ulaze u sastav datog proteina. Aminokiselinski sastav proteina se relativno lako određuje i iz njega se vidi koje aminokiseline ulaze u sastav tog proteina i koji je njihov međusobni kvantitativni odnos vidi se koje aminokiseline ima manje a koje više. Ovi podaci su za većinu potreba sasvim dovoljni i uglavnom se koriste kod upoređivanja i vrednovanja nutritivne vrednosti pojedinih proteina.

Aminokiselinski sastav proteina se određuje uglavnom hromatografskom analizom hidrolizata proteina. Hidroliza proteina ili polipeptida se može izvršiti kako u kiseloj tako i u baznoj sredini a ponekad se koristi enzimatska hidroliza. Za potrebe određivanja aminokiselinskog sastava hidroliza proteina se najčešće vrši u kiseloj sredini (6 mol dm⁻³ HCl, 110 °C, 24 sata). Nakon završene hidrolize dobijena smeša 2-

aminokiselina se razdvaja hromatografskim metodama, pri čemu se danas najviše koristi jonoizmenjivačka tečna hromatografija visoke rezolucije (HPLC).

Određivanje redosleda vezivanja aminokiselina (određivanje primarne strukture proteina)

Primarna struktura polipeptida se u principu određuje postepenim otcepljivanjem 2-aminokiselina bilo sa N- ili C- kraja polipeptidnog lanca i njihovom identifikacijom. Najbolje su razrađene hemijske metode odvajanja 2-aminokiselina sa N-kraja.

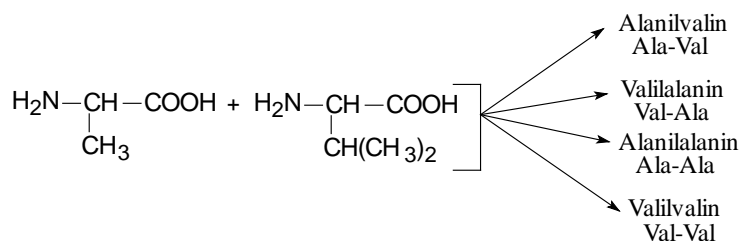
Identifikacija N-terminalne aminokiseline može se uraditi Sanger-ovom metodom pri čemu se specifičnim reagensom (2,4-dinitrofluorbenzen) markira N-terminalna aminokiselina i nakon potpune hidrolize polipeptida ova aminokiselina se identifikuje na osnovu hromatografskog ponašanja. Nedostatak ove metode je što se polipeptid potpuno razara a pri tome se utvrđuje samo N-terminalna aminokiselina.

Druga metoda, Edmanova degradacija, koristi reagens (fenilizotiocijanat) koji omogućuje selektivno uklanjanje N-terminalne aminokiseline pri čemu se ne dira preostali deo polipeptidnog lanca a odvojena aminokiselina se identifikuje hromatografski. Sukcesivnim ponavljanjem ovog postupka utvrđuje se redosled vezivanja aminokiselina od N- prema C-kraju.

Edmanov metod degradacije se može automatizovati u uređajima koji se nazivaju sekvenatori gde se automatski sprovodi 40 do 50 ciklusa odvajanja i identifikacije aminokiselina. Duži polipeptidni lanci se ne mogu sekvencionirati odjednom kao takvi nego selektivno razlažu na manje segmente pomoću specifičnih enzima i tako dobijeni segmenti se podvrgavaju Edmanovoj degradaciji.

20.2.6. Sinteza polipeptida

Hemijska sinteza polipeptida je složen zadatak iz razloga što je neophodno obezbediti određeni redosled vezivanja 2-aminokiselina. Uzimajući u obzir prisustvo dve funkcionalne grupe u molekulama aminokiselina, koje mogu reagovati međusobno dajući peptidnu vezu, pri slobodnom regovanju dve aminokiseline (na primer alanina i valina), gde su sve mogućnosti reagovanja moguće, može se dobiti četiri dipeptida.



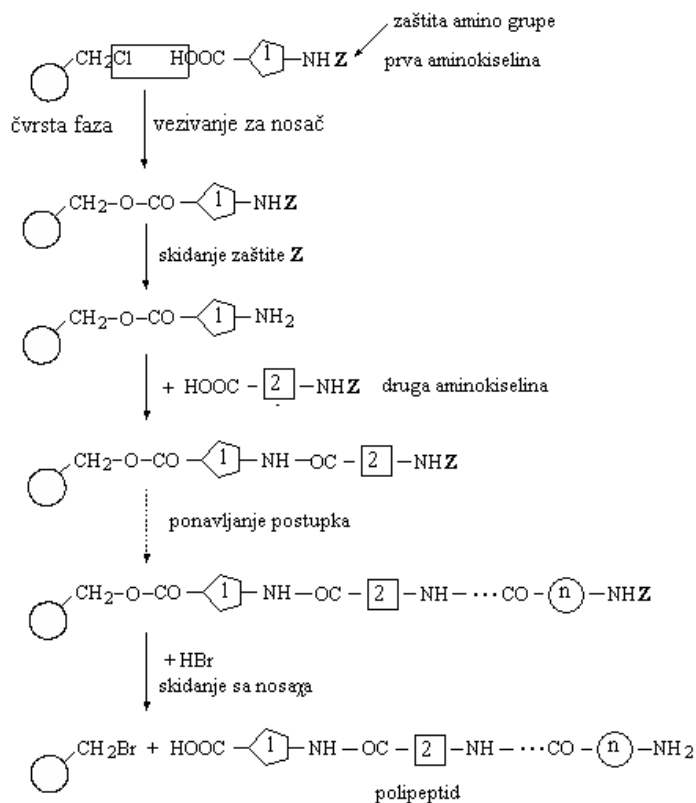
Tri aminokiseline mogu dati šest tripeptida, četiri 24 tetrapeptida a dvadeset aminokiselina mogu dati 10^{14} peptida sa dvadeset aminokiselina. Ako se uzme u obzir

i veći broj aminokiselina u polipeptidima i mogućnost ponavljanja može se od 20 aminokiselina dobiti praktično beskonačan broj kombinacija.

Na osnovu ovoga lako se mogu videti teškoće koje bi se javile pri sintezi nekog polipeptida od 200 – 300 ostataka 2-aminokiselina po zadanom redosledu. Razrađeni metod sinteze polipeptida sastoji se u zaštiti (blokiranju) jednih i aktivaciji drugih funkcionalnih grupa. Aktivne su one funkcionalne grupe koje treba da stvore peptidnu vezu na primer karboksilna grupa prve aminokiseline i aminogrupa druge aminokiseline. Amino grupa prve aminokiseline se zaštićuje vezivanjem (npr. karbobenzoksi grupe) a karboksilna druge aminokiseline blokira se esterifikacijom. Aktivne grupe se zatim prevode u oblik pogodan za reakciju i izvrši reakcija. Nakon završene reakcije skidaju se sve zaštitne grupe. Postupak se zatim ponavlja radi vezivanja sledeće aminokiseline.

Navedena klasična sinteza peptida, u tačnoj fazi, gde se reakcija vrši u rastvoru, sastoji se od velikog broja eksperimentalnih operacija gde posebno treba istaći izdvajanje i prečišćavanje međuprodukata pri svakoj fazi sinteze što je skopčano sa velikim gubicima. Očigledno je da se ovim metodom može dobiti samo mala količina krajnjeg proizvoda koja se meri miligramima. Tako, na primer, za sintezu hormona insulina bilo je potrebno tri godine pri čemu je izvedeno oko 230 hemijskih reakcija i odgovarajući broj prečišćavanja, a prinos je bio svega 0,05%.

Ovi problemi i poteškoće su u znatnoj meri prevaziđene uviđenjem metode sinteze pepida na čvrstoj fazi šezdesetih godina ovog veka. U ovoj metodologiji sinteze polipeptida, za razliku od klasične, koristi se čvrsti nosač (čvrsta faza) koji predstavlja polimernu smolu u vidu malih kuglica (prečnika 20 - 70 μm) čija površina je tako obrađena da sadrži aktivne grupe za koje se može vezati molekula aminokiseline (hlormetil grupa, $-\text{CH}_2\text{Cl}$; amino grupa, $-\text{NH}_2$ itd). Prva 2-aminokiselina sa zaštićenom amino grupom se vezuje na površinu čvrste faze reakcijom karboksilne grupe aminokiseline i aktivne grupe na površini čvrste faze. Na taj način se dobija vezan (fiksiran) C-kraj buduće molekule polipeptida. Zaštita amino grupe obično se izvodi vezivanjem terc-butoksikarbonilne grupe koja se lako skida dejstvom trifluorsirćetne kiseline. Građenje peptidne veze, pri dodatku sledeće aminokiseline sa zaštićenom amino grupom, vrši se u prisustvu dicikloheksilkarbodiimida, koji ima ulogu aktivatora karboksilne grupe i katalizatora u datoj reakciji. Odvajanje primesa i nepoželjnih produkata reakcije se izvodi direktno u koloni gde se nalazi čvrsti nosač i odmah izvodi sledeća operacija dodavanja aminokiseline. Nakon završene sinteze polipeptid se skida sa čvrstog nosača dejstvom bromovodonične kiseline što dovodi do raskidanja veze između polipeptida i aktivne grupe čvrstog nosača. Dobijeni polipeptid se eventualno podvrgava dodatnom prečišćavanju. Šematski prikaz sinteze polipeptida metodom čvrste faze dat je na sledećoj slici:



Slika 20.13. Šema sinteze polipeptida na čvrstoj fazi

Sve ekperimentalne operacije u sintezi polipeptida metodom na čvrstoj fazi se mogu automatizovati, tako da su konstruisani automatski uređaji, sintetizatori, gde se sve operacije vrše po unpred programiranom redosledu. Dok je za spajanje jedne aminokiseline klasičnim postupkom trebalo nekoliko dana pa i nedelja sintezom na čvrstoj fazi može se vezati desetak i više aminokiselina dnevno. Treba napomenuti da je od odođenja ove metodologije sinteze polipeptida do danas izvršeno ogromno unapređenje kako tehničko, što se tiče pribora i automatizacije, tako i što se tiče hemizma reakcije, uvođenjem novih zaštitnih grupa, reagenasa i postupaka gde se znatno poboljšala brzina reakcije i prinos. U današnje vreme ovim metodom se može izvršiti sinteza značajne količine polipeptida koji sadrže 50 i više ostataka 2-aminokiselina.

21. NUKLEINSKE KISELINE

Nukleinske kiseline je otkrio F. Mišer još u prošlom veku u jedrima gnojnih ćelija. Međutim intenzivno proučavanje ovih jedinjenja je započelo zadnjih nekoliko desetina godina kada je ustanovljena njihova uloga u očuvanju i prenosu genetičke informacije. Pored očuvanja i prenosa genetičke informacije nukleinske kiseline igraju važnu ulogu u biosintezi proteina a njihove osnovne monomerne jedinice, nukleotidi,

imaju bitnu ulogu u metabolizmu, kako u razmeni materije tako i u razmeni energije. Molekule nukleinskih kiselina su polinukleotidi, koje se sastoje od velikog broja mononukleotida. To su visoko molekulska jedinjenja sa molskom masom koja se iskazuje u milionima. Ovi makromolekuli imaju veoma izražena kisela svojstva i pri fiziološkim vrednostima pH imaju veliko negativno naelektrisanje. Sadrže oko 15% azota i 10% fosfora.

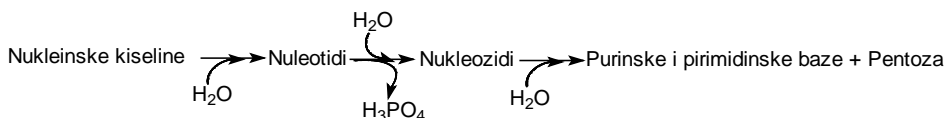
U sastav nukleinskih kiselina ulaze šećerne komponente (riboza i dezoksiriboza), purinske i pirimidinske heterocilične baze i fosforna kiselina. S obzirom na to koja šećerna komponenta ulazi u sastav nukleinskih kiselina one se dele na dve grupe:

Dezoksiribonukleinska kiselina (DNA) - sadrži dezoksiribozu

Ribonukleinska kiselina (RNA) - sadrži ribozu

Prema tome, potpunom hidrolizom molekula dezoksiribonukleinske kiseline dobija se dezoksiriboza, purinske i pirimidinske baze i fosforna kiselina dok se potpunom hidrolizom ribonukleinske kiseline umesto dezoksiriboze dobija riboza.

Hidroliza nukleinskih kiselina se odvija postepeno kako je prikazano na sledećoj šemi:

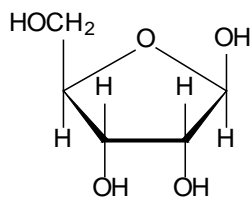


U nastavku će biti prikazane strukturne formule komponenti koje ulaze u sastav nukleinskih kiselina a zatim primarna i sekundarna struktura makromolekula nukleinskih kiselina.

21.1. STRUKTURA KOMPONENTI NUKLEINSKIH KISELINA

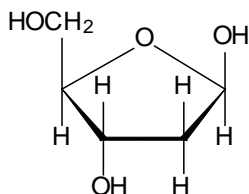
21.1.1. Šećerne komponente

U sastav mononukleotida i nukleozida ulaze dve pentoze, riboza i dezoksiriboza, i u sastavu tih jedinjenja se u β -D-ribofuranoznom obliku kao što je prikazano na sledećoj slici:



Riboza

(β -D-ribofuranaza)



Dezoksiriboza

(2-dezoksi- β -D-ribofuranaza)

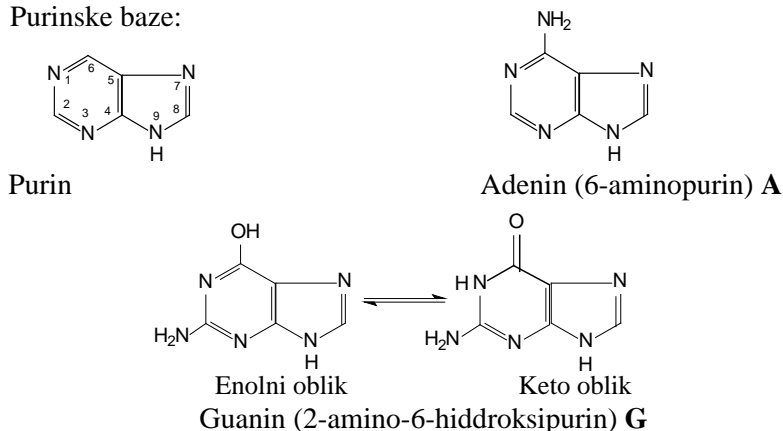
Slika 21.1. Struktura šećernih komponenti nukleinskih kiselina

21.1.2. Purinske i pirimidinske baze

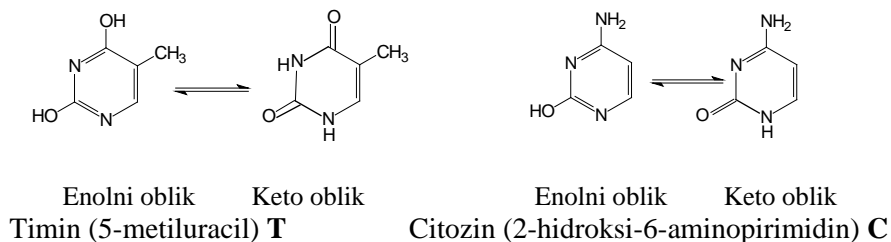
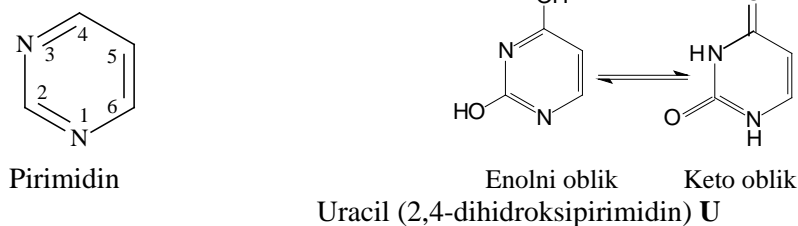
U sastav mononuleotida odnosno nukleozida ulaze dve grupe baza purinske i pirimidinske. Prvu grupu čine derivati bicikličnog heterocikla - purina (adenin i guanin) dok drugu grupu čine derivati heterocikla pirimidina (uracil, timin i citozin). Kod svih purinskih i pirimidinskih baza, osim adenina koji ne sadrži hidroksilnu grupu, postoji keto-enolna tautomerija i javljaju u obliku ravnotežne smeše keto i enol forme.

Strukturne formule purinskih i pirimidinskih baza koje ulaze u sastav nukleinskih kiselina prikazane su na sledećoj slici:

- Purinske baze:



- Pirimidinske baze:



Slika 21.2. Strukturne formule purinskih i pirimidinskih baza koje ulaze u sastav nukleinskih kiselina

Purinske i pirimidinske baze se označavaju simbolima u vidu jednog slova, koji su prikazani pored svake strukturne formule u prethodnoj slici.

U sastav nukleinskih kiselina ulaze različite purinske i pirimidinske baze, tako uracil ulazi u sastav samo RNA a timin samo u sastav DNA. Purinske i pirimidinske baze koje ulaze u sastav nukleinskih kiselina date u sledećoj tabeli:

RNA	DNA
Uracil	Timin
Citozin, adenin, guanin	Citozin, adenin, guanin

21.1.3 Nukleozidi

Nukleozidi su N-glikozidi nastali spajanjem purinskih i pirimidinskih baza i riboze (odnosno dezoksiriboze).

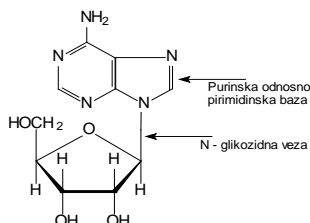
Glikozidna veza se gradi između anomernog ugljenikovog atoma C-1' riboze (odnosno dezoksiriboze) i atoma azota: N-1 kod pirimidinskih i N-9 kod purinskih baza. U svim slučajevima obrazuje se β -glikozidna veza. Radi izbegavanja zabune u numeraciji atoma kod purinskih odnosno pirimidinskih baza atomi ugljenika kod odgovarajuće pentoze se označavanju kao 1'; 2'; 3'; 4' i 5'.

Nukleozidi se dele na ribonukleozide (sadrže ribozu) i dezoksiribonukleozide (sadrže dezoksiribozu) u zavisnosti od prirode šećerne komponente. Mogu se nazivati kao glikozidi, na primer β -adeninribofuranozid međutim široko su rasprostranjeni nazivi koji se dobijaju od trivijalnog naziva odgovarajuće purinske odnosno pirimidinske baze dodavanjem sufiksa -idin za pirimidinske odnosno -ozin za purinske baze, tako na primer:

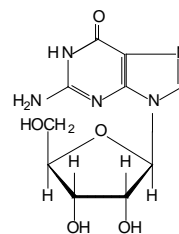
- Citidin se sastoji od citozina i riboze
- Dezoksicitidin se sastoji od citozina i dezoksiriboze
- Adenozin se sastoji od adenina i riboze
- Dezoksiadenozin se sastoji od adenina i dezoksiriboze

Kod dezoksinukleozida timina koristi se samo naziv timidin a ne dezoksitimidin jer on ulazi u sastav samo DNA. Svi nukleotidi se skraćeno označavaju slovom koje odgovara purinskoj odnosno pirimidinskoj bazi koja ulazi u njegov sastav, a da bi se razlikovali ribonukleozidi od dezoksiribonukleozida ispred odgovarajućeg simbola kod dezoksiribonukleotida se ispred simbola stavlja malo slovo "d".

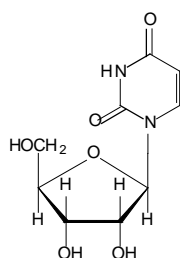
Na sledećoj slici su date strukture nukleozida koji ulaze u sastav nukleinskih kiselina.



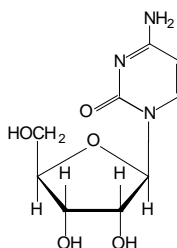
Adenozin **A**



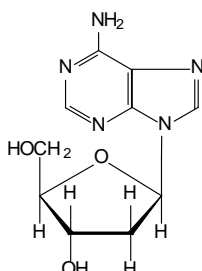
Guanozin **G**



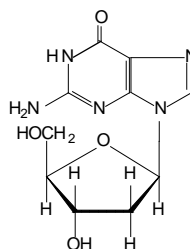
Uridin **U**



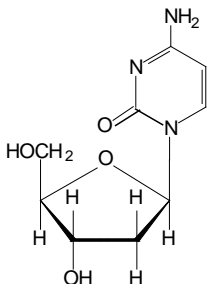
Citidin **C**



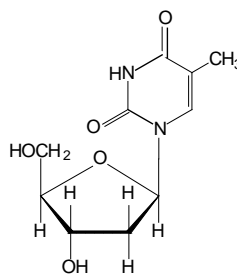
Dezoksiadenozin **dA**



Dezoksiguanozin **dG**



Dezoksicitidin **dC**



Timidin **dT**

Slika 21.3. Strukture nukleozida koji ulaze u sastav nukleinskih kiselina.

Kao N-glikozidi, nukleozidi su prema hidrolizi u slabo baznoj sredini ali se zato razlažu u kiseloj sredini pri čemu se purinski nukleozidi lako hidrolizuju dok pirimidinski teže (samo u jako kiseloj sredini uz zagrevanje).

21.1.4. Nukleotidi

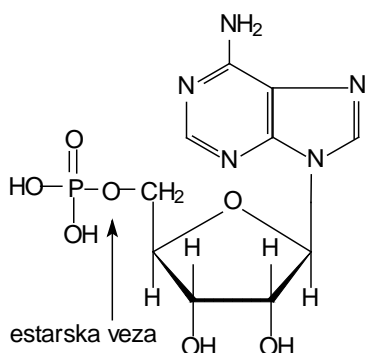
Nukleotidi su fosfatni estri nukleozida.

Kod nukleozida obično se esterifikuje hidroksilna grupa u položaju C-5' ili C-3' kod ostatka riboze (ili dezoksiriboze). U zavisnosti od šećerne komponente koja sačinjava nukleotid razlikujemo ribonukleotide (monomerne jedinke RNA) i dezoksiribonukleotide (monomerne jedinke DNA).

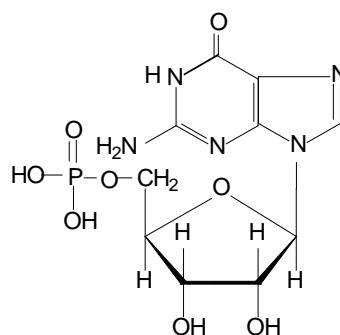
Nukleotide možemo smatrati, s jedne strane kao estre nukleozida (fosfate) a sa druge strane kao kiseline zbog prisustva ostataka fosforne kiseline. Naime, fosforna kiselina kao trobazna kiselina pri esterifikaciji sa nukleozidom angažuje samo jednu svoju hidroksilnu grupu tako da se dobijeni estar (nukleotid) ponaša kao dvobazna kiselina i samim tim ima dve konstante disocijacije.

U vezi sa time postoje dva načina na koja se mogu nazivati nukleotidi. Po jednom načinu oni se nazivaju kao estri, to jest kao fosfati, pri čemu se na naziv nukleozida dodaje oznaka položaja u kome je vezan ostatak fosforne kiseline i reč fosfat (na primer, adenzin-5'-fosfat). Po drugom načinu nukleotidi se tretiraju kao kiseline pri čemu na naziv ostatka purinske odnosno pirimidinske baze dodaje sufiks -ilna kiselina (na primer, 5'-adenilna kiselina, 3'-uridilna kiselina itd).

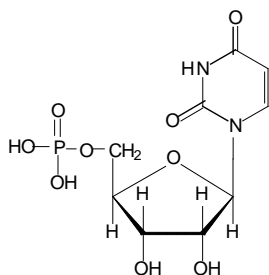
Sledeća slika prikazuje strukturne formule nukleotida koji ulaze u sastav nukleinskih kiselina.



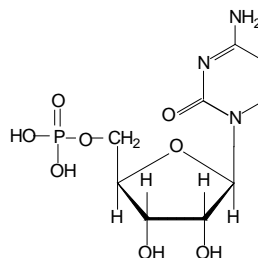
Adenzin-5'-fosfat
Adenzinmonofosfat AMP
5'-adenilna kiselina



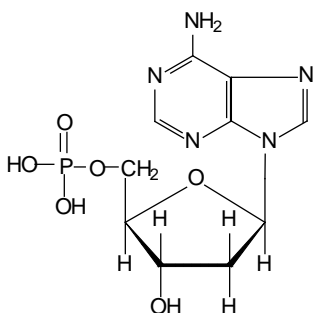
Guanozin-5'-fosfat
Guanozinmonofosfat GMP
5'-guanilna kiselina



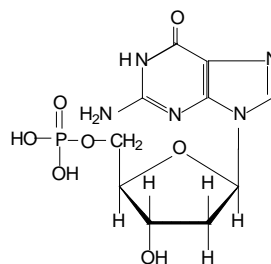
Uridin-5'-fosfat
Uridinmonofosfat UMP
5'-uridilna kiselina



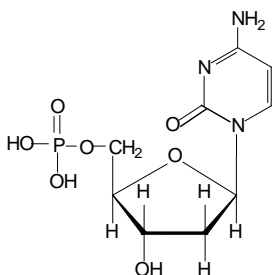
Citidin-5'-fosfat
Citidinmonofosfat CMP
5'-citidilna kiselina



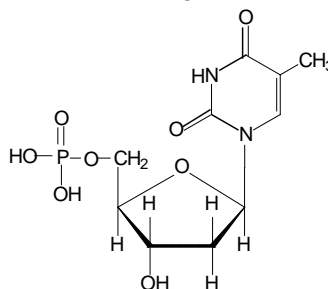
Dezoksiadenozin-5'-fosfat
Dezoksiadenozinmonofosfat dAMP
5'-dezoksiadenilna kiselina



Dezoksiguanozin-5'-fosfat
Dezoksiguanozinmonofosfat dGMP
5'-dezoksiguanilna kiselina



Dezoksicitidin-5'-fosfat
Dezoksicitidinmonofosfat dCMP
5'-dezoksicitidilna kiselina



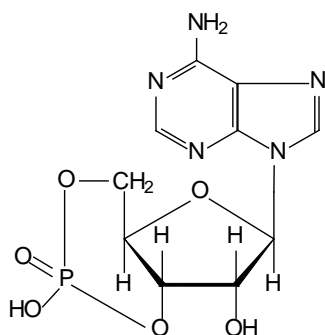
Timidin-5'-fosfat
Timidinmonofosfat dTMP
5'-timidilna kiselina

Slika 21.4 Strukturne formule nukleotida koji ulaze u sastav nukleinskih kiselina.

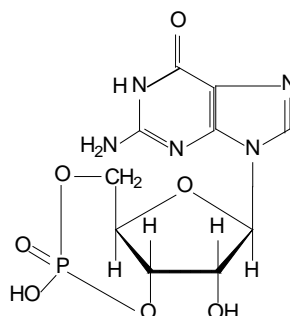
Skraćeni nazivi (koji su dati na slici) kao na primer AMP, GMP itd. uvek se odnose na 5'-nukleotida, drugi nukleotidi se u skraćenom obliku označavaju tako da se ispred skraćenog naziva ukaže na položaj fosfatne grupe: na primer 3'-AMP, 3'-dGMP itd.

Postoje neki nukleotidi kod kojih je fosforna kiselina istovremeno esterifikovana sa dve hidroksilne grupe pentoznog ostatka i oni spadaju u grupu ciklofosfata ili cikličnih nukleotida.

Ovi ciklični nukleotidi imaju važnu ulogu u ćelijskim regulatornim procesima i smatra se da praktično svaka ćelija sadrži cikličnu 3',5'-adenilnu kiselinu i cikličnu 3',5'-guanilnu kiselinu čije strukture su date na sledećoj slici:



Adenozin-3',5'-ciklofosfat
ciklična adenilna kiselina
cAMP



Guanozin-3',5'-ciklofosfat
ciklična guanilna kiselina
cGMP

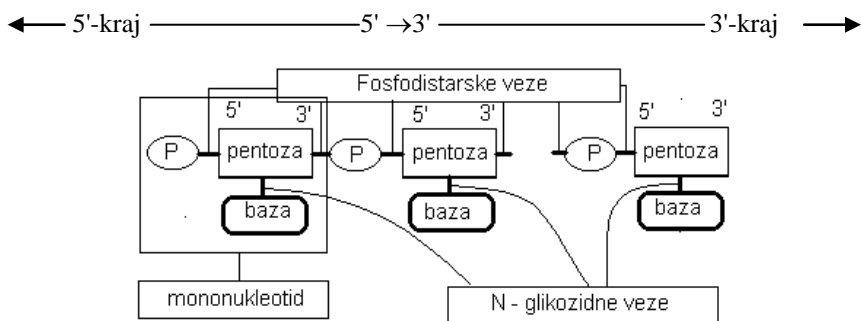
Slika 21.5. Strukturne formule cikličnih nukleotida

21.2. PRIMARNA STRUKTURA NUKLEINSKIH KISELINA

21.2.1. Građa polinukleotidnog lanca

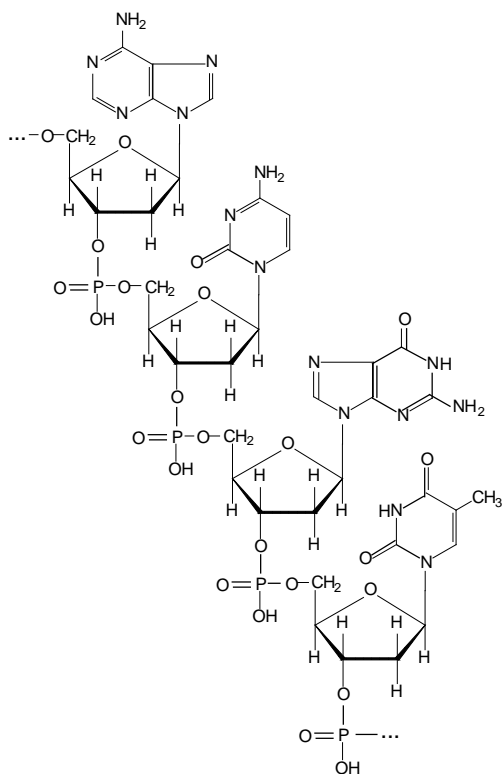
Polinukleotidni lanci nastaju povezivanjem mononukleotida u dugačke nizove pomoću fosfatnih grupa pri čemu se grade fosfodiesterne veze i nastaju produkti kondenzacije - nukleinske kiseline. Ribonukleotidi stvaraju RNA a dezoksiribonukleotidi DNA. Fosfatna grupa u polinukleotidnom lancu stvara dve fosfoestarske veze sa C-3' prethodne monokuleotidne jedinice i sa c-5' sledeće mononukleotidne jedinice u nizu (slika 6).

Osnovni niz u polipeptidnom lancu se sastoji od naizmenično povezanih ostataka pentoza i fosfata dok purinske i pirimidinske baze čine "bočne grupe" koje su povezane sa pentozama. Krajevi polinukleotidnog lanca se označavaju kao: 5'-kraj (sa leve strane slika 6) i 3'-kraj (sa desne strane slika 6), tako da napisani polinukleotidni lanci počinju sa 5'-kraja i rastu sa leva na desno u pravcu pisanja, i utom slučaju pravac nastajanja fosfodiesterne veze se ozačava kao 5' → 3'. Na 5'-kraju se nalazi slobodna fosfatna grupa (vezana je samo sa jednom mononukleotidnom jedinkom), pa se ponekad ovaj kraj polinukleotidnog lanca ozačava kao fosfatni kraj tj. skraćeno slovom "p". Na drugom kraju polinukleotidnog lanca, 3'-kraju, nalazi se slobodna hidroksilna grupa u položaju C-3' ostatka pentoze tako da se ovaj kraj ponekad naziva i OH-kraj.



Slika 21.6. Šematski prikaz građe polinukleotidnog lanca

Sledeća slika prikazuje segment polinukleotidnog lanca DNA sa četiri purinske i pirimidinske baze.



Slika 21.7. Segment polinukleotidnog lanca DNA sa četiri purinske i pirimidinske baze.

Princip izgradnje polinukleotidnog lanca kod molekula RNA je isti kao i kod DNA sa dve razlike a to su: umesto dezoksiriboze nalazi se D-riboza i od pirimidinskih baza ne nalazi se timin nego uracil.

21.2.2. Primarna struktura

Primarna struktura nukleinskih kiselina predstavlja redosled vezivanja nukleotidnih jedinki u neprekidni polinukleotidni lanac.

Primarna struktura nukleinskih kiselina se može predstaviti na nekoliko načina u skraćenom obliku zbog velikog broja nukleotida koji sačinjavaju jedan molekul nukleinskih kiselina.

Jedan od načina je upotreba prethodno datih skraćenih oznaka nukleozida uz dodatak slova "p" koje označava fosfatnu grupu. Pisanje slova "p" sa leve strane simbola nukleozida označava njegovu esterifikaciju u C-5' položaju a pisanje sa desne strane esterifikaciju u položaju C-3'. Ponekad se slovo "p" izostavlja i zamenjuje crticom. U poslednje vreme, naročito kod pisanja dužih primarne strukture dužih nizova ne piše se ni crtica nego samo simboli nukleozida pri čemu se podrazumeva da polinukleotidni lanac raste u 5' → 3' pravcu, sa leva na desno. Primarna struktura segmenta DNA koji je prikazan na prethodnoj slici bi prema tome bila: ApCpGpTp ili A-C-G-T ili prosto ACGT.

21.2.3. Nukleotidni sastav nukleinskih kiselina

Nukleotidni sastav predstavlja sastav i međusobni odnos količina nukleotida u molekulu nukleinske kiseline i predstavlja jednu od njihovih najvažnijih karakteristika. Ova karakteristika se daleko lakše određuje od primarne strukture i zbog toga se široko koristi za karakterizaciju pojedinih tipova nukleinskih kiselina međusobno ili iz pojedinih organizama.

Nukleotidni sastav nukleinskih kiselina se određuje analizom produkata hidrolize nukleinskih kiselina. hidroliza nukleinskih kiselina se može obaviti hemijskim metodama (zagrevanje u prisustvu kiselina ili baza) ili enzimatskim metodama uz prisustvo nukleaza. Izdvajanje, identifikacija i kvantifikacija komponenti nukleinskih kiselina se vrši fizičko-hemijskim hromatografskim metodama, najčešće jonoizmenjivačkom hromatografijom.

21.3. SEKUNDARNA STRUKTURA NUKLEINSKIH KISELINA

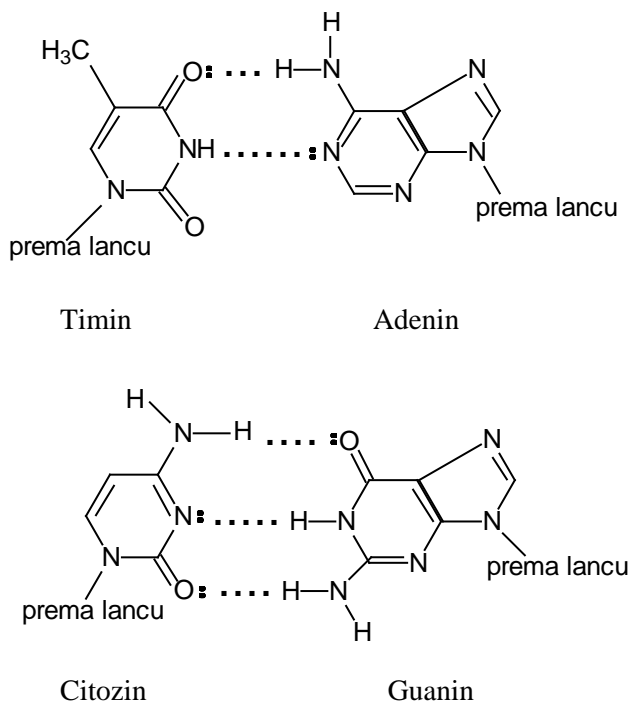
Sekundarna struktura DNA predstavlja prostornu organizaciju polinukleotidnih lanaca u molekuli DNA.

Sekundarna struktura molekula DNA je prvi put objavljena 1953. godine od strane Watsona i Cricka koji su objedinivši radove mnogih autora pre njih te godine njenu strukturu opisali kao dvojni spiralu.

Prema tom modelu molekula DNA se sastoji iz dva polinukleotidna lanca, obavijenih oko centralne ose uz stvaranje dvostruke spirale sa prečnikom od 2 nm. U ovoj dvostrukoj spirali dva polinukleotidna lanca su postavljena antiparalelno jedan u odnosu na drugi tako da je pravac formiranja fosfodiastarskih veza kod jednog lanca 5' → 3' a kod drugog 3' → 5'. Purinske i pirimidinske baze nukleotidnih jedinki se

nalaze unutar dvostruke spirale. Ove baze se nalaze jedna naspram druge, i to tako da se uvek naspram purinske baze nalazi pirimidinska, da bi se održao konstantan prečnik dvostruke spirale, a između njih se grade vodonični mostovi. Baze se ne nalaze slučajno jedna naspram druge nego po utvrđenom pravilu, koje je određeno mogućnošću građenja vodoničnih veza, prema tome baze koje se nalaze jedna naspram druge nazivaju se komplementarne baze a njihova veza komplementarni par. Tako se uvek naspram adenina nalazi timin a naspram guanina citozin tj komplementarni par je AT odnosno GC.

Između A i T formiraju se dve vodonične veze a između G i C tri vodonične veze tako da je veza između G i C nešto čvršća i kompaktnija, nastajanje vodoničnih veza između komplementarnih baznih parova je dato na sledećoj slici:



Slika 21.8. Nastajanje vodoničnih veza između komplementarnih baznih parova

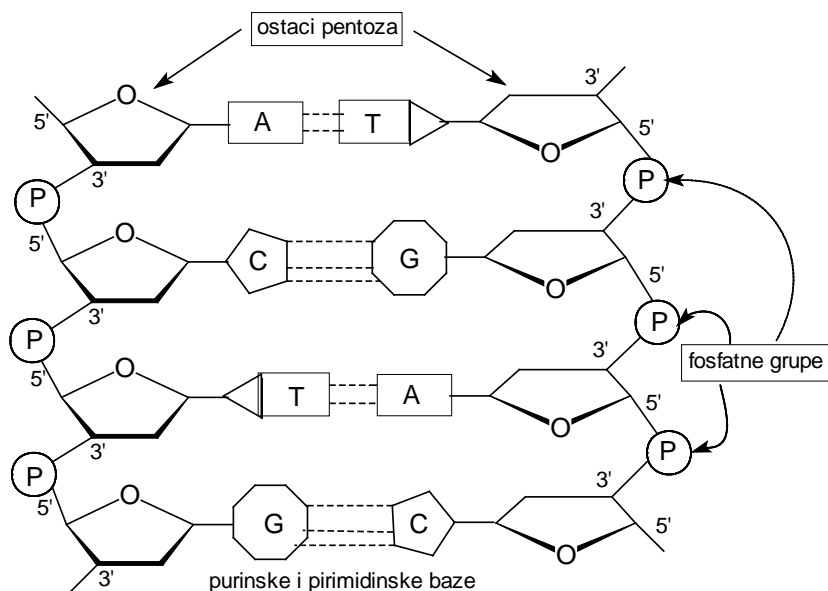
Vodonične veze između komplementarnih baza su jedan od glavnih vidova stabilizacije dvostruke spirale DNA.

Kostur dvostruke spirale sačinjavaju naizmenični ostatci pentoza i fosfatnih grupa a on je i okrenut prema spoljašnosti i kao hidrofilni deo stupa u interakciju sa vodom dok unutrašnji deo spirale, kao hidrofobni deo (purinske i pirimidinske baze) ne dolazi u dodir sa vodom.

Dvostruki lanac DNA je veliki polianjon, s obzirom da su fosfatne grupe okrenute ka vodenoj sredini koja okružuje molekul DNA, i on može da gradi soli sa katjonima i baznim supstancama među kojima su i bazni proteini histoni koji ulaze u

sastav hromozoma. Može se reći da je hromozom ustvari velika so DNA i baznih proteina.

Dva lanca DNA koja čine dvostruku spiralu nisu identična među sobom nego komplementarna, što ustvari znači da primarna sturktura, to jest redosled nukleotida, jednog lanca predodređuje primarnu strukturu, to jest redosled nukleotida drugog lanca.



Slika 21.9. Šematski prikaz komplementarnosti polinukleotidnih lanaca u dvostrukoj spirali DNA

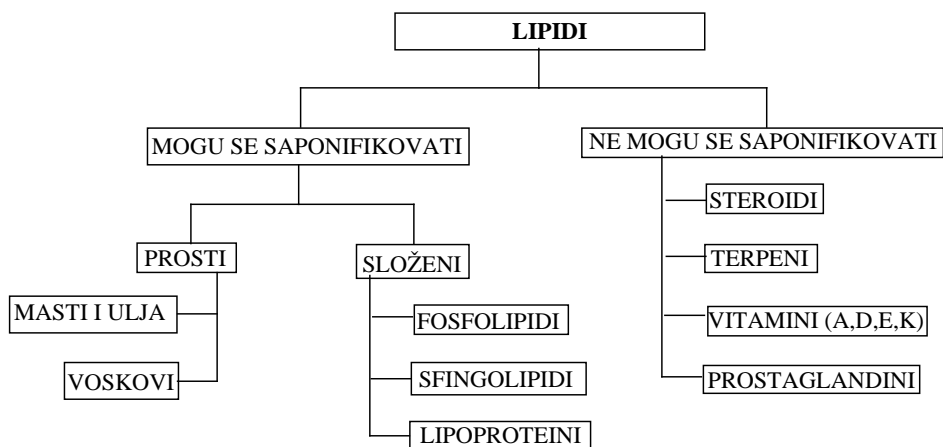
22. LIPIDI

Pod nazivom lipidi podrazumeva se velika grupa hemijski raznorodnih jedinjenja, koja se nalaze u biljnim i životinjskim tkivima, nerastvotljiva u vodi a dobro rastvorljiva u nepolarnim organskim rastvaračima (etar, benzen, petroletar i dr.).

U živim organizmima lipidi imaju niz važnih uloga, koje se izučavaju u biohemiji, ovde ćemo spomenuti samo neke: oni su glavna strukturna komponenta ćelijskih membrana, imaju zaštitnu ulogu (na primer kod kože, listova biljaka), čine važnu grupu rezervnih materija za čuvanje energije kod organizama itd.

22.1. PODELA LIPIDA

Prema sastavu lipidi se mogu podeliti u dve glavne grupe: složeni lipidi (mogu se saponifikovati) i prosti lipidi (ne mogu se saponifikovati). Svaka od ovih grupa dalje se deli na veći broj podgrupa, što je prikazano na sledećoj slici:

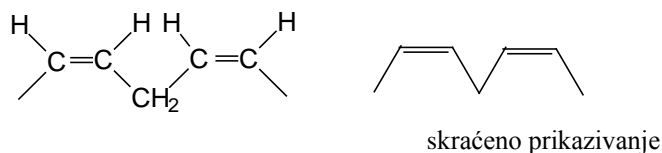


Slika 22.1. Šematski prikaz podele lipida

Lipidi koji se mogu saponifikovati (hidrolizovati) dele se na proste i složene. Prosti lipidi u molekulu sadrže samo C, H i O dok složeni pored ovih elemenata sadže i N i/ili P. Ova grupa lipida sadrži masne kiseline kao komponente i one će posebno biti obrađene . U okviru ovog udžbenika biće obrađene masti i ulja, voskovi i fosfolipidi. Od lipida koji se ne mogu saponifikovati biće obrađeni steroidi, terpeni i prostaglandini.

22.2. MASNE KISELINE

Masne kiseline su organske kiseline koje obavezno ulaze u sastav složenih lipida. To su monokarboksilne kiseline sa nerazgranatim ugljovodoničnim nizom i obično sadrže paran broj ugljenikovih atoma. Mogu biti zasićene i nezasićene. Nezasićene masne kiseline u svom molekulu sadrže jednu ili više dvostrukih veza koje imaju cis konfiguraciju (Slika 22.2).



Slika 22.2. Cis konfiguracija dvostrukih veza u molekulu masne kiseline

Broj ugljenikovih atoma u molekulama masnih kiselina kreće se u granicama od 4 do 22, a najzastupljenije masne kiseline u lipidima su one sa 16 ili 18 ugljenikovih atoma. Najvažnije masne kiseline lipida su prikazane u sledećoj tabeli.

Tabela 22.1. Najvažnije masne kiseline lipida

Trivijalni naziv	broj C atoma i broj dvostrukih veza	položaj dvostrukih veza	sistemska naziv	formula
Zasićene masne kiseline				
Buterna	C4		butanska	C_3H_5-COOH
Kapronska	C6		heksanska	$C_5H_{11}-COOH$
Kaprilna	C8		oktanska	$C_7H_{15}-COOH$
Kaprinska	C10		dekanska	$C_9H_{19}-COOH$
Laurinska	C12		dodekanska	$C_{11}H_{23}-COOH$
Miristinska	C14		tetradekanska	$C_{13}H_{27}-COOH$
Palmitinska	C16		heksadekanska	$C_{15}H_{31}-COOH$
Stearinska	C18		oktadekanska	$C_{17}H_{35}-COOH$
Arahidna	C20		eikozanska	$C_{19}H_{39}-COOH$
Nezasićene masne kiseline				
Oleinska	C18:1	9	9-oktadecenska	$C_{17}H_{33}-COOH$
Linolna	C18:2	9,12	9,12-oktadekadienska	$C_{17}H_{31}-COOH$
Linoleinska	C18:3	9,12,15	9,12,15-oktadekatrienska	$C_{17}H_{29}-COOH$
Arahidonska	C20:4	5,8,11,14	5,8,11,14-eikozatetraenska	$C_{19}H_{31}-COOH$

U lipidima čoveka i životinja najvažnije zasićene masne kiseline su palmitinska i stearinska a nezasićene oleinska, linolna i linoleinska. Posebno treba istaći ulogu polinezasićenih masnih kiselina (linolne i linoleinske kiseline) kao esencijelnih masnih kiselina za čoveka jer se u organizmu ne mogu sintetizovati nego se moraju unositi hranom. Ove, esencijelne masne kiseline nalaze se uglavnom u biljnim mastima i uljima.

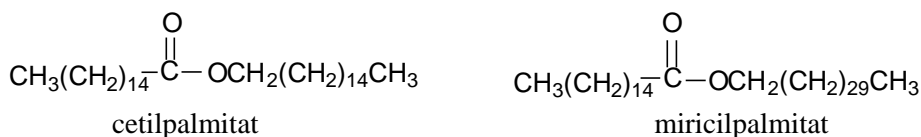
22.3 VOSKOVI

Voskovi su estri viših masnih kiselina s višim monohidroksilnim alkoholima. Kako kiseline tako i viši alkoholi koji ulaze u sastav voskova imaju od 8 do 36 ugljenikovih atoma u nizu, obično paran broj a niz C-atoma nije račvast. Prirodni voskovi pored ovih estara sadrže i značajan udeo primesa (i do 50%) koje se sastoje od oksikarboksilnih kiselina, slobodnih alkohola, ugljovodonika i smolastih materija. Osobine prirodnih voskova nisu određene osobinama estara koji ih sačinjavaju, nego osobinama primesa s obzirom na njihov udeo.

Prema poreklu voskovi se dele na životinjske i biljne. Kod čoveka i životinja voskovi su sastavni deo zaštitnog premaza na koži, kod ovaca mast iz vune (lanolin) sprečava kvašenje vune, kod biljaka voskovi na površini lista čine zaštitni sloj koji sprečava isušivanje biljaka.

Prirodni voskovi su na sobnoj temperaturi čvrsti, a najvažnija osobina tačka topljenja se kreće u granicama od 40 do 60 °C. Teže se rastvaraju u rastvaračima koji inače služe za rastvaranje masti a takođe se i teže saponifikuju nego masti i ulja.

Najpoznatiji životinjski voskovi su spermacet (vosak iz glave kita ulješure) i pčelinji vosak. Glavna komponenta spermaceta je cetilpalmitat a pčelinjeg voska miricilpalmitat, strukturne formule ovih estara su prikazane na sledećoj slici:



Slika 22.3. Najpoznatiji životinjski voskovi

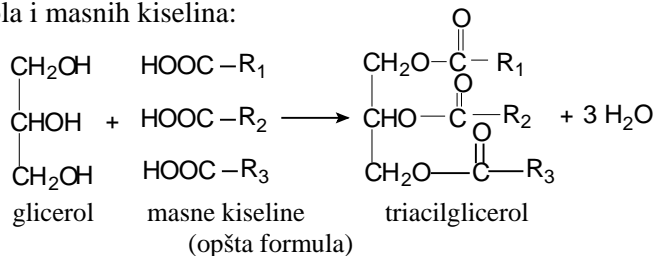
Najpoznatiji biljni voskovi su karnauba vosak i orikuri vosak, koji se dobijaju sa listova brazilskih palmi, sastoje od smeše estara kiselina i alkohola koji sadrže uglavnom 32 do 34 ugljenikova atoma.

Voskovi se uglavnom upotrebljavaju za poliranje, impregnaciju, i u kozmetici i medicini.

22.4. Masti i ulja - acilgliceroli

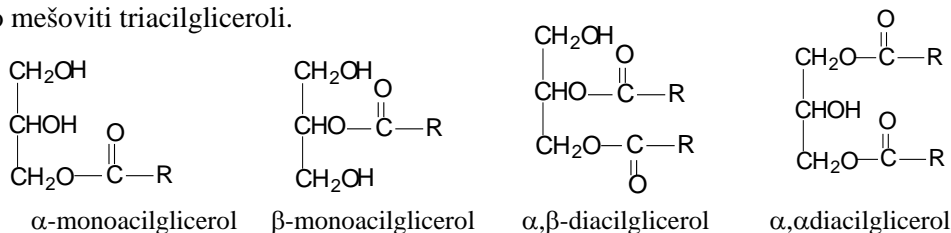
Masti i ulja su estri viših masnih kiselina i trohidroksilnog alkohola glicerola. Triacilgliceroli čvrstog ili polučvrstog agregatnog stanja na sobnoj temperaturi se nazivaju mastima dok tečni triacilgliceroli na istoj temperaturi uljima.

Nastajanje molekula triacilglicerola se može prikazati kao reakcija esterifikacije glicerola i masnih kiselina:



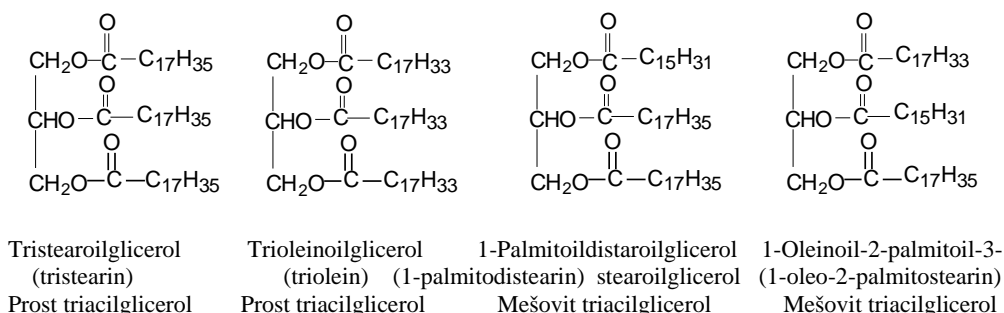
Za jednu molekulu glicerola mogu se tri molekule masne kiseline, ukoliko se veže samo jedna molekula onda imamo monoacilglicerole a ako se vežu dve molekule masnih kiselina onda su to diacilgliceroli.

Kod triacilglicerola, ukoliko se za glicerol vežu tri iste masne kiseline takvi triacilgliceroli se nazivaju prosti a ako su molekuli masnih kiselina različiti onda su to mešoviti triacilgliceroli.



Slika 22.4. Mono i diacilgliceroli

Sledeća slika prikazuje neke proste i mešovite triacilglicerole.



Slika 22.5. Neki prosti i mešoviti triacilgliceroli

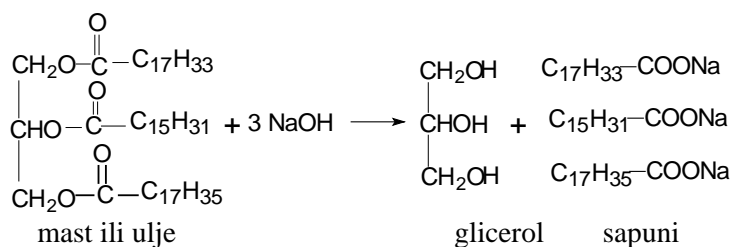
Prirodne masti i ulja su smeše različitih triacilglicerola, diacilglicerola, monoacilglicerola i masnih kiselina a njihov sastav je karakterističan za svaku mast ili ulje u zavisnosti od porekla. S obzirom na strukturu moguć je veliki broj triacilglicerola, i u principu je moguće odrediti udeo svakog pojedinog triacilglicerola u pojedinim mastima i uljima. Ovakve analize su dugotrajne i skupe pa se danas ne rade nego se određuje udeo pojedinih masnih kiselina jer u biti od njih zavise osobine pojedinih masti i ulja. Tako, na primer, ulja koja su uglavnom biljnog porekla sadrže veći udeo nezasićenih masnih kiselina dok masti, koje su uglavnom životinjskog porekla sadrže veći udeo zasićenih masnih kiselina. Udeo pojedinih grupa masnih kiselina u uljima i mastima različitog porekla prikazan je u tabeli 2, zajedno sa pojedinim karakteristikama masti i ulja.

22.4.1. Hemijske osobine i karakteristike masti i ulja

Triacilgliceroli su neutralni molekuli to jest ne sadrže grupe koje nose naelektrisanje niti imaju polarnih grupa i shodno tome ne rastvaraju se u vodi nego u nepolarnim organskim rastvaračima. Hemijske osobine masti i ulja određene su prisustvom estarske veze u molekulu i osobinama masnih kiselina koje ulaze u njihov sastav (da li su zasićene ili nezasićene). U okviru ovog poglavlja razmotriće se reakcije saponifikacije, hidrogenacije kao i oksidacija i polimerizacija masti i ulja. Pored toga, biće reči i o nekim karakteristikama masti i ulja kao što su jodni i saponifikacioni broj na osnovu kojih se može dosta dobro steći utisak o osobinama i kvalitetu masti i ulja.

22.4.1.1. Saponifikacija masti i ulja

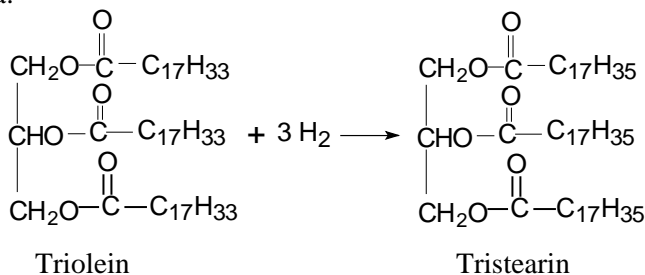
Kada se triacilgliceroli zagrevaju u vodi u prisustvu baza (kao što su natrijum-hidroksid, kalijum-hidroksid, kalcijum-hidroksid itd.) dolazi do razlaganja estarske veze pri čemu nastaje glicerol i alkalne soli viših masnih kiselina, **sapuni**. Ova reakcija se može prikazati sledećom hemijskom jednačinom:



Velika količina otpadne masnoće se prerađuje na ovaj način pri čemu oba proizvoda koja se dobijaju i glicerol i sapuni imaju veliku primenu.

22.4.1.2. Hidrogenacija ulja

Triacilgliceroli koji sadrže veći udeo nezasićenih masnih kiselina, a to su obično ulja, mogu se tretiranjem sa vodonikom u prisustvu katalizatora prevesti u triacilglicerole koji sadrže samo zasićene masne kiseline. Tokom ove reakcije dolazi do adicije vodonika na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina i one prelaze u zasićene. Ova hemijska reakcija može se predstaviti sledećom hemijskom jednačinom, na primeru trioleina:



Ova reakcija se u industrijskim razmerama koristi za proizvodnju biljne masti i margarina od biljnih ulja.

22.4.1.3. Užegnuće i polimerizacija masti i ulja

Usled prisutva nezasićenih masnih kiselina, pri dužem stajanju na vazduhu dolazi do oksidacije pri čemu nastaju složene smeše raznih isparljivih aldehida, ketona i nižih masnih kiselina usled čega masti i ulja poprimaju neprijatan miris. U nekim slučajevima uzročnici ovog nepoželjnog procesa mogu biti mikroorganizmi. Da bi se masti i ulja, koji značajan činilac ishrane ljudi, što duže sačuvala upotrebljiva dodaju im se supstance koje znatno usporavaju proces oksidacije masti, antioksidanti.

Ulja koja imaju velik udeo nezasićenih masnih kiselina sa dve ili više dvostrukih veza imaju osobinu da absorbuju kiseonik kada se izlože vazduhu, posebno kada se nalaze u tankom sloju, pri tome nastaju peroksidi koji katalizuju polimerizaciju nezasićenih delova molekula triacilglicerola. Proces polimerizacije se zapaža po tome što ulja očvrstnu, a kada su naneta u vidu tankog sloja dolazi do stvaranja tankog elastičnog filma koji je vodonepropustan. Ulja koja imaju ovu osobinu, da očvrstnu na vazduhu, u zavisnosti od intenziteta procesa i čvrstine dobijenog filma nazivaju se sušiva odnosno polusušiva ulja. Ulja koja se ne

stvrđnjavaju na vazduhu nazivaju se nesušiva ulja. Ova osobina sušivih ulja koristi se za izradu uljanih boja (farbi) koja su, ustvari, mešavina sušivog ulja, pigmenta, razređivača i sikativa. Sikativi služe za ubrzavanje procesa sušenja ulja, razređivač za dobijanje tankog filma ulja a pigment služi da film dobije željenu boju. Najpoznatije sušivo ulje je laneno ulje.

22.4.1.4. Karakteristike masti i ulja

Kao što ranije već rečeno, najbitnije hemijske karakteristike masti i ulja su prisustvo estarske veze (mogućnost saponifikacije) i nezasićenost. Za potrebe prakse, radi brze, lake i jeftine karakterizacije masti i ulja razvijeni su mnogi načini njihove hemijske karakterizacije na osnovu kojih se dosta dobro može suditi o nekoj za praksu veoma važnoj osobini masti i ulja. Zajedničko za ove načine karakterizacije je da su to dogovorne veličine čiji je način određivanja propisan standardima, da se mogu relativno brzo izvesti, ne zahtevaju skupu opremu, rezultati se mogu porediti itd. Od mnogih karakteristika masti i ulja ovde će biti spomenuti samo saponifikacioni i jodni broj.

Saponifikacioni broj predstavlja broj miligrama kalijum-hidroksida koji je potreban za potpunu saponifikaciju jednog grama masti i ulja. S obzirom da se masne kiseline koje se nalaze u mastima i uljima razlikuju po molskoj masi a i da se u mastima mogu nalaziti neke primese koje ke reaguju sa kalijum-hidroksidom sledi da će za saponifikaciju iste mase različitih masti trebati različite mase baze, kalijum-hidroksida.

Tabela 22.2. Sastav masnih kiselina i karakteristike nekih masti ulja

Vrsta ulja i masti	Poreklo	Karakteristika		Udeo masnih kiselina (%)						o s t a l o	
		saponifikacioni broj	jodni broj	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3		
Biljne masti	kokos	250-260	8-10	17-20	4-10	1-5	2-10	2	-	a	
	palma	195-210	45-55	1-3	35-45	3-6	38-40	5-11			
Životinjske masti	puter	215-235	25-45	8-10	23-26	10-15	30-40	4-5		b	
	svinjska mast	195-200	45-65	1-2	28-32	12-20	40-50	6-7			
	loj	190-200	30-45	2-3	25-35	15-35	35-50	2-4			
Biljna ulja	ne sušiva	ricinus	175-185	80-90		1		9	3-8		c
		maslina	185-200	75-95	0-1	5-15	1-4	70-85	5-15		
		repica	170-180	95-105	0-2	0-1	0-2	20-40	10-15		d
	polu sušiva	kukuruz	185-195	115-130	0-2	7-12	3-4	45-50	35-45		
		pamučno ulje	190-195	105-115	0-2	20-25	1-2	25-35	40-50		
	sušiva	soja	190-195	125-135	0-1	5-10	2-4	20-30	50-60	4-8	
		suncokret	190-195	120-135	-	10-15	10-15	22-40	51-70		
lan	190-196	170-205	-	4-6	2-5	10-40	3-45	25-60			
Životinjska ulja	svinjsko ulje	190-195	46-70	-	20-25	15-18	45-55	8-10			
	riblje ulje	185-195	120-190	6-8	10-16	1-2	6-15	10-15	10-12	e	

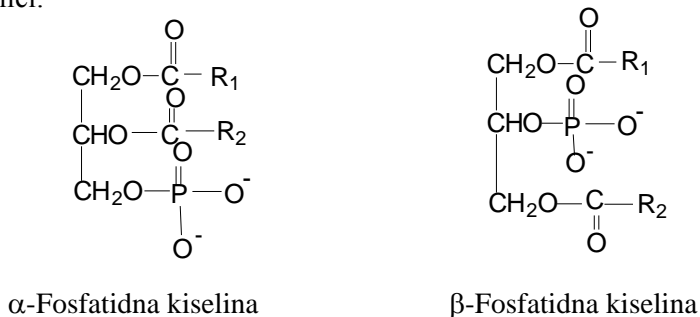
Jodni broj je merilo stepena nezasićenosti masti i ulja i definiše se kao broj grama joda koji adira sto grama masti ili ulja. Postoji jaka korelacija između jodnog broja i sadržaja nezasićenih masnih kiselina, što je neći jodni broj to je i veći sadržaj nezasićenih masnih kiselina.

U sledećoj tabeli prikazan je sastav masnih kiselina i karakteristike nekih masti ulja svrstanih po poreklu i sušivosti.

- sadrži oko 10% C8:0 i C10:0 i 45-50% C12:0
- sadrži 3-4% C4:0 i 2-3% C8:0, C10:0 i C12:0
- sadrži 80-93% ricinolne kiseline, 12-oksi-9-oktadecenska, $C_{17}H_{32}(OH)-COOH$
- sadrži 40-50% eruka kiseline, cis-13-dokozenka, $C_{21}H_{41}-COOH$
- sadrži 20-25% nezasićenih kiselina C20 i 10-18% nezasićenih kiselina C22

22.5. FOSFOGLICERIDI

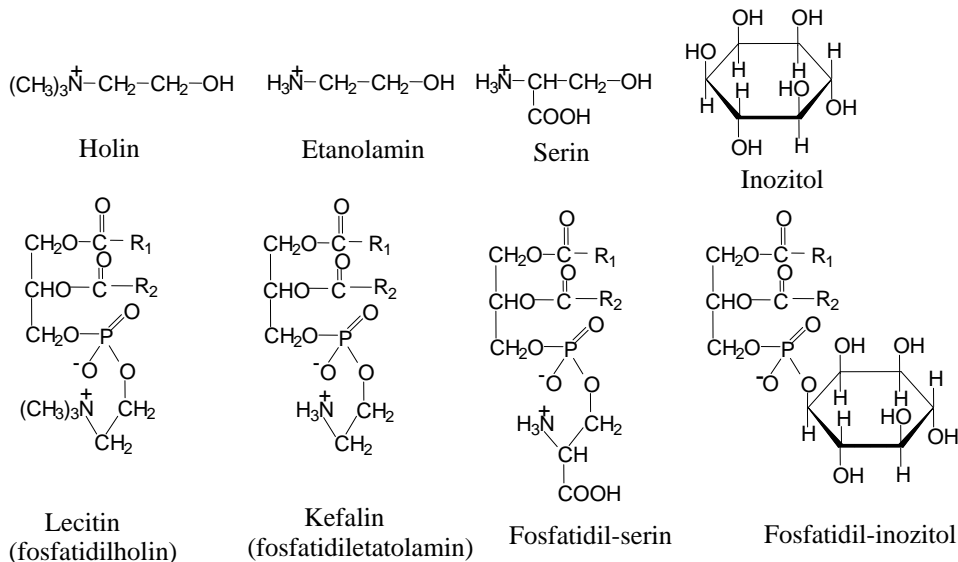
Fosfogliceridi su veoma značajna grupa složenih lipida. Obavezni su sastojak ćelijskih membrana i imaju značajnu strukturnu ulogu. Potpunom hidrolizom fosfoglicerida pored glicerola i viših masnih kiselina nastaje fosforna kiselina i alkohol. Delimičnom hidrolizom fosfoglicerida obavezno nastaje fosfatidna kiselina, koja ujedno predstavlja osnovno jedinjenje iz kojeg se izvode sve vrste fosfoglicerida, i javlja se kao dva izomera u zavisnosti od toga koja OH grupa glicerola je esterifikovana. Opšta strukturna formula izomera fosfatidne kiseline je data na sledećoj slici:



Slika 22.6. Opšta strukturna formula izomera fosfatidne kiseline

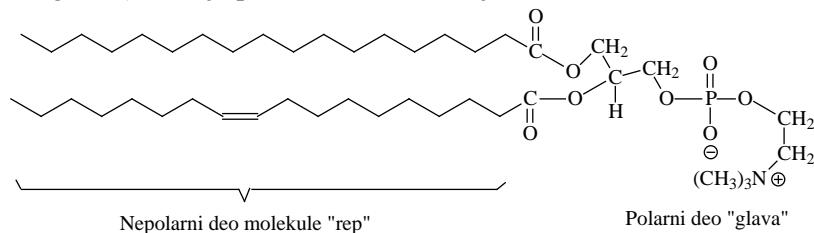
Dve hidroksilne grupe u glicerolu esterifikovane masnim kiselinama dok je treća esterifikovana fosfosnom kiselinom. U sastav prirodnih fosfoglicerida ulaze raznovrsne masne kiseline a najviše su zastupljene one sa 16 i 18 ugljenikovih atoma u molekulu. Zasićene masne kiseline se obično vezuju za kranje hidroksilne grupe glicerola dok se nezasićene vezuju za srednju hidroksilnu grupu. Pošto fosforna kiselina ima još dve slobodne hidroksilne grupe ona može dalje biti esterifikovana sa nekim alkoholom i kod fosfoglicerida su nađeni estri sa aminoalkoholima (holin ili etanolamin), aminokiselinom serinom i heksahidoksilnim alkoholom inozitolom.

Strukture alkoholnih komponenti fosfoglicerida kao i samih fosfoglicerida su date na sledećoj slici:



Slika 22.7. Strukture alkoholnih komponenti fosfoglicerida kao i samih fosfoglicerida

Najvažnija osobina fosfoglicerida je njihova bifilnost, koja je uslovljena prisustvom u molekulu kako nepolarnih, hidrofobnih, a tako i polarnih, hidrofinih, disosovanih grupa. kod lecitina, ugljovodonični radikali ostataka masnih kiselina imaju ulogu nepolarnog dela molekula (takozvani "rep") dok fosfatna grupa i pozitivno naelektrisani atom azota u holinu imaju ulogu polarnog dela molekula (takozvana "glava"). Ovo je prikazano na sledećoj slici:



Slika 22.8. Bifilnost fosfoglicerida

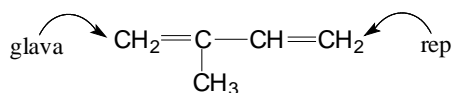
Zahvaljujući ovakvoj strukturi, ova jedinjenja u emulzijama, gde postoji granična površina između dve faze (od kojih je jedna hidrofilna a druga hidrofobna), deluju kao dobri emulgatori pospešujući mešanje dveju faza. Upravo na ovome i zasniva njihova široka primena u hemijskoj i prehrambenoj industriji.

U kontaktu sa polarnom, hidrofilnom sredinom, na primer sa vodom, ova jedinjenja formiraju dvosloj u kome su nepolarni delovi molekula okrenuti ka unutrašnjosti dok su polarni delovi okrenuti prema vodenoj sredini. Zahvaljujući ovoj osobini ova jedinjenja čine glavni deo ćelijskih membrana (njihov udeo u

membranama se kreće od 40 do 90%) i pojednom modelu građe ćelijske membrane, ona upravo predstavlja fosfolipidni dvosloj.

22.6. TERPENI

Terpeni spadaju širu grupu jedinjenja koja se nazivaju izoprenoidi a sastavljeni su od izoprenskih jedinaka, takozvane C5 jedinke, koje se ponavljaju u veoma različitim otvorenim i prstenastim strukturama. Strukturna formula izoprena (2-metil-1,4-butadien) prikazana je na sledećoj slici:



Slika 22.9. Strukturna formula izoprena

Kod većine izoprenoida izoprenski fragmenti su sjedinjeni po principu "glava za rep", što znači da je glava jedne izoprenske jedinice vezana za rep iduće i tako dalje.

Izoprenoidna jedinjenja ukoja se nalaze u prirodi sastoje se iz različitog broja izoprenskih jedinaka i po tome su i klasifikovana što je prikazano u sledećoj tabeli.

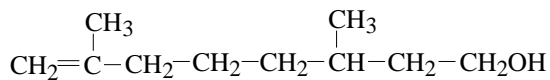
Ova jedinjenja su sastojak etarskih ulja mnogih biljaka (nane, limuna, ruže itd.). Ove supstance daju mnogim biljkama i cveću miris pa se i danas koriste u za izradu mirisa i parfema u kozmetici a takođe kod izrade začina. Neki terpeni su poznati od davnih vremena i koristili su se kao lek (na primer kamfor).

Tabela 22.3. Podela terpena

Naziv	Broj izoprenskih jedinaka	Dalja podela	Primeri	Nalaženje
Terpeni (C10)	2	aciklični	mircen	
		monociklični	limonen, mentol	kora limuna, nana
		biciklični	kamfor	kamforovo drvo
Seskviterpeni (C15)	3	aciklični	farnesol	miris pokošenog sena
		monociklični	bisabolen	kamilica
		biciklični	azulen	kamilica
Diterpeni (C20)	4	aciklični	fitol	deo molekule hlorofila
		ciklični	vitamin A	svi organizmi
Triterpeni (C30)	6	aciklični	skvalen	ulje morskog psa
		ciklični	ambrein	ambra iz kita ulješure
Tetraterpeni (C40)	8	aciklični	likopen	crvena boja paradajza
		ciklični	karotenoidi	većina biljaka
Politerpeni	veliki broj		kaučuk	kaučukovo drvo

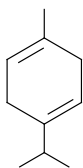
Pregled struktura važnijih terpena po grupama iz prethodne tablele:

Terpeni (C₁₀)
aciklični:

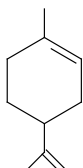


Citronelol (etarsko ulje geranijuma)

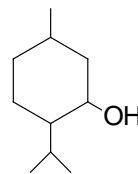
monociklični:



γ - terpinen
(etarsko ulje korijandera)

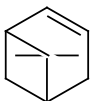


d – limonen
(limun, narandža)

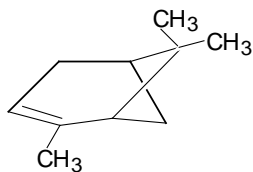


mentol
(etarsko uljenane)

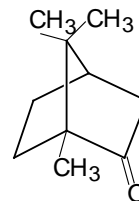
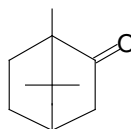
biciklični



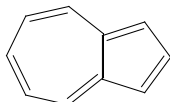
α - pinen
(terpentinsko ulje)



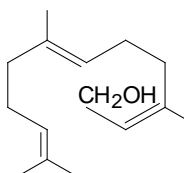
kamfor
(kamforovo drvo)



Seskviterpeni (C₁₅)

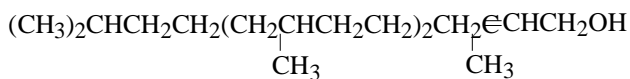


azulen
(etarsko ulje kamilice)

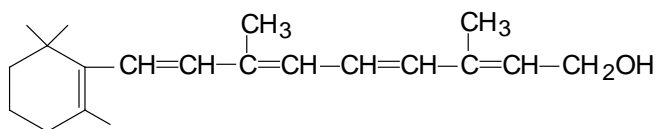


farnezol
(miris pokošenog sena)

Diterpeni (C₂₀)

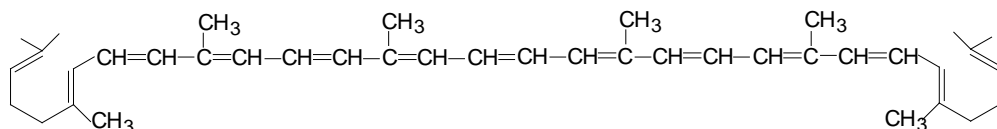


fitol (sastojak klorofila)

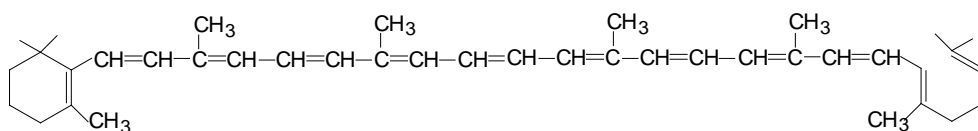


vitamin A

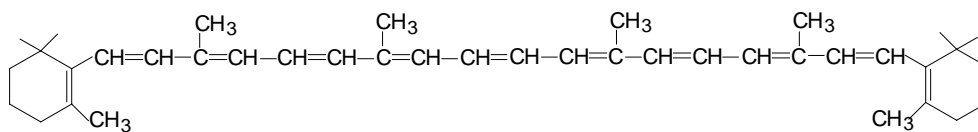
Triterpeni (C₃₀)



likopen (crvena boja paradajza)



γ - karoten

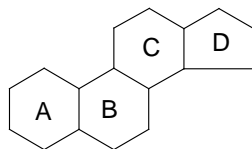


β - karoten

β i γ - karoten predstavljaju žute pigmente većine biljaka.

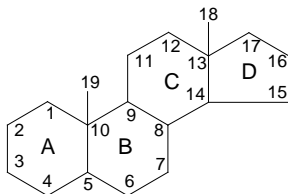
22.7. STEROIDI

Steroidi su grupa jedinjenja u čijoj osnovi leži cikloperhidrofenantrenski sistem prstenova. Ovaj sistem je prikazan na sledećoj slici:



Slika 22.10. Cikloperhidrofenantrenski sistem prstenova

Sistem se sastoji od tri kondezovana prstena cikloheksana (prstenovi A, B i C) i jednog ciklopentanskog prstena (prsten D). Uvođenjem dve metil grupe na C atome 10 i 13 nastaje ugljovodonik steran, čijom daljom supstitucijom nastaju svi steroidi. Sledeća slika prikazuje ugljovodonik steran sa odgovarajućom numeracijom C atoma.



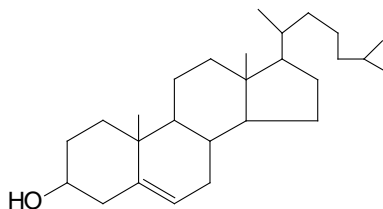
Slika 22.11. Ugljovodonik steran

U pogledu strukture steroidi se retko javljaju kao ugljovodonici a daleko češće kao jedinjenja sa kiseonikom i to sa alkoholnom, aldehidnom, keto i karboksilnom funkcionalnom grupom. U prirodi su nađena jedinjenja gde je najčešća supstitucija steranskog ugljovodonika u položajima 3, 7 i 11 a ređe 7 i 12.

Steroidi se dele na tri grupe jedinjenja: sterole, žučne kiseline i steroidne hormone.

Steroli su jedinjenja koja u molekulu sterana sadrže jednu ili više hidroksilnih grupa. Najčešće supstituisan položaj sa OH grupom kod sterola je C-3.

Po poreklu se dele na životinjske sterole – zoosterole i biljne – fitosterole. Tipični predstavnik zoosterola je holesterol.



Slika 22.12. Holesterol

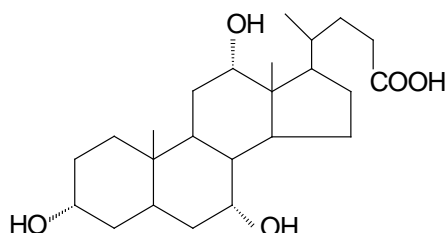
Holestrol je prisutan skoro u svakom životinjskom tkivu a najviše ga ima u mozgu, kičmenoj moždini i žučnim kamencima. U telu čoveka mase oko 70 kg nalazi se oko 210 g holesterola. Derivati ove supstance se talože u ljudskim arterijama uzrokujući povišeni krvni pritisak.

Fitosteroli imaju sličnu strukturu kao i holesterol, OH grupu na C-3, dvostruku vezu na C-5 samo se razlikuju po supstituentu u položaju C-17.

22.7.1. Žučne kiseline

Žučne kiseline su steroidna jedinjenja koja sadrže karboksilnu grupu i nekoliko hidroksilnih grupa. Ova jedinjenja ulaze u sastav žuči i u organizmu potpomažu iskorišćavanje lipida unetih hranom tako što vrše njihovo emulgovanje te su oni podložniji delovanju lipaza.

U molekulama žučnih kiselina u položaju C-17 nalazi se alifatični bočni niz od 5 ugljenikovih atoma na čijem se kraju nalazi karboksilna grupa. Hidroksilne grupe nalaze se u položajima 3,7 i 12. U žuči čoveka najzastupljenija je holna kiselina koja sadrži tri OH grupe.



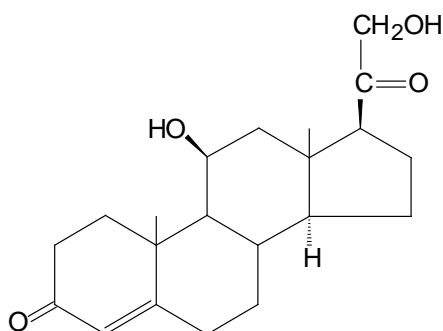
Slika 22.13. Holna kiselina

Ostale žučne kiseline prisutne kod čoveka i ostalih organizama uglavnom se razlikuju po broju OH grupa i njihovom rasporedu u položajima 3, 7 i 12.

U organizmu se žučne kiseline nalaze u vidu amida, sjedinjene su preko peptidne veze sa glicinom (H_2N-CH_2-COOH) ili taurinom ($H_2N-CH_2-CH_2-SO_3H$).

22.7.2. Steroidni hormoni

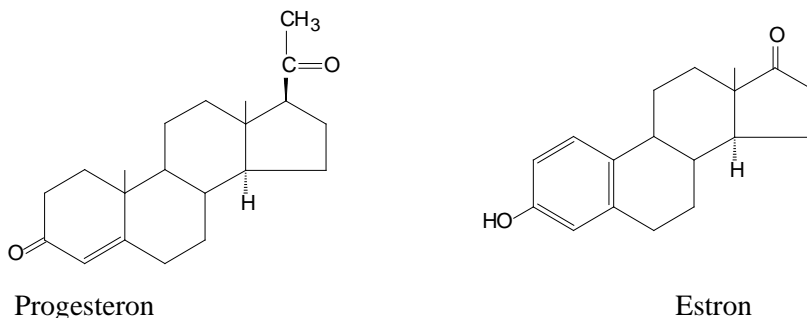
Steroidne hormone delimo u dve grupe: kortikosteroidi i polni hormoni. Kortikosteroidi (poznato ih je oko 40) sintetišu se u kori nadbubrežne žlezde i učestvuju u regulaciji metabolizma ugljenih hidrata i soli. U bočnom nizu na položaju C-17 nalaze se dva atoma ugljenika u obliku hidroki ketona. Kao primer navešćemo strukturu kortikosterona, hormona koji deluje kao antagonist insulina, pri čemu se povećava nivo glukoze u krvi.



Slika 22.14. Kortikosteron

Polni hormoni sintetišu se u polnim žljezdama i regulišu polne funkcije, dele se na ženske (estrogeni i gestageni) i muške (androgeni) polne hormone.

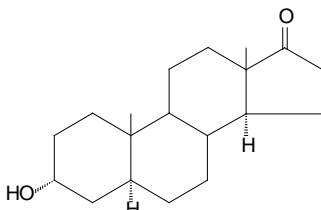
Progesteron je hormon trudnoće a estron je hormon koji reguliše menstrualni ciklus žena.



Slika 22.15. Ženski polni hormoni

Progesteron je veoma sličan kortikosteroidima dok je za estron karakteristično prisustvo aromatičnog prstena i nedostatak bočnog niza u C-17 i metil grupe na C-10.

Androgeni stimulišu razvitak sekundarnih muških polnih odlika i kao primer navešćemo androsteron.



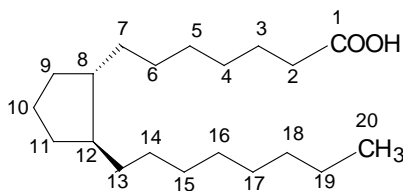
Slika 22.16. Androsteron

Struktura ovog hormona ima sličnosti sa strukturom estrona, kod oba jedinjenja prisutna je keto grupa na C-17, međutim kod androsterona nemamo aroatični prsten A i prisutna je metil grupa na C-10.

22.8. Prostaglandini

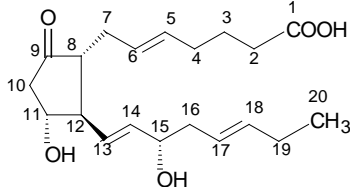
Prostaglandini spadaju u grupu lipida i predstavljaju grupu niskomolekularnih bioregulatora sa visokom biološkom aktivnošću i širokim spektrom delovanja. Oni utiču na krvni pritisak, opuštanje i kontrakcije glatkih mišića, lučenje stomачne kiseline, telesnu temperaturu, unos hrane itd.

Sa hemijske strane, prostaglandini su derivati masnih kiselina C20, i možemo ih smatrati derivatima prostanske kiseline, koja inače ne postoji u prirodi nego je dobijena sintetski.



Slika 22.17. Prostanska kiselina

Ova osnovna struktura kod prostaglandina se transformiše uvođenjem jedne, dve ili tri dvostruke veze, jedne ili dve OH grupe a ponekad i karbonilne grupe. Kao primer navešćemo jedan prostaglandin iz grupe E.



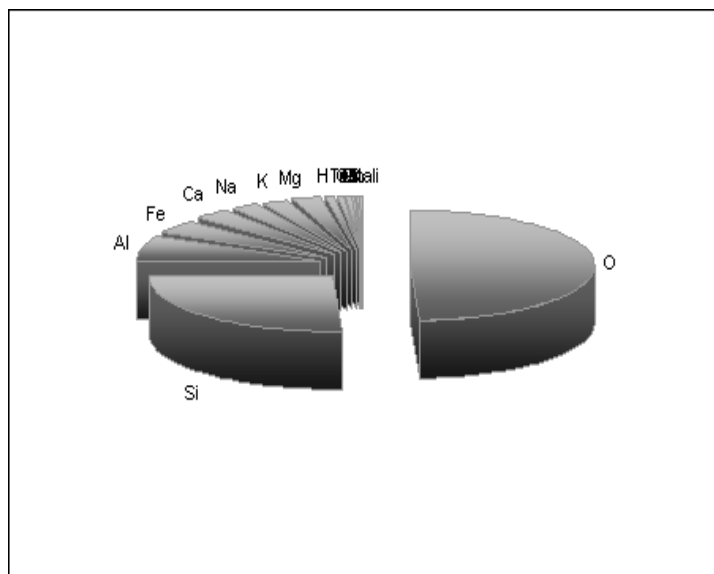
Slika 22.18. Prostaglandin iz grupe E

23. RASPROSTRANJENOST POJEDINIH ELEMENATA U PRIRODI



Svi ekosistemi Zemlje čine funkcionalnu celinu nazvanu biosfera (sfera života). Biosferu sačinjavaju delovi ostalih Zemljinih sfera: atmosfera (sloj vazduha koji čini perifernu oblogu naše planete), hidrosfera (vodeni omotač Zemlje) i litosfera (spoljašnji, površinski, tvrdi pokrivač Zemlje), naseljene živim bićima. U biosferi se objedinjuju svi stupnjevi organizacije živog sveta tako da biosfera predstavlja vrhunski biološki sistem.

Element	Mas. Udeo, %
O	49,13
Si	26
Al	7,45
Fe	4,2
Ca	3,25
Na	2,4
K	2,35
Mg	2,35
H	1
Ti	0,61
C	0,35
Cl	0,2
P	0,12
S	0,1
Mn	0,1
Ostali	0,4



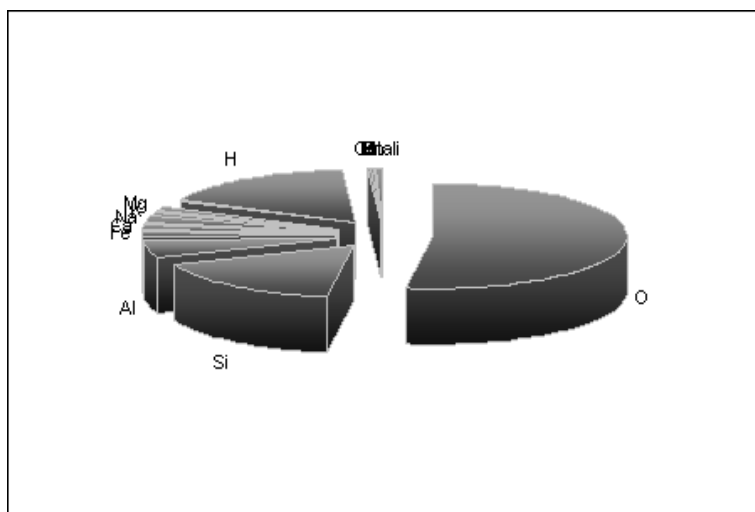
Slika 23.1. Maseni udeo pojedinih elemenata u prirodi

Hemijski elementi se u prirodi nalaze u sastavu litosfere (prostire se do dubine od 16 km zemljine kore), hidrosfere (okeani, mora, jezera, reke), atmosfere i biosfere.

Petnaest elemenata čine 99,60% ukupne mase svih supstanci koje su činioci litosfere, hidrosfere atmosfere i biosfere, dok ostalih 73 elementa čine samo 0,4% ukupne mase (Slika 23.1). Najzastupljeniji je kiseonik sa 49,13%, silicijum sa 26% aluminijum sa 7,45% itd. Ukoliko posmatramo zastupljenost pojedinih atoma u prirodi vidimo da je kiseonik daleko najzastupljeniji jer broj njegovih atoma iznosi više od polovine ukupnog broja svih atoma (52,33%). Po zastupljenosti su sledeći silicijum (26%) i vodonik (16,95%) dok su ostali atomi zastupljeni u znatno manjem procentu. (Slika 23.2).

Zanimljivo je da ugljenik čini samo 0,35 % mase od ukupne količine svih elemenata i samo 0,14% od ukupnog broja atoma ali ipak čini osnovu svih organskih jedinjenja i celokupnog živog sveta na Zemlji.

Element	Udeo atoma, %
O	52,32
Si	16,67
Al	5,53
Fe	1,5
Ca	1,48
Na	1,95
K	1,08
Mg	1,39
H	16,95
Ti	0,22
C	0,14
Cl	0,03
P	0,04
S	0,03
Mn	0,03
Ostali	0,64



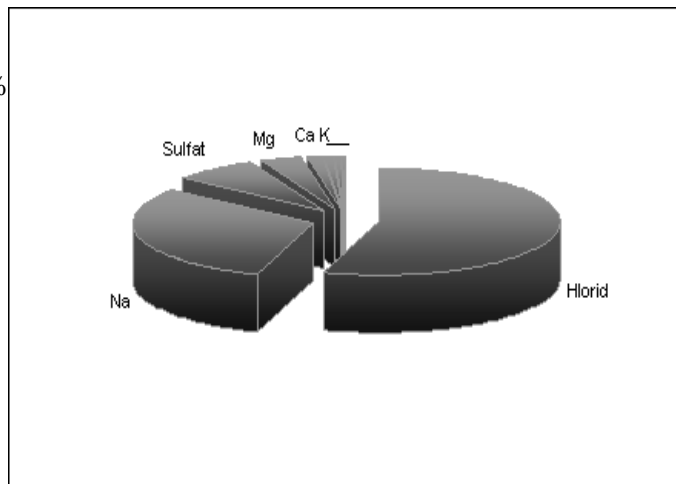
Slika 23.2. Udeo pojedinih atoma elemenata u prirodi

Voda je najbolji rastvarač i u manjoj ili većoj meri može da rastvori svaku supstancu. Zato su vode, a naročito morska, bogate različitim jonima. Najrasprostranjeniji joni u morskoj vodi su kako se moglo i očekivati Cl^- (55,55%) i Na^+ (30,61%), zatim joni SO_4^{2-} (7,68%) i Mg^{2+} (3,69%). Ostali joni su zastupljeni u mnogo manjoj meri (Slika 23.3.).

Zemljina atmosfera je sloj gasova koji okružuju planetu Zemlju i koji zadržava Zemljina gravitacija. Sadrži oko četiri petine azota i jednu petinu kiseonika, dok su količine ostalih gasova neznatne ili u tragovima. Atmosfera štiti život na Zemlji apsorbujući ultraljubičasto sunčevo zračenje i smanjujući temperaturne

ekstreme između dana i noći. Atmosfera je sastavljena od 75.523% N₂, 23.133% O₂, 1.288% Ar, 0.053% CO₂, 0.001267% Ne, 0.00029% CH₄, 0.00033% Kr, 0.000724% He i 0.0000038 % H₂.

Sastojak	Mas. udeo, %
Hlorid	55,06
Na	30,61
Sulfat	7,68
Magnezijum	3,69
Kalcijum	1,16
Kalijum	1,1
Bikarbonat	0,41
Bromid	0,19
Borat	0,07
Stroncijum	0,03



Slika 23.3. Najrasprostranjeniji sastojci morske vode (%)

Koliko je do sada poznato, Zemlja je jedino mesto u svemiru na kom postoji život. Životni oblici čine biosferu planete. Smatra se da je razvoj biosfere na Zemlji započeo pre otprilike 3,5 milijardi godina. Funkcionisanje biosfere ogleda se u uzajamnoj povezanosti njenih različitih ekosistema na principima kruženja materije i jednosmernom proticanju energije u globalnim razmerama. Osnovne elemente (C, O, H, N i dr.) organizmi ugrađuju u organska jedinjenja u svom telu. Organska materija prolazi kroz lance ishrane i na kraju se razlaže i mineralizuje. Tako se osnovni elementi vraćaju u spoljašnju sredinu, odakle ponovo mogu da se iskoriste. Ovaj put osnovnih elemenata predstavlja biogeohemijske cikluse materije na Zemlji, koji se mogu utvrditi za svaki element posebno. Biosferu čine makroelementi kojih ima oko 99% (C, O, H, S, P, Ca, Mg, K, Na, Fe, Si) i mikroelementi koji čine oko 1% ukupne mase elemenata (Cu, Zn, Mn, Mo, I, Co).

23.1. BIOELEMENTI - ELEMENTI ŽIVOTA

Smatra se da su živa tkiva izgradjena iz 107 elemenata Periodnog sistema, što ukazuje da kvalitativan sastav živih tkiva, po broju prisutnih hemijskih elemenata, odgovara kvalitativnim sastavom nežive prirode. Ipak, živi organizmi se bitno razlikuju od nežive prirode s obzirom na veoma različitu kvantitativnu zastupljenost pojedinih elemenata u tkivima, njihovu povezanost u prostije ili veoma složene molekulske jedinice i funkciju u pojedinim organima biljaka. Danas se u biljkama proučava oko 60 elemenata.

Elementi koji ulaze u sastav biljaka mogu se klasifikovati na više načina. Najčešće se klasifikuju prema kvantitativnoj zastupljenosti i funkciji u biljci. Prvi način klasifikacije je zastupljen pretežno u poljoprivrednim naukama. Prema Kovaljskom elementi prisutni u biljkama se mogu podeliti u tri grupe:

- elementi neophodni za izgradnju i normalan razvoj (I grupa), C, O, H, N, P, S, Ca, K, Cl, Na, Mg, Zn, Fe, Cu, Mn, Mo, Co, Se i dr. Sastojci su enzima, hormona vitamina i smatraju se nezamenljivim

- elementi čija biološka funkcija nije dovoljno proučena (II grupa) i Sr, Br, F, B, Si, Cr, Be, Ni, Li, Cs, Sn, Al, Ba, Rb, Ti, Ag, Ga, Ge, As, Sb, U, Th, V i dr. Ulaze u sastav jedinjenja čija funkcija u metabolizmu nije dovoljno proučena

- elementi čije se prisustvo smatra slučajnim (III grupa elemenata). Tl, Nb, In, Te, La, Pr, Nd, Eu, Tb, Er, W, Hg, Pb, Cd, Re i dr. Nalaze se u biljkama, ali nema podataka o njihovoj funkciji u metabolizmu

Simboli nekih elemenata čije je prisustvo je dokazano u živim organizmima, takozvani biogeni elementi, i njihovi položaji u Periodnom sistemu elemenata dati su na slici 23.4.

BIOGENI ELEMENTI U PERIODNOM SISTEMU ELEMENATA																	
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 ***	111 ***	112 ***						

*** elementi nisu još imenovani

	makroelementi
	mikroelementi i elementi u tragovima
	možeci esencijalni elementi u tragovima

Slika 23.4. Biogeni elementi u Periodnom sistemu elemenata

23.1.1. MAKROELEMENTI

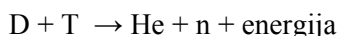
Hemijski elementi koji izgrađuju ćeliju nazivaju se biogeni elementi. Prema količini u kojoj se nalaze u ćeliji najvažniji su makroelementi (grč. *macro*-mnogo), kojima pripadaju C (ugljenik), H (vodonik), O (kiseonik), N (azot), S (sumpor) i fosfor (P). Makroelementi su kovalentno vezani u organskim biomolekulima kao npr. aminokiselinama, ugljenim hidratima, lipidima, nukleinskim kiselinama i dr.

jedinjenjima i čine 99% biomase biljnog organizma. Oni imaju relativno malu atomsku masu, sposobni su da grade višestruke veze i da učestvuju u građenju strukturnih i “energetskih” jedinjenja. Čine osnovu života na Zemlji.

23.1.1.1. Vodonik

Vodonik (H, lat. *Hydrogenium*, naziv izveden iz latinskog “stvaralac vode”) je najlakši hemijski element. Nalazi se u IA grupi Periodnog sistema elemenata. Javlja se u obliku dva stabilna izotopa ^1H (protijum) i ^2H (deuterijum, koji se takođe označava simbolom D) kao i jednog nestabilnog ^3H (tricijum, koji se označava T). Pošto je jedan od stabilnih izotopa dva puta teži od drugog, oni se međusobno dosta razlikuju po hemijskim svojstvima. Deuterijum poznat i kao teški vodonik, je stabilni izotop vodonika čije atomsko jezgro sadrži po jedan proton i neutron, dok jezgro običnog vodonika ima samo jedan proton. Hemijski simbol tricijuma je ^3H , a pojednostavljeno se može obeležiti sa T. U poređenju sa deuterijumom, pored što ima proton u atomskom jezgru, ne posjeduje jedan, već dva neutrona. Međutim ovo atomsko jezgro je nestabilno i raspada se sa vremenom poluraspada od 12,32 godina po emisiji jednog elektrona u ^3He (beta raspad).

Teži izotopi vodonika mogli bi u budućnosti da budu osnovni izvori energije. Kako se nalaze u znatnijim količinama u svakoj vodi, njihov izvor je neiscrpan. Velika količina energije oslobađa se u fuzionoj nuklearnoj reakciji između deuterijuma i tricijuma (nastaje izotop helijuma), ali veliki je problem postizanje visokih temperatura i pritiska, pri kojima se plazma teško održava.



Vodonik se javlja se u vidu dvoatomnih molekula H_2 . Katjon vodonika H^+ (u vodenim rastvorima je hidratisan u obliku hidronijum jona H_3O^+). Nastaje disocijacijom kiselina. Koncentracija vodonikovih jona izražava se pomoću pH vrednosti.

Pod normalnim uslovima vodonik je u gasovitom agregatnom stanju. Nije otrovan. Zapaljiv je a granica eksplozivnosti u vazduhu od 4-94%. Iako je vodonik najzastupljeniji element u vasioni, na Zemlji se javlja u malim količinama (0,9% u gornjim slojevima), uglavnom u obliku hemijskih jedinjenja (voda).

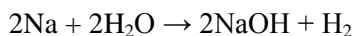
Vodonik je prvi u laboratoriji proizveo Teofrat Bombast fon Hoenhajm mešanjem metala i kiseline, ali on nije bio svestan da je eksplozivan gas koji je dobio bio vodonik. Zvanično vodonik je otkrio 1766. godine Henri Kevendiš.

Industrijski se dobija se elektrolizom vode:



Laboratorijski postupci za dobijanje vodonika su:

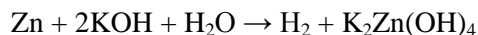
Delovanje vode na alkalne i reaktivnije zemnoalkalne metale:



Delovanje kiselina na metale (osim Cu, Ag, Au...):

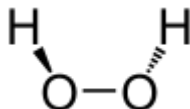


Delovanje baza na neke metale:



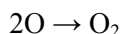
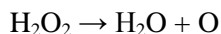
Jedinjenja

Vodonik-peroksid (H_2O_2) je plavičasto, u razblaženoj formi bezbojno, tečno jedinjenje vodonika i kiseonika. Sadrži dve polarne O-H veze pa reaguje kao slaba baza. Veoma je jako oksidaciono sredstvo.

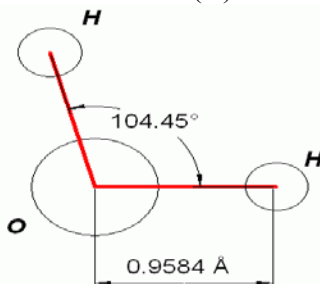


Slika 23.5. Molekul vodonik-peroksida

Vodonik-peroksid je nestabilno jedinjenje i raspada se na povišenoj temperaturi ili u prisustvu katalizatora (MnO_2 , plemeniti metali):

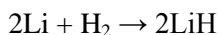


Voda je hemijsko jedinjenje kiseonika i vodonika. Hemijska formula vode je H_2O . Voda je supstanca bez mirisa, ukusa i boje. Temperatura mržnjenja vode je $0\text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura ključanja je $100\text{ }^\circ\text{C}$. Čvrsto agregatno stanje se zove led, a gasovito para. Voda je tečnost bez mirisa i ukusa koja je prisutna skoro svuda: u okeanima, morima, rekama, jezerima, gasovita u oblacima, zamrznuta u glečerima ili u velikim podzemnim bazenima ispod krečnjačkih stena. Ovu podzemnu vodu koristi živi svijet koji bez nje ne može da opstane. Ljudsko telo čini 72 % vode, pri čemu se ona stalno unosi i izbacuje. Voda je presudna za metabolizam u organizmu, pošto omogućuje varenje i kasnije rastvaranje hrane u ćelijama, ali i čišćenje ćelija od otpadnih materija. Smatra se da bi svakog dana trebalo uneti oko osam čaša vode, ali to nije naučno dokazano pošto mnogi ljudi piju znatno manje vode. Kako bi zadovoljila svoje ogromne potrebe za vodom, ljudska civilizacija vodu crpe ispod zemlje, iz reka, ili iz mora, a potom je vodovodima dovodi u gradove, do stanova i česmi. Sva voda, hemijski posmatrana sačinjena je od istog molekula H_2O . Voda je sastavljena od dva atoma vodonika (H) i jednog atoma kiseonika (O).



Slika 23.6. Molekul vode

Spajanjem vodonika direktno sa elementima nastaju hidridi, koji mogu biti hidridi nemetala (halogenvodonici, H₂O, H₂S, NH₃, PH₃, AsH₃) ili hidridi metala u kojima je njegov oksidacioni broj -1. Sa alkalnim i zemnoalkalnim metalima gradi hidride.

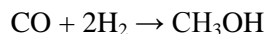


Biološki značaj

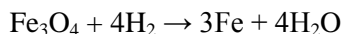
Vodonik ulazi u sastav svih živih organizama kao jedan od osnovnih elemenata od koga su sastavljena sva organska jedinjenja e takođe i u sastav vode bez koje nema života na Zemlji.

Upotreba

Vodonik se upotrebljavao za punjenje balona, kao lakši od vazduha, ali je zamenjen helijumom zbog opasnosti od požara. Danas se koristi za autogeno zavarivanje. Upotrebljava se za hidrogenizaciju biljnih ulja, dobijanje amonijaka i metanola (reakcija sa CO pri 200 bar i 300 °C).



Takođe, vodonik nalazi primenu u metalurgiji kao redukciono sredstvo. Grejanjem oksida metala i vodonika izdvaja se elementarni metal.



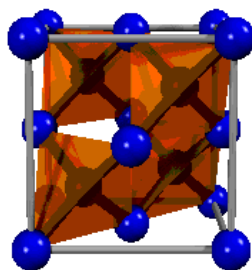
Vodonik se koristi u procesima sagorevanja (industrije stakla, obrada dragog kamenja, sečenja i zavarivanja metala), u hemijskoj industriji za redukciju, hidrogenizaciju i desulfurizaciju, u proizvodnji električne energije, instrumentalnoj analitici, meteorologiji, u proizvodnji električne energije itd.

23.1.1.2. Ugljenik

Ugljenik (C, latinski *carboneum*) je nemetal, IVA grupe. Stabilni izotopi su mu: ¹²C i ¹³C. Bitan nestabilan izotop je ¹⁴C (nastaje od ¹⁴N u gornjim slojevima atmosfere). Ugljenik je zastupljen u zemljinoj kori u količini od 0,018%. Ugljenik je bio poznat još u praistoriji. Da je hemijski element prvi je utvrdio Antoine Lavoisier. Ovaj četvorovalentni nemetal ima nekoliko alotropskih modifikacija.

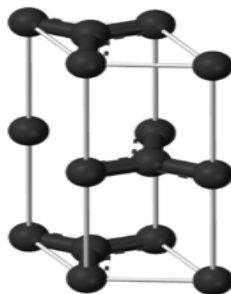
Dijamant (grč. *adams-* nepobediv) je bezbojna, kristalna supstanca sa velikim indeksom prelamanja svetlosti. Struktura dijamanta odgovara sp³ hibridizaciji ugljenika. Dijamant je alotropska modifikacija ugljenika. Na Mosovoj skali tvrdoće zauzima najviše mesto sa tvrdoćom 10. Ugljenikovi atomi u dijamantu zauzimaju tetraedarsku strukturu, svaki atom ugljenika ima 4 sigma veze. Tvrdoća i sposobnost dijamanta da prelama svetlost posledica su njegove strukture.

Kopa se u rudnicima i najveći svetski proizvođači dijamanta su Rusija i Južnoafrička Republika. Proizvodnja veštačkih dijamanta se izvodi u čeličnom kontejneru - eksplozijom, pod visokim pritiskom i temperaturom. Rusi su razvili tehnologiju da tako proizvedene dijamante boje različitim bojama. Industrijski proizvedeni dijamanti nisu tako krupni kao pojedini primerci koji se mogu naći u prirodi, ali im to i nije namena. Mera za težinu dijamanta je karat. Jedan karat = 0,2 grama.



Slika 23.7. Kristalna rešetka dijamanta

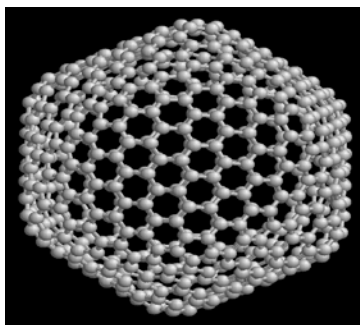
Grafit je najčešća i najstabilnija alotropska modifikacija ugljenika. To je jedna od najmekših supstanci. Sive je boje. Najčešće posjeduje heksagonalnu rešetku, veoma retko se pojavljuje u romboedričnoj. Atomi u slojevima vezani su jakim kovalentnim vezama, ali su sami slojevi povezani slabim Van der Valsovim vezama, što im omogućava da klize jedan preko drugog, tako da se grafit otire. Najveći rudnici grafita u svetu nalaze se u Kini (2005. godine proizvodnja je bila 1.650.000 tona). Ostali veliki proizvođači grafita su Indija, Brazil, Severna Koreja i Kanada.



Slika 23.8. Kristalna rešetka grafita

Aktivni uglj je posebno pripremljena vrsta ugljenika porozne kristalne strukture. Prostori pora u aktivnom uglju ne prelaze veličinu od 10 Angstrema.

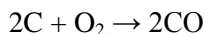
Fuleren je alotropska modifikacija ugljenika, otkrivena 1985. godine, kada je pukom igrom slučaja laserski sintetizovan molekul C₆₀. Za ovo otkriće naučnici Harold Kroto (Univerzitet u Saseksu, Velika Britanija), Robert Kerl i Ričard Smoli (Rajs Univerzitet iz Hjustona) 1996. godine dobili su Nobelovu nagradu. Fuleren se sastoji od 60 sp² hibridizovanih ugljenikovih atoma, koji su spojeni u tridesetostranični eikozaedarski molekul koji se sastoji od 12 petočlanih (pentagoni) i 20 šestočlanih (heksagoni) prstenova, spojenih u sferni oblik C₆₀ (eng. buckminsterfullerene) nalik fudbalskoj lopti.



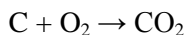
Slika 23.9. Struktura fullerena

Jedinjenja

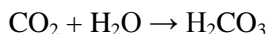
Broj poznatih jedinjenja ugljenika je preko 10 puta veća od poznatih jedinjenja svih ostalih elemenata. Sem organskih jedinjenja veliki značaj imaju ugljenik(II)oksid, ugljenik(IV)oksid, ugljena kiselina, karbidi i karbonati. Ugljenik(II)-oksid, CO, gas bez boje, ukusa i mirisa, veoma je otrovan, nastaje nepotpunim sagorevanjem benzina i ostalih organskih jedinjenja



Ugljenik(IV)-oksid, CO₂, gas bez boje i mirisa, teži je od vazduha, ne potpomaže gorenje te se koristi za gašenje požara. Nastaje potpunim sagorevanjem organskih jedinjenja



Ugljena kiselina, H₂CO₃ nastaje reakcijom između ugljenik(IV)oksida i vode.



Karbonati su soli ugljene kiseline na primer: Na₂CO₃, CaCO₃.

Biološki značaj

Posle vode ugljenik je najzastupljenija komponenta živih sistema. 49% suve materije organizma čini ugljenik. Ugljenik kruži u atmosferi u obliku CO₂ ka autotrofnim biljkama a od njih, do konzumenata heterotrofa pri čemu se aerobnim disanjem veliki deo ugljenika vraća u atmosferu takođe u obliku CO₂. Ugljenik koji potiče iz ostatka uginulih biljaka i životinja, delovanjem razgrađivača vraća se u atmosferu, u obliku CO₂. Osnovni izvor ugljenika za ekosisteme je CO₂ koji se u atmosferi nalazi u količini od 0,035%. Ponekad ostaci uginulih organizama, zbog posebnih uslova u kojima se nađu na dnu okeana, duboko pod zemljom, u uslovima niskih temperatura gde su procesi raspadanja usporeni ne mogu biti potpuno razloženi. Od takvih ostataka nastaju treset, lignit, kameni ugalj i nafta. Ugljenik ulazi u sastav svih biološki značajnih molekula kao što su šećeri, proteini, nukleinske kiseline, lipidi itd.

Upotreba

Grafit se upotrebljava za izradu olovaka i elektroda. To je jedini nemetal koji dobro provodi električnu struju i toplotu. Upotrebljava se za podmazivanje, u elektrolizi (kao inertna elektroda), za kontakte u električnim motorima i sl. Aktivni ugalj se koristi za prečišćavanje vode i vazduha kao i za apsorpciju gasova i para. Veštački dijamanti se koriste u industrijske svrhe za sečenje, brušenje i poliranje drugih mekših materijala. Sečenjem i poliranjem dijamanta dobija se brilijant koji se koristi kao nakit. Poliranje se izvodi dijamantskom prašinom.

23.1.1.3. Azot

Azot (N, latinski - *nitrogenium*) je nemetal VA grupe. Zastupljenost na Zemlji iznosi 0,0019 %. Stabilni izotopi su mu ^{14}N i ^{15}N . Azot se u slobodnom obliku javlja u vidu N_2 . U molekulu N_2 dva atoma azota su vezana trostrukom vezom. Pod normalnim uslovima je u gasovitom agregatnom stanju. Bez mirisa, nije otrovan, zagušljiv je. Pod normalnim tehnološkim uslovima ponaša se kao inertan gas. Prelazi u tečno stanje na $-195\text{ }^\circ\text{C}$. Azot je sedmi element u Periodnom sistemu elemenata. Azot se u prirodi javlja kao gas bez boje i mirisa, uglavnom nepokretan i neaktivan. U tečnom agregatnom stanju, takođe je bez boje i mirisa i po izgledu je sličan vodi. Azot količinski čini 78% Zemljine atmosfere..

Dobija se rektifikacijom tečnog vazduha na temperaturi ispod $-185\text{ }^\circ\text{C}$.

Jedinjenja

Azot ulazi u sastav mnogih jedinjenja kao što su na primer: amonijak, azotna kiselina, nitrati, nitriti kao i u mnoga važna organska jedinjenja..

Oksidi

Pojam azotni oksidi se obično odnosi na binarna jedinjenja kiseonika i azota:

Azot monoksid (NO), azot(II)- oksid

Azot dioksid (NO_2), azot(IV)- oksid

Azot suboksid (N_2O), azot (I)- oksid

Azot trioksid (N_2O_3), azot(III)- oksid, anhidrid azotaste kiseline.

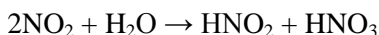
Azot tetraoksid (N_2O_4), azot(IV)- oksid

Azot pentoksid (N_2O_5), azot(V)- oksid, anhidrid azotne kiseline

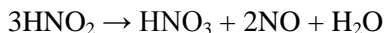
Azot suboksid ima molekulsku formulu je N_2O . Poznatiji je i kao „gas smejavac“ jer izaziva takvu reakciju kod čoveka. Osnovna primena azot suboksida je u medicini kao anestetika jer je najmanje toksičan od svih poznatih opštih anestetika.

Azotni oksidi NO i NO_2 nastaju prilikom procesa sagorevanja, naročito prilikom procesa sagorevanja na visokim temperaturama. Na normalnoj temperaturi kiseonik i azot ne reaguju međusobno te ne nastaju oksidi azota. Međutim prilikom rada motora sa unutrašnjim sagorevanjem, sagorevanje smeše vazduha i goriva proizvodi dovoljno visoku temperaturu da bi izazvalo endotermnu reakciju atmosferskog azota i kiseonika u plamenu. U gradovima gde je saobraćaj gust, količina azotnih oksida je primetna i može biti čak i štetna. Oksidi azota u prisustvu organskih isparljivih smeša u vazduhu i uz prisustvo sunčeve svetlosti, grade fotohemijski smog, koji zagađuje prirodu. Pored zagađenja ove komponente negativno utiču na čovekovo zdravlje

Ako se azot-dioksid rastvori u vlazi iz vazduha gradi azotnu kiselinu koje izaziva kisele kiše:



Prvo nastaje azotasta kiselina HNO_2 . Zatim se azotasta kiselina razlaže na azot-monoksid azotnu kiselinu i vodu.

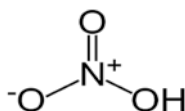


Azot monoksid može da reaguje sa kiseonikom, oksiduje se i gradi azot dioksid koji opet reaguje sa vodom i opet stvara azotnu kiselinu.



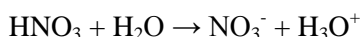
Azot monoksid takođe učestvuje u stvaranju ozona, O_3 , u troposferi .

Azotna kiselina je veoma jaka neorganska kiselina molekulske formule HNO_3 . To je bezbojna, izuzetno agresivna i otrovna supstanca. Lako isparava, a pri koncentracijama većim od 86% često se naziva pušljiva azotna kiselina. U koncentrovanom obliku izuzetno je jako oksidaciono sredstvo. Prvi ju je sintetisao alhemičar Jabir ibn Hajjan oko 9. veka nove ere. Soli ove kiseline nazivaju se nitrati, a sadrže jon NO_3^- .



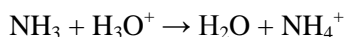
Slika 23.10. Molekul azotne kiseline

Azotna kiselina u vodenom rastvoru u potpunosti disosuje do NO_3^- anjona i slobodnog protona koji se vezuje sa molekulima vode iz rastvora gradeći hidronijum jon H_3O^+ .

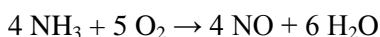


Azotna kiselina je oksidaciono sredstvo. Može da reaguje i sa površinskim slojem plementih metala, zbog čega se koristi za carsku vodu, koja može da rastvara zlato i platinu. Na sobnoj temperaturi to je bezbojna tečnost koja lako isparava, naročito pri većim koncentracijama, dajući žute do crvenih para. U laboratoriji, azotna kiselina je veoma važan reagens, dok je njena upotreba u industriji još značajnija. Koristi se u procesima dobijanja eksploziva (kao nitroglicerina, trinitrotoluen), veštačkih đubriva (amonijum nitrat), prečišćavanju metala u metalurgiji kao i u nekim organskim sintezama.

Amonijak je hemijsko jedinjenje azota i vodonika sa molekulskom formulom NH_3 . Pri normalnim uslovima amonijak je gas. To je otrovan gas, korozivan je, karakterističnog neprijatnog mirisa. U kiselom ili neutralnom vodenom rastvoru amonijak može da se jedini sa hidronijum jonom (H_3O^+), pri čemu se oslobađa molekul vode (H_2O) i gradi pozitivno naelektrisan amonijum jon (NH_4^+) koji ima oblik pravilnog tetraedra. Građenje amonijum jona zavisi od pH vrednosti rastvora.



Amonijak se koristi je proizvodnji azotne kiseline Ostvaldovim metodom. Takođe se koristi za proizvodnju azot(II)-oksida, koji je ujedno i prvo prekursorsko jedinjenje u proizvodnji azotne ili nitratane kiseline.



Amonijak se upotrebljava u proizvodnji veštačkih đubriva, eksploziva i polimera. Amonijak je i sastojak nekih deterdženata za staklo. Tečan amonijak se koristi i kao rastvarač.

Biološki značaj

Azot je neophodan za život na Zemlji. Ulazi u sastav biomolekula. Jedinjenja azota, zajedno sa drugim elementima, su najvažniji sastojci hrane i đubriva. Azot se nalazi u atmosferi, ali ga većina organizama ne uzima direktno iz atmosfere. Samo su neki organizmi (bakterije azotofiksatori koje žive u simbiozi sa korenom biljaka *leguminoza*) u stanju da vežu atmosferski azot u organska jedinjenja. Truljenjem i razlaganjem ovih bakterija jedinjenja azota prelaze u neorganski oblik (nitrati) i dospevaju u zemljište, odakle biljke mogu da ih koriste. Tako se azot ugrađuje u organska jedinjenja (aminokiseline, proteini, nukleinske kiseline, pigmenti). Razlaganjem uginulih organizama ponovo se u spoljašnju sredinu oslobađaju različite neorganske soli azota.

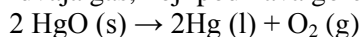
Upotreba

Azot se koristi u proizvodnja elektronskih komponenti, u medicini, za pripremanje skladištenje hrane, zamrzavanje, proizvodnju amonijaka, sredstava za hlađenje, projektila, traženje nafte, proizvodnju eksploziva. Kao inertan gas koristi se u metalurgiji, hemijskoj industriji, industriji hrane i poljoprivredi, za transport agresivnih materija, u tečnom agregatnom stanju za brzo hlađenje u industriji, proizvodnji hrane, medicini i veterini, u naučnotehničkim istraživanjima..

23.1.1.4. Kiseonik

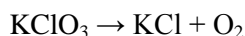
Kiseonik (O, latinski *oxygenium*) je nemetal iz VIA grupe hemijskih elemenata. On je najrasprostranjeniji element na Zemlji - količina kiseonika u Zemljinoj kori iznosi 45%. On također čini i 20,8% atmosfere Zemlje. Stabilni izotopi su mu ^{16}O , ^{17}O i ^{18}O .

Kiseonik su izolovali u periodu 1771 – 1774. godine engleski hemičar Joseph Priestley i švedski hemičar Karl Wilhelm Scheele. Oni su primijetili, da se pri zagrevanju živa (II) oksida izdvaja gas, koji podržava gorenje više nego vazduh.

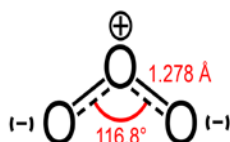


Antoine Lavoisier ga je nazvao oksigen. Gasoviti kiseonik se kondenzuje na -183°C u svetlo plavu tečnost, a smrzava na -219°C . Molekul kiseonika O_2 je paramagnetičan. Dva atoma kiseonika u molekulu O_2 su vezani dvostrukom vezom. Kiseonik je neophodan za život. Nalazi se u vazduhu koji udišemo, u vodi koju pijemo, učestvuje u metaboličkim procesima (sagorevanje hrane). Također ulazi u sastav minerala silikata, oksida, itd. Zelene biljke u procesu fotosinteze proizvode kiseonik. Alotropna modifikacija kiseonika je ozon O_3 .

U industriji se dobija se rektifikacijom tečnog vazduha na temperaturi ispod -185°C. U laboratoriji kiseonik se dobija zagrevanjem kalijum-hlorata ili drugih supstanci koje ga sadrže u velikoj količini.



Ozon (O_3) se sastoji iz tri atoma kiseonika i manje je stabilan od molekulskog kiseonika koji je dvoatomian. On je alotropska modifikacija O_2 . Ozon u donjem sloju atmosfere je polutant koji može da ošteti respiratorni sistem sisara dok u gornjim slojevima atmosfere ozon upija ultraljubičaste zrake i na taj način štiti površinu Zemlje od njihovog štetnog uticaja. Mala količina ozona je prisutna u celokupnoj atmosferi.



Slika 23.11. Molekul ozona

Jedinjenja

Oksidi su jedinjenja kiseonika u kojima on ima stepen oksidacije minus dva (-2). Karakteristika ovih jedinjenja je da nemaju vezu između dva atoma kiseonika. Svi elementi, osim nekih plemenitih gasova, grade okside.

Neki oksidi su jonskog karaktera, a neki kovalentnog. Oksidi jonskog karaktera nastaju sa elementima koji se nalaze levo u Periodnom sistemu elemenata, a to su jedinjenja male elektronegativnosti kao što je barijum-oksidi BaO , koji rastvaranjem u vodi daje bazni rastvor, pa se nazivaju još i bazni oksidi:



Elementi koji se nalaze desno u Periodnom sistemu elemenata grade okside kovalentnog karaktera, zbog male razlike u elektronegativnosti. Zbog toga su većina tih oksida gasovi na sobnoj temperaturi (SO_2 , CO_2 , itd.). Rastvaranjem u vodi oni daju kisele rastvore, pa se nazivaju kiseli oksidi:

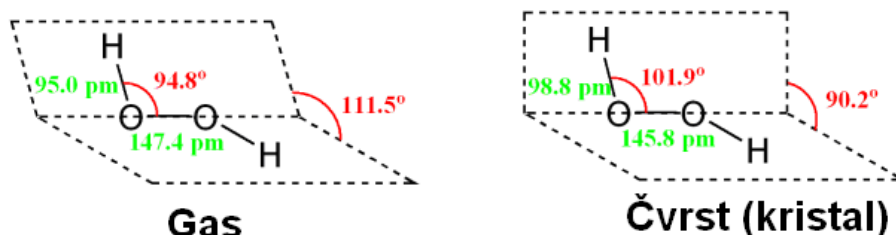


Neke okside nije moguće okarakterisati ni kao isključivo kisele niti bazne. To se uglavnom odnosi na elemente u sredini Periodnog sistema elemenata, pa se takvi oksidi nazivaju amfoterni oksidi.

Jedinjenja koja sadrže kiseonik u oksidacionom stanju minus jedan (-1) nazivaju se peroksidi. Karakteristično je da imaju vezu kiseonik-kiseonik, pa je formula peroksid-iona O_2^{2-} . Neki metali kao npr. natrijum i barijum grade čvrste peroksidi

Barijum-peroksid (BaO_2) dobiva se zagrevanjem elementarnog barijuma. Upotrebljava se za dobivanje razređenih rastvora vodik peroksida i kao rezerva kiseonika za paljenje zapaljivih masa.

Vodoniok-peroksid (H_2O_2) je bezbojna tečnost koja se vrlo lako raspada, a nečistoće, prašina i svetlost ubrzavaju raspadanje. S vodom se meša u svim odnosima, lako otpušta kiseonik pa deluje kao jak oksidans. Na tržište dolazi kao 3% ili 30% vodeni rastvor. Upotrebljava se kao sredstvo za beljenje, oksidaciju i dezinfekciju u hirurgiji. Vodoniok-peroksid (H_2O_2) se industrijski dobiva anodnom oksidacijom 50%-tne sulfatne kiseline.

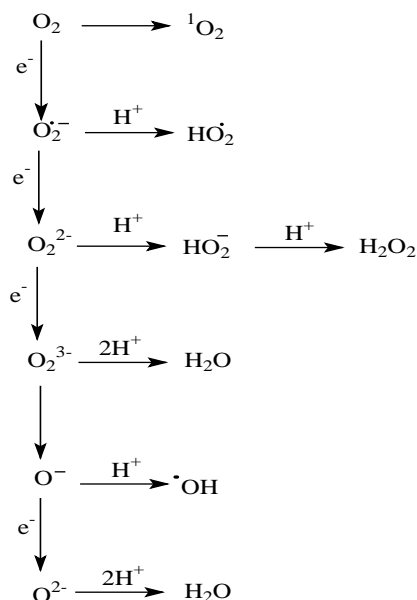


Slika 23.12. Struktura vodoniok peroksida u gasovitom i čvrstom stanju

Toksični oblici kiseonika

Smatra se da oko 5% ukupnog kiseonika podleže postepenoj redukciji zbog čega može da gradi toksične kiseonične vrste, a to su kiseonični radikali i redukovani oblici kiseonika ili reaktivne kiseonične vrste (ROS). Elektronska konfiguracija molekula kiseonika u osnovnom stanju omogućuje postepenu redukciju molekulskog kiseonika. Proizvodi postepene redukcije molekula kiseonika u osnovnom stanju prikazani su na slici 23.13.

Primanjem jednog elektrona u razvezujuću π^* molekulsku orbitalu kiseonika u osnovnom stanju nastaje superoksid anjon radikal ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Redukcijom molekulskog kiseonika u osnovnom stanju sa dva elektrona nastaje peroksidni jon (O_2^{2-}), koji u prisustvu vodoničnih jona daje vodoniok peroksid. Peroksidni jon nema nesparenih elektrona i nije radikal. Daljom redukcijom peroksida, popunjava se prostor σ^* , razvezujuće molekulske orbitale i nastaje hipotetički proizvod, O_2^{3-} . O_2^{3-} se dalje razgrađuje dajući $\text{O}^{\cdot-}$ koji reakcijom sa vodoničnim jonom daje hidroksil-radikal (OH^{\cdot}) i O^{2-} , odnosno vodu.



Slika 23.13. Nastajanje reaktivnih kiseoničnih vrsta ROS

Superoksid anjon radikal nastaje u mitohondrijama redukcijom kiseonika jednim elektronom. Čelije imunog sistema imaju takođe posebnu ulogu u stvaranju superoksid anjona pošto sadrže enzimski kompleks vezan za membranu, NADPH oksidazu, koja redukuje kiseonik sa NADPH i stvara velike količine superoksid anjona. Proizvodi ove reakcije su neophodni za efikasno ubijanje bakterija. Ovaj radikal ima dominantno štetno dejstvo: indukuje lipidnu peroksidaciju i oštećuje ćelijske membrane. U fiziološkim uslovima ne izaziva toksične efekte jer ga enzim superoksid dismutaza (SOD) transformiše u manje aktivan vodonik peroksid. Ali ako reaguje sa azot monoksidom onda nastaje još toksičniji i reaktivniji peroksinitritni anjon ONOO⁻.

Vodonik peroksid se u ćelijama obrazuje redukcijom molekula kiseonika sa dva elektrona pri čemu je reakcija katalizovana brojnim oksidazama. Iako se ne može definisati kao slobodni radikal jer nema nesparenih elektrona i mada predstavlja najstabilniji intermedijerni produkt redukcije kiseonika, vodonik peroksid takođe pokazuje brojne toksične efekte. To se pre svega odnosi na poremećaj u deponovanju kalcijuma u mitohondrijama sa nagomilavanjem kalcijuma u citosolu i gubitkom sulfhidrilnih grupa proteina. Ovo je kritičan događaj u genezi ćelijskih oštećenja u oksidativnom stresu.

Hidroksil radikal je najreaktivniji intermedijerni produkt delimične redukcije kiseonika. Ako se vodonik-peroksid ne ukloni katalazom, može da reaguje sa fero jonima i da gradi hidroksil radikal. On oštećuje mitohondrijalnu membranu, DNA, membranu ćelije i izaziva lipidnu peroksidaciju. Ovi procesi mogu dovesti do ireverzibilnog oštećenja ćelije.

Singlet kiseonik nije radikal i nastaje dovođenjem energije u kiseonik sa ciljem menjanja spina jednog od elektrona što značajno uvećava njegovu reaktivnost. Takođe može da bude toksičan u različitim biološkim sistemima.

Biološki značaj

Kiseonik je osnova života na Zemlji. Bez njega ne može funkcionisati ni jedna ćelija složenih živih organizama. U atmosferu dolazi kao proizvod fotosintetičkih reakcija biljaka. Kiseonik se u organizmu prenosi putem krvi, vezivanjem za hemoglobin u crvenim krvnim zrnima i rastvoren u plazmi. Normalna zasićenost krvi kiseonikom je od 97-98 %, u eritrocitima i 0,3% rastvorenog u plazmi, dopušta povećanje još samo 2-3%, što se dobija dužim udisanjem kiseonika na normalnom pritisku, ili u samo nekoliko minuta s hiperbaričnim kiseonikom. U hipoksičnim stanjima ("glad za kiseonikom") zasićenje kiseonikom je znatno manje.

Smatra se da su slobodni radikali kiseonika odgovorni za nastanak akutnih i hroničnih poremećaja koji se manifestuju kao zapaljenjski procesi, neurološki poremećaji, kardiovaskularni poremećaji, maligne bolesti itd.

Kiseonik ulazi u sastav šećera, masti, proteina, enzima, nukleinskih kiselina itd.

Upotreba

Koristi se u procesima sagorevanja radi postizanja viših temperatura, u metaloprerađivačkoj industriji i metalurgiji za sečenje i zavarivanje, za intenziviranje tehnoloških procesa. U industriji nemetala za postizanje viših temperatura a u hemijskoj industriji za proizvodnju gasova, u pirolitičkim procesima. Takođe se koristi u medicini, biološkim naukama, prehrambenoj industriji (kao aditiv E948), u naučnotehničkim istraživanjima itd. Zato svakodnevna primena kiseonika na normalnom pritisku okoline ima stalno mesto u pretkliničkoj i kliničkoj medicini, a lečenje hitnih stanja (poput srčanog infarkta, moždanog udara, astmatičnog napada, teške traume itd.) bez udisanja O₂ se ne može ni zamisliti.

23.1.1.5. Sumpor

Sumpor (S, latinski *sulphur*) je nemetal VIA grupe. Stabilni izotopi sumpora su: ³²S, ³³S, ³⁴S i ³⁶S. U prirodi se najčešće se javlja u obliku soli sulfata i sulfita, ili kao prirodni sumpor (posebno u blizini vulkana). Važnija jedinjenja sumpora su sumporna kiselina, sulfitna kiselina, njihove soli, sumpor (IV) oksid i sumpor (VI) oksid. Poznat je i oksid sumpora SO, ali je izrazito nestabilan.

U prirodi se najčešće nailazi na α -sumpor, poznat i kao žuti ili rombični sumpor. U čistom obliku ima karakterističnu žutozelenu boju. Dobar je električni izolator, a slab provodnik toplote. Kristali žutog sumpora imaju oblik romba (S₈ - rombohedralna struktura). Na temperaturi od 95,3°C α -sumpor prelazi u β -sumpor, u kristale u obliku štapića. Sumpor je lagan i mekan. Gori plavim plamenom pri čemu nastaje sumpor dioksid SO₂.

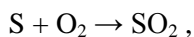
Jedinjenja sumpora mogu biti toksična i nepovoljno uticati na životnu sredinu. Industrijskim sagorevanjem uglja i nafte nastaje sumpor dioksid SO₂, koji u atmosferi

reaguje s kiseonikom i vodenom parom i gradi sumpornu kiselinu H_2SO_4 . Sumporna kiselina je komponenta kiselih kiša, koje zagađuju i značajno smanjuju pH vrednost tla i voda, što često ima pogubne posledice na životnu sredinu.

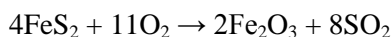
Sumpor se dobija iz sumpornih ruda, prečišćavanjem kamenog uglja i industrijskog pepela. Najveći svetski proizvođač sumpora su SAD. Podzemne naslage sumpora se tope vodenom parom zagrejanom na 160°C i se pumpama izvlače na površinu, gdje se otopljeni sumpor skladišti u drvene sanduke i posle hlađenja transportuje dalje. Ovaj način proizvodnje sumpora naziva se Fraschov postupak, prema nemačkom hemičaru Hermanu Fraschu.

Jedinjenja

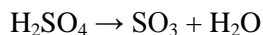
Sumpor dioksid ili sumpor(IV)-oksid je jedinjenje u kome sumpor ima oksidacioni broj +4. On je glavni proizvod gorenja sumpora u fosilnim gorivima. U okolinu dospeva i iz vulkana i zahvaljujući industrijskim procesima. Sumpor dioksid se u atmosferi može i dalje oksidovati do oksidacionog stanja +6 uz azot dioksid kao katalizator, pri čemu nastaje sumporna kiselina, odnosno kisele kiše. Sumpor dioksid se dobija reakcijom sumpora i vazdušnog kiseonika,



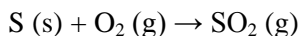
ili prženjem sulfidnih ruda, obično pirita:



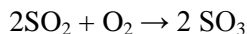
U laboratoriji se sumpor trioksid, SO_3 , kao anhidrid sumporne kiseline, dobija oduzimanjem vode sumpornoj kiselini.



Sumporna kiselina (H_2SO_4 , po IUPACu - dihidrogensulfat) bezbojna je uljasta tečnost i jedan od najvažnijih proizvoda hemijske industrije. To je jaka, neorganska kiselina sa oksidacionim i dehidratacionim delovanjem. Sumporna kiselina se dobija kontaktnim postupkom. Prvi korak je spaljivanje sumpora pri čemu nastaje sumpor dioksid:



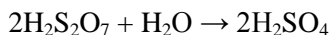
Zatim se smeša sumpor dioksida i kiseonika prevodi preko katalizatora vanadijum pentoksida (V_2O_5) pri čemu nastaje SO_3 :



Nastali SO_3 se uvodi u rastvor koncentrovane sumporne kiseline pri čemu nastaje pirosumporna kiselina:



Dodatkom vode nastaje sumporna kiselina:



Sumporna kiselina gradi soli i sulfate i kisele soli hidrogensulfate. U vodi se rastvara uz naglo oslobađanje toplote, pa se mora oprezno mešati s vodom, dodajući uvek kiselinu u vodu.

Upotrebljava se najviše za veštačka đubriva (50%), u hemijskoj industriji (20%), za boje (5%), u proizvodnji gvožđa i čelika (3%), u petrohemiji (2%) i ostalim granama industrije kao što su tekstilna, kožarska i prehrambena (koja troši oko 15% proizvodnje). Kao dodatak namirnicama nosi broj E513. Koristi se i u proizvodnji deterdženata, u tekstilnoj industriji (za proizvodnju sintetičkih vlakana), u proizvodnji lekova, u proizvodnji eksploziva, u metalurgiji, u akumulatorima itd. Retko se upotrebljava čista sumporna kiselina. Najčešće se koristi njen 96-98% vodeni rastvor

Sumporasta kiselina nastaje u reakciji sumpor dioksida i vode. njene soli se nazivaju sulfiti.



Biološki značaj

Sumpor je neophodan za život čovjeka. Ulazi u sastav dve aminokiseline kao i u mnoga neophodna biološka jedinjenja, kao što su na primer vitamini i proteini. Jedinjenja sumpora, aminokiseline cistein i metionin su od životne važnosti u ljudskom metabolizmu, gdje služe u biohemijskim reakcijama.

Upotreba

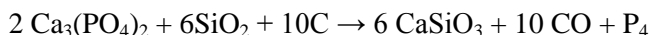
Sumpor se najviše upotrebljava kao jedna od sirovina za veštačka đubriva, ali osim toga ima široku primenu u industriji, posebno za proizvodnju baruta, automobilskih guma, šibica, boja, lekova, insekticida i fungicida. Sumpor i njegova jedinjenja su osnovne sirovine za dobijanje sumporne kiseline osnovnog proizvoda hemijske industrije. Veći deo sumpora koji se dobije koristi se za proizvodnju sumporne kiseline. Velike količine sumpora se koriste i u vulkanizaciji, u procesima u kojima se kaučuk pretvara u gumu. Prirodni kaučuk kroz tretiranje sumporom gubi svoju lepljivost i postaje elastičniji. Zbog relativno male zapaljivosti sumpor se koristi za izradu veštačkih plamenova. U medicini se sumpor koristi za lečenje kožnih bolesti. Koristi se i kao sredstvo za uništavanje korova. Koristi se i za proizvodnju lekova, šibica, pesticida i papira. Male količine sumpora se koriste i za proizvodnju specijalne vrste betona. Taj beton za razliku od običnih ne podleže dejstvu kiselina, tako da se koristi u nekim fabrikama u kojima postoji opasnost od izlivanja kiselina.

23.1.1.6. Fosfor

Fosfor je element VA grupe hemijskih elemenata. Ima samo jedan stabilan izotop ^{31}P , ali se javlja u više alotropskih modifikacija. Otkrio ga je alhemičar Hennig Brandt 1669. godine prilikom destilacije ostatka urina u potrazi za zlatom. Kondenzacijom nastalih para pronašao je supstancu koja svetli u mraku. Zbog te osobine supstancu je nazvao fosfor, od grčke riječi *phos* što znači svetlo i *phoros* što znači donositi. Velika izvorišta fosforne rude apatita se nalaze u Kini, Rusiji, Maroku, Floridi, Ajdahu, Juti i na drugim mestima.

Fosfor je sastavni deo biljnog i životinjskog sveta. Ima ga u mineralima u obliku fosfata. Apatit je smeša kalcijumovih fosfata čija je opšta formula $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot \text{CaX}_2$ gdje je X = F za fluoroapatit, X = Cl za hloropatit i X = OH za hidroksiapatit.

Elementarni fosfor se dobiva žarenjem kalcijum fosfata sa silicijum dioksidom i ugljenikom na temperaturi 1300°C:



Fosfor ima više alotropskih modifikacija.

Beli fosfor ima formulu P_4 i to je manje stabilna modifikacija. Beli fosfor je čvrsta supstanca slična vosku. Tačka topljenja belog fosfora je 44°C, a tačka ključanja 280°C. Rastvara se u nepolarnim organskim rastvaračima (ugljen disulfid, benzen). Ekstremno je toksičan. Na vazduhu se spontano zapali pri 35°C, pa se zbog toga drži pod vodom. Upravo ova reakcija sa kiseonikom izaziva emisiju svjetlosti. Taj fenomen se naziva hemoluminiscencija, a jedan oblik te pojave se naziva fosforescencija.

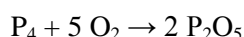
Crveni fosfor je amorfni oblik, koji nastaje iz belog fosfora, zagrevanjem bez prisustva vazduha na temperature između 270°C i 300°C. Crveni fosfor nije toksičan i može se držati na vazduhu.

Crni fosfor ima rombičnu kristalnu rešetku i najmanje je reaktivan.

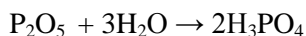
Fosfor se najčešće javlja u oksidacionim stanjima +3 i +5. Predstavnik jedinjenja u kojima je fosfor u oksidacionom stanju -3 je fosfin PH_3 . Fosfidi su jedinjenja fosfora sa metalima, npr. kalcijum fosfid Ca_3P_2 . Oksidaciono stanje fosfora +3 postoji u halogenidima npr. PF_3 , PCl_3 , PBr_3 i PI_3 . Oksidaciono stanje +5 takođe se javlja u halogenidima npr. (PBr_5) , fosfor (V) oksidu P_4O_{10} i fosfatnoj ili fosfornoj kiselini H_3PO_4 .

Jedinjenja

Fosfor(V)oksid P_2O_5 se dobija se sagorevanjem fosfora u prisustvu kiseonika.

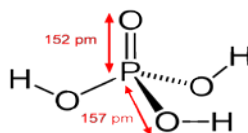


Fosfor(V)oksid P_2O_5 je kiseli oksid i anhidrid fosforne kiseline. To je beo prah sličan snegu, i veoma higroskopan. U reakciji sa vodom daje fosforu kiselinu.



Fosfati su soli fosforne kiseline npr: Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Fosforna kiselina (H_3PO_4) spada u red jačih kiselina, jača je od fosforaste koja takođe potiče od oksida fosfora.



Slika 23.14. Molekul fosforne kiseline

Koncentrovana fosforna kiselina, koja sadrži oko 70% do 75% P_2O_5 fosfor(V)oksida i veoma je značajna za poljoprivredu, tj. proizvodnju đubriva.

Biološki značaj

Jedinjenja fosfora su neophodna za život kako životinja tako i biljaka. Ulazi u sastav jedinjenja u ćeliji, koja su neophodna za energetske promene. Fosfor je sastavni deo nukleinskih kiselina - DNK (dezoksiribonukleinske kiseline) i RNK (ribonukleinske kiseline) i esencijalan element za sve ćelije. Zato se zove biogeni element (bios - život, genezis - nastajanje). Fosfor je ključni element za sve oblike života. PO_4^{3-} , fosfatni jon, gradi DNK i RNK. Ćelije koriste adenzin trifosfat (ATP) za prenos energije. Skoro svaki ćelijski proces koristi ATP. Fosfolipidi grade ćelijske membrane. Soli kalcijum fosfata utiču na jačinu kostiju. U organizmu čoveka ima oko 1 kilogram fosfora (3/4 su u kostima i zubima kao apatit). Prosečan čovek dnevno pojede 1-3 grama fosfora u obliku fosfata. Bitan je za zemljište kao makromineral. Dostupnost fosfora u ekosistemima povećava rast organizama. U vodenim ekosistemima višak fosfora može biti nepovoljan za biljni i životinjski svet jer izaziva cvetanje vode.

Upotreba

Fosfor se koristi se za proizvodnju veštačkih đubriva. Prvi put je fosfor korišten u komercijalne svrhe u industriji šibica u 19. veku. Fosforne smeše se koriste i u eksplozivima, nervnim agensima, pirotehnici, pesticidima, pastama za zube i deterdžentima. Natrijum tripolifosfat dobijen iz fosforne kiseline se koristio u proizvodnji deterdženata mada se danas njegova upotreba izbegava zbog pogubnog dejstva na životnu sredinu. Fosforna kiselina se koristi u gaziranim pićima. Fosfor se koristi za pravljenje organskih smeša, preko fosfor hlorida i P_4S_3 i P_4S_{10} . Te smeše su plastifikanti, vatro-otporne supstance i pesticidi. Fosfor je bitan u proizvodnji čelika i fosfor bronz (Cu₃P). Beli fosfor se koristi za vojne svrhe (dimne bombe). Crveni fosfor za pravljenje plamena šibice. Kod šibica, crveni fosfor je prisutan na hrapavoj površini, a ne u glavi šibice.

23.1.2. BIOMETALI

Mikroelementi (grč. *micro*- malo), Cu (bakar), Br (brom), Mn (mangan), Fe (gvožđe) i dr., kao i Na (natrijum), K(kalijum), Mg (magnezijum), Fe (gvožđe), Co (kobalt), Zn (cink), Mo (molibden) nazivaju se i biometali ili metali života. Oni učestvuju u izgradnji različitih biosistema mada ne spadaju u najrasprostranjenije elemente. Većina biometala nalazi se u IV periodu. Natrijum i magnezijum se nalaze u III a molibden u V periodu Slika 23.11.

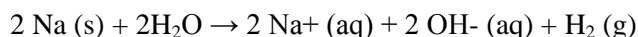
Perioda	Grupa									
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIB
III	Na	Mg	-	-	-	-	-	-	-	-
IV	K	Ca	-	-	(V)	(Cr)	Mn	Fe, Co	Cu	Zn
V	-	-	-	-	-	Mo	-	-	-	(Cd)

Slika 23.15. Biometali u Periodnom sistemu Mendeljejeva

23.1.2.1. Natrijum

Natrijum (Na, latinski- *natrium*) je element IA grupe. Spada u alkalne metale. Jedini stabilni izotop mu je ^{23}Na . U prirodi se ne nalazi u elementarnom stanju, već u obliku jedinjenja. Zastupljen je u gornjim slojevima Zemlje, u oko 2,30% je u obliku jona Na^+ u okeanima. Nalazi se i u obliku minerala $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, čilske šalitre (NaNO_3) i kuhinjske soli (NaCl).

Otkrio ga je engleski hemičar Sir Humphry Davy 1807 elektrolizom masne sode- NaOH . Važnija jedinjenja su natrijum oksid, natrijum hidroksid koji je veoma jaka baza; kao i razne soli. Sapun je natrijumova so viših masnih kiselina. Skoro sve natrijumove soli su rastvorne u vodi. Ima jake redukcionne osobine i sposobnost da redukuje vodu dajući elementarni vodonik :

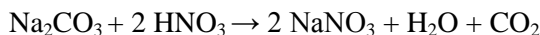


Reakcija je burna zbog razvijanja gasovitog vodonika, a toplota reakcije prouzrokuje paljenje natrijuma. Natrijum u atmosferi bogatoj kiseonikom gradi natrijum peroksid Na_2O_2 (sadrži peroksid ion O_2^{2-}).

Jedinjenja

Natrijum-nitrat NaNO_3 je najvažniji nitrat koji se pojavljuje u prirodi. Nalazi se u Čileu, pa se zato i naziva čilska šalitra. Manjih nalazišta ima u Egiptu, Maloj Aziji, Kolumbiji i Kaliforniji, ali od tehničkog značaja su samo nalazišta u Čileu.

U laboratoriji se natrijum-nitrat dobiva pretežno iz sode (natrijum karbonata) sa nitratnom (azotnom) kiselinom:



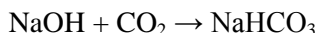
ili u prisustvu NO_2 .



Danas se natrijum nitrat, čilska šalitra koristi kao đubrivo.

Natrijum-karbonat Na_2CO_3 je polimorfna supstanca, može biti bezvodna ili sadržavati kristalnu vodu (hidrat).

Natrijum-hidroksid (poznat i kao kaustična soda, soda, natron-soda) je beli higroskopni prah sa hemijskom formulom NaOH . U vodi se rastvara oslobađajući toplotu i dajući jaku bazu sa pH 14 pri koncentraciji od 1 mol/l. Sa ugljen dioksidom iz vazduha daje natrijum hidrokarbonat.



Kao jaka baza, istiskuje slabe baze iz njihovih soli. Svetska proizvodnja sode 2001 godine je iznosila oko 46 miliona tona.

Biološki značaj

Katjoni natrijuma su najvažniji unutarćelijski katjoni i neophodni su za održanje ćelijske membrane.

Upotreba

Natrijum se koristi u proizvodnji različitih sapuna, boja i lakova, celuloze iz drveta, za finu obradu (merceriziranje) pamuka, za prečišćavanje masnoća, ulja i nafte, u obradi boksita i proizvodnji aluminijuma, u sintezi mravlje kiseline itd.

23.1.2.2. Kalijum

Kalijum (K, latinski - *kalium*) je metal IA grupe. Stabilni izotopi su ^{39}K i ^{41}K . Važan nestabilni izotop je ^{40}K , iz kojeg mogu nastati ^{40}Ar ili ^{40}Ca . Najvažniji minerali kalijuma su silvin KCl , karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Jedinjenja

Kalijum-hlorid je neorgansko hemijsko jedinjenje, koje se ubraja u najznačajnije soli kalijuma. Njegova molekulska formula je KCl

Kalijum-hidroksid (molekulska formula KOH) je hidroksid kalijuma, i jedna od najjačih baza.

Kalijum-sulfat je neorgansko jedinjenje formule K_2SO_4 . Koristi se kao veštačko đubrivo.

Kalijum-permanganat (latinski *kalium hipermanganicum*) je neorgansko hemijsko jedinjenje koje spada u grupu kalijumovih soli. Molekulska formula kalijum-permanganata je KMnO_4 . Na temperaturi preko 230°C razlaže se po formuli:

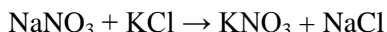


Kalijum-permanganat je jak oksidans.

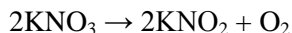
Kalijum-permanganat ima jake baktericidne (ubija bakterije) osobine. Zbog toga se koristi za prečišćavanje vode za piće, u mastima, za dezinfekciju grla i u preparatima za dezinfekciju rana.

Kalijum-nitrat poznat i kao šalitra je so čija je molekulska formula KNO_3 . Rastvara se u vodi. Javlja se u prirodi u malim količinama u obliku minerala nitrokalita u krajevima sa suvom i toplom klimom između ostalog u Kini i Indiji. Iz

ovih država je donošen u Evropu, zbog čega je i dobio ime „indijska šalitra“. Sada se uglavnom dobija reakcijom natrijum nitrata i kalijum hlorida:



Kalijum-nitrat je bezbojna ili bela kristalna supstanca. Topi se na 334°C. Pri zagrevanju do 400°C razlaže se na kalijum nitrit i kiseonik:



Kalijum-nitrat je oksidans, koji se od davnina koristi za pravljenje baruta. Takođe se u pirotehnici koristi i mešavina KNO_3 sa šećerom u odnosu 1:1 za pravljenje dima. Do početka XX veka koristio se za dobijanje azotne kiseline. Sada se uglavnom koristi za proizvodnju kalijum nitrita, kao đubrivo (sadrži 13% azota i 45% kalijum oksida), i za konzervisanje hrane (E252).

Biološki značaj

Katjoni kalijuma su osnovni katjoni unutar ćelije i neophodni su za funkcionisanje ćelijske membrane. Kalijum je neophodan za prenos impulsa od nerva do mišića, kao i za kontrakciju mišića. U prisustvu kalijuma pomoć šećer može biti izlučen iz krvi. Kalijum reguliše ravnotežu vode i dovodi u ravnotežu kiseline i baze. Kalijum gradi telesne proteine i aktivira mnoge enzime. Utiče na hormone insulin i kortizon, kao i stomačnu kiselinu.

Upotreba

Kalijum je jedan od najčešće prepisivanih minerala. Koristi se u situacijama kada dolazi do gubitka kalijuma iz organizma, kao što je terapija diureticima. Osim toga kalijum se koristi pri narušenom srčanom ritmu, lečenju glukokortikoidnim hormonima, visokom krvnom pritisku, raznim srčanim oboljenjima (infarkt miokarda i drugo), prevenciji od stvaranja kamena u bubregu. Osim toga kalijum se koristi protiv zamora. Koristi se i za lečenje alergija, glavobolja, dijareja. Soli kalijuma se koriste u proizvodnji veštačkih đubriva i eksploziva.

23.1.2.3. Magnezijum

Magnezijum (Mg, latinski - *magnesium*) je zemno alkalni metal IIA grupe. Oksidacioni broj magnezijuma u jedinjenjima je isključivo +2. Ima najnižu temperaturu topljenja u grupi zemnoalkalnih metala. Stabilni izotopi magnezijuma su: ^{24}Mg , ^{25}Mg i ^{26}Mg . Da je magnezijum poseban element prvi je utvrdio Josef Blek, a u čistom obliku je dobijen 1808 godine od strane Humphry Davy-a.

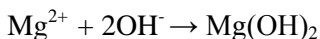
Magnezijum je zastupljen u Zemljinoj kori u količini od 2,74%. U prirodi se magnezijum veoma često nalazi vezan u vidu silikata, ali sa stanovišta dobijanja najvažniji minerali su mu: dolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ i magnezit MgCO_3 . U morskoj vodi je zastupljen u količini od 1200 ppm (engl. parts per million), u obliku rastvora soli Mg^{2+} . Vodeni rastvori u kojima je velika koncentracija Mg^{2+} imaju gorak ukus.

Legure magnezijuma i bakra su veoma izdržljive. Imaju malu gustinu.

Metalni magnezijum se veoma lako oksiduje na vazduhu. Magnezijum redukuje većinu oksida čak i ugljenik(IV)-oksid. Magnezijum gori u ugljen(IV)-oksidu (koji služi za gašenje požara) i redukuje ga pri čemu se stvara MgO i oslobađa se ugljenik u vidu čađi.

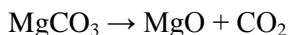
Jedinjenja

Magnezijum hidroksid $Mg(OH)_2$, se dobija reakcijom soli magnezijuma i alkalnog hidroksida.



Upotrebljava se u industriji šećera za ekstrakciju šećera iz melase. U industriji se koristi za neutralizaciju alkalnih otpadnih voda, a koristi se i u medicini kao antacid i laksativ, a može se koristiti kao dezodorans i izbeljivač odeće.

Magnezijum-karbonat li mineral magnezit, $MgCO_3$ je magnezijumova so ugljene kiseline. Koristi se za dobijanje magnezijum oksida jer se na temperaturi preko $540\text{ }^\circ\text{C}$ razlaže na magnezijum oksid i ugljen dioksid.

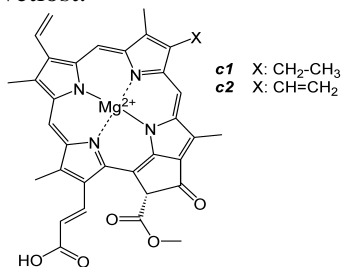


Magnezijum-sulfat je hemijsko jedinjenje magnezijuma sa molekulsom formulom $MgSO_4$. Gradi hidrate od kojih je najvažniji $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ koji se naziva gorka so. Bezvodni magnezijum sulfat se naziva stipsa i dobro upija vodu.

Magnezijum hlorid je neorgansko hemijsko jedinjenje, koje se ubraja u najznačajnije soli magnezijuma. Njegova molekulska formula je $MgCl_2$. Magnezijum hlorid se koristi u proizvodnji tekstila i papira. U medicini, magnezijum hlorid se može, kao i druge rastvorne soli magnezijuma, primenjivati kao laksans.

Biološki značaj

Magnezijum ulazi u sastav hlorofila a i b koji imaju sličnu hemijsku strukturu i ulogu u ćelijama biljaka. Hlorofil je pigment koji biljkama (*chloros*= zelen i *phyllon* = list) daje zelenu boju i vrši fotosintezu bez koje ne bi bilo života na Zemlji. Otkrio ga je dr. Richard Willstader 1915 i za to dobio Nobelovu nagradu. Fotosinteza je proces koji sunčevu energiju pretvara u hemijsku i omogućava proizvodnju kiseonika, sintezu šećera i proteina kao i odvijanje celokupnog metabolizma u ćelijama. Hlorofil apsorbuje svetlost najjače u plavom i crvenom dijelu elektromagnetnog spektra, dok najslabije apsorbuje zelenu svetlost.



Slika 23.16. Struktura hlorofila

Hlorofil je po hemijskoj građi porfirinsko jedinjenje izgrađeno od porfirinskog prstena u čijem se centru nalazi atom magnezijuma Mg; porfirinski prsten je aktivni deo molekula i fitolnog lanca u vidu produžetka (*rep* hlorofila) koji ima lipofilne osobine i služi da se molekul hlorofila pričvrsti za tilakoidnu membranu. Hlorofili a i b se međusobno razlikuju po tome što je kod hlorofila a u položaju 3 u porfirinskom prstenu metil grupa (CH₃), dok je na istom položaju i kod hlorofila b aldehidna grupa (CHO).

Namirnice koje su najbogatije magnezijumom su (u 100 grama namirnica): semenke dinje - 520 mg, kakao - 420 mg, stabljika peršuna - 291 mg, soja - 250 mg, orasi - 130-190 mg, boranija - 169 mg, jabuka sa korom - 103 mg itd.

Dnevne potrebe za magnezijumom kod odraslog čoveka iznose između 300-400 mg. Magnezijuma u prirodnoj sredini ima u namirnicama koje koristi čovek, ali se njegove količine smanjuju zbog đubrenja hemijskim jedinjenjima koja sadrže kalijum. Nedostatak magnezijuma može nastati i usled upotrebe alkohola, stresa, korišćenja masnih namirnica, propadanja bubrega itd. Pokazatelji nedostatka magnezijuma mogu biti nagle vrtoglavice, pojačano opadanje kose, lomljenje noktiju, kvarenje i lomljenje zuba, znojenje noću, problemi sa srcem, glavobolje, klonulost.

Upotreba

Koristi se kao redukciono sredstvo magnezijum za dobijanje metala iz njihovih oksida, kao i za katodnu zaštitu metala od korozije. Legure magnezijuma sa bakrom se koriste u avioindustriji kao i u kosmičkoj industriji. Legure aluminijuma sa magnezijumom imaju sličnu upotrebu.

23.1.2.4. Kalcijum

Kalcijum (Ca, latinski *calcium*) je metal IIA grupe, gradi Ca²⁺ jon. Ima šest stabilnih izotopa. To su ⁴⁰Ca, ⁴²Ca, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁴⁶Ca i ⁴⁸Ca. Kalcijum je najrasprostranjeniji zemnoalkalni metal, a i jedan od najrasprostranjenijih elemenata u prirodi. Zastupljen je u Zemljinoj kori u količini od 3,54%. Kalcijum-karbonat CaCO₃ je glavni sastojak sedimentnih stena. Kao krečnjak čini mnoge planinske masive. Veoma je rasprostranjen i kalcijum sulfat CaSO₄ u vidu anhidrita i gipsa.

Kalcijum je srebrnobeo, mekan i lak metal. Jedinjenja kalcijuma se nalaze i u vodi, i prouzrokuju njenu tvrdoću. Najveća koncentracija kalcijuma, zbog prisustva u Zemljinoj kori kao ključnog elementa je u mineralima kalcitu, CaCO₃ i dolomitu CaCO₃•MgCO₃. Katjoni Ca²⁺ spadaju u spadaju u IV analitičku grupu katjona

Tvrdoća vode nastaje usled prisustva rastvorenih soli kalcijuma i magnezijuma (nekada i gvožđa) itd. Najočiglednija manifestacija tvrdoće vode je taloženje sapuna u tvrdoj vodi. Kalcijum sulfat CaSO₄ i hlorid CaCl₂ čine stalnu tvrdoću vode koja se kuvanjem ne može otkloniti. Tvrda voda je nepogodna za korišćenje (za kuvanje, pranje i industriju).

Prolazna (privremena) tvrdoća potiče od kalcijum hidrokarbonata i eliminiše se kuvanjem.



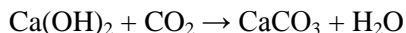
Kalcijum se dobija elektrolizom bezvodnog rastvora kalcijum hlorida CaCl₂.

Jedinjenja

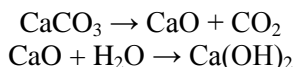
Zagrevanjem kalcijuma u prisustvu vazduha grade se kalcijum oksid CaO i kalcijum-nitrid Ca₃N₂.



Kalcijum-karbonat se dobija uvođenjem ugljen dioksida u rastvor kalcijum-hidroksida.



Kalcijum-karbonat se zagrevanjem razlaže na kalcijum oksid i ugljen-dioksid, a sa vodom daje kalcijum-hidroksid .



Kalcijum-sulfat je hemijsko jedinjenje čija je formula CaSO₄. U prirodi se javlja kao mineral anhidrit, CaSO₄ ,i kao dihidrat, CaSO₄ · 2H₂O, koji se naziva gips, a ako je zrnast i potpuno beo - alabaster.

Biološki značaj

Kalcijum i Ca²⁺ joni aktiviraju neke enzime, regulišu nervno-mišićnu razdražljivost itd. Najvažniji sekundarni mesendžer u aktivnosti hormona. Kost čoveka i životinja sadrže kalcijum u vidu fosfata i karbonata. Nedostatak kalcijuma u kostima izaziva bolest rahitis i osteoporozu. Jon kalcijuma nalazi se i krvi i ubrzava zgrušavanje krvi u dodiru sa vazduhom. Kod biljaka ulazi u neke oblike ćelijskih zidova. Biljke skladište kalcijum u stabljici i lišću. Nedostatak kalcijuma kod biljaka prouzrokuje slab razvoj korena i lišća.

Kalcijum je zastupljen u čovekovom organizmu između 1,4 i 1,66 % što predstavlja preko 1 kilogram. Kalcijum ima veliku ulogu u ljudskom organizmu kao aktivator enzima, prenosilac bioelektričnih impulsa, učestvuje u zgrušavanju krvi, grčanju mišića, u proizvodnji hormona itd.

Upotreba

Kalcijum se upotrebljava se za legiranje olova, aluminijuma, za dezoksidaciju bakra i nekih legura. Gips se najviše koristi kao dodatak cementu ali i za izradu maltera (mešanjem sa krečom). Osim toga gips je i hemijska sirovina za dobijanje sumpora, sumporne kiseline i veštačkog đubriva amonijum- sulfata, (NH₄)₂SO₄.

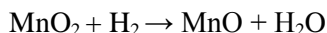
23.1.2.5. Mangan

Mangan (Mn, latinski - *manganium*) je metal VIIB, grupe. Ima 15 izotopa čije se atomske mase nalaze između 49-62. Postojan je samo jedan- 55, koji čini skoro 100% sastava izotopa mangana koji se javljaju u prirodi. Zastupljen je u Zemljimj kori u količini od 950 ppm u obliku rude koju čine mešavine nekoliko vrsta oksida. Važniji minerali su: braunit Mn₂O₃·6SiO₁₂, piroluzit MnO₂ i hausmanit Mn₂O₄. Sva tri su oksidi mangana.

Mangan je tvrd, srebrnast i krt metal. Vrlo je reaktivan, na vazduhu se pali, reaguje sa vodom gradeći hidroksid. Mangan ima slične osobine kao i alkalni metali.

Jedinjenja

Mangan(II)-oksid je oksid mangana hemijske formule MnO, gde je oksidacioni broj mangana +2. Može se dobiti redukcijom bilo kog drugog oksida mangana, ili zagrevanjem u struji vodonika:



Može se dobiti i zagrevanjem karbonata, hidroksida ili oksalata bez prisustva vazduha:



MnO je zelena supstanca koja se ne rastvara u vodi. Bazan je oksid, jer reaguje sa kiselinama dajući soli dvovalentnog mangana. Na vazduhu se brzo oksiduje.

Biološki značaj

Mangan je sastojak mnogih enzima u obliku jona Mn^{2+} i Mn^{3+} kao što su superoksid dizmutaza, piruvat karboksilaza idr., a najvažniji je kod ATP-zavisnih enzimskih reakcija. Kod živine i drugih ptica javljaju se karakteristične promene na ekstremitetima usled nedostatka Mg i Mg^{2+} . Kod ovaca i goveda opisane su hipomagneziemije itd.

Mangan bi trebalo dnevno unositi u količini od najmanje 1 miligram. U velikim količinama soli mangana su toksične.

Upotreba

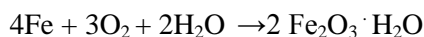
Koristi se kao dodatak čeliku jer smanje njegovu temperaturu topljenja i popravlja mehaničke osobine.

23.1.2.6. Gvožđe

Gvožđe ili (Fe, latinski *ferrum*) je metal VIIIB grupe. Ima 16 izotopa čije se atomske mase nalaze između 49 - 63. Postojani izotopi su: 54, 56, 57 i 58. Najzastupljeniji je izotop 56 (91%). Gvožđe se javlja u 3 alotropske modifikacije: gvožđe α , gvožđe γ , gvožđe δ . Spada u grupu prelaznih metala i gradi fero (stepen oksidacije gvožđa +2) i feri (stepen oksidacije gvožđa +3) jedinjenja. Čisto gvožđe je sjajan, srebrnast, mekan metal koji veoma lako podleže koroziji.

Gvožđe je bilo poznato još u prvobitnim civilizacijama. Zastupljeno je u Zemljinoj kori u količini od 0,41% u obliku sledećih minerala: crvenog hematita (Fe_2O_3), crnog magnezita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3), limonita, halkopirita, pirita, arsenopirita. Sem ovih minerala veliki tehnološki značaj imaju kompleksna jedinjenja gvožđa koja se dobijaju iz hlorida gvožđa. Ta jedinjenja su katalizatori brojnih organskih reakcija.

Gvožđe je podložno koroziji odnosno stvaranju rđe na površini gvoždenog predmeta usled prevlačenja slojem poroznog hidratisanog feri oksida. Proces korozije se odvija u prisustvu kiseonika i vlage iz vazduha.



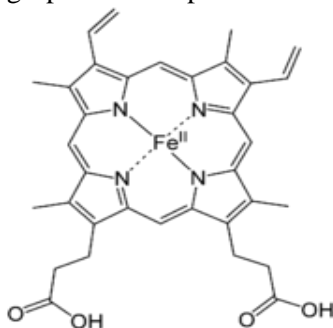
Jedinjenja

Gvožđe sulfat je neorgansko hemijsko jedinjenje $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Koristi kao dodatak u proizvodnji stočne hrane, kako bi se sprečio nedostatak gvožđa kod životinja. Dobija se u reakciji ferosulfata i sumporne kiseline u prisustvu vodonik peroksida.

Fero-hlorid (II), FeCl_2 , kiselog ukusa se upotrebljava za suzbijanje malokrvnosti.

Biološki značaj

Gvožđe u obliku jona Fe^{2+} i Fe^{3+} ulazi u sastav enzima difosforibonukleozid dehidrogenaza, peroksidaze, superoksid dizmutaze itd. Komponenta je hemoglobina i svih drugih hem-proteina kao i Fe-S-proteina. Osim u hemoglobinu gvožđe se nalazi i u mioglobinu. Hemoglobin je metaloprotein koji prenosi kiseonik i nalazi se u crvenim krvnim zrnima kod kičmenjaka. Hemoglobin prenosi kiseonik iz pluća ili škrge u ostale delove tela, kao što su npr. mišići. Kod ljudi, hemoglobin se sastoji od četiri proteinske podjedinice. Svaka podjedinica se sastoji od proteinskog lanca koji je vezan sa neproteinskom hem grupom. Svaki proteinski lanac gradi alfa-heliks.



Slika 23.17. Hem grupa hemoglobina

Aktivni centar hemoglobin je hem. Atom gvožđa u hem grupi se vezuje sa četiri atoma azota u središtu porfirinskog prstena. Isti atom može da gradi i dve dodatne veze, po jednu sa svake strane ravni hema. Ta vezivna mesta se zovu peto i šesto koordinaciono mesto. Oksidacioni broj atoma gvožđa u hemu može biti +2 i +3. Analogni oblici hemoglobina se zovu ferohemoglobin i ferihemoglobin. Ferihemoglobin se još zove i methemoglobin. Samo hemoglobin oksidacionog stanja +2 može da veže kiseonik.

Gvožđe se nalazi u organizmu u malim količinama u jetri. Vitamin C pomaže usvajanje gvožđa u organizam, pa da bi se gvožđe iz hrane bolje apsorbovalo, korisno je uz obroke uzimati namirnice bogate C vitaminom (salate od paprike, paradajza, sok od pomorandže, limuna). Gvožđe se bolje usvaja iz namirnica životinjskog porekla, nego iz namirnica biljnog porekla, pa se savetuje i upotreba namirnica bogatih C vitaminom.

Gvožđe je neophodno za očuvanje zdravlja. Atom gvožđa se nalazi i u mnogim enzimima kao što je katalaza i superoksid dizmutaza. Potrebe za gvožđem se razlikuju u zavisnosti od starosti, težine, pola, zdravlja minimalne količine koje je

potrebno dnevno uneti kreću se u širokim okvirima. Kod odraslih osoba od 10 miligrama dnevno do 20 kod žena, dok je za vreme dojenja potrebno 30.

Velike količine gvožđa(II) su otrovne. Soli gvožđa(III-VI) su bezopasne, zato što ih organizam ne apsorbuje.

Upotreba

Vekovima se koristi u obliku legura kao što su čelik, legure sa manganom, hromom, molibdenom, vanadijumom i mnogim drugim elementima.

23.1.2.7. Kobalt

Kobalt (Co, latinski - *cobaltum*) je metal VIIB grupe. Ima 17 izotopa čije se atomske mase nalaze između 35-64. Postojan je samo izotop sa atomskom masom 59, koji čini skoro 100% od ukupne količine izotopa kobalta u prirodi. 1735 godine otkrio ga je G. Brandta.

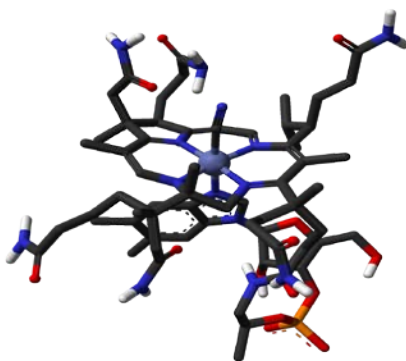
Čisti kobalt je srebrnast, blistav veoma tvrd metal, koji poseduje feromagnetna svojstva. Zastupljen je u zemljinoj kori u količini od 20 ppm u obliku dva minerala: smaltina CoAs_2 i kobaltina CoAsS koji obično prate rude bakra i nikla.

Rastvori soli kobalta, stepena oksidacije +2 i +3 imaju krvavo-crvenu, i plavu boju i koriste se u proizvodnji boja.

Biološki značaj

Kobalt je aktivator brojnih enzima u živim organizmima. Vitamin B_{12} (utiče na količinu hemoglobina i broj crvenih krvnih zrnaca u krvi), sadrži u svojoj strukturi kobalt koji je koordinativno vezan sa organskim delom molekula i jednim CN^- jonom. Ipak minimalne dnevne potrebe za kobaltom su veoma male 0,05 ppm.

Osnovu ovog vitamina čini porfirinsko jezgro. Jezgro čine 4 redukovana pirolova prstena koji su međusobno povezani dok se kobalt nalazi u sredini molekula i čvrstim kovalentnim vezama je vezan za 4 atoma azota. Prisutstvo kobalta je vrlo bitno za biološku aktivnost. Sadrži i nukleotidni ostatak (baza, šećer, fosfat). Bogati izvori vitamina B_{12} su riba, plodovi mora, mleko, jetra, srce i fermentisani sirevi. Nedostatak može dovesti do anemije i nekih neuroloških oštećenja.



Slika 23.18. Vitamin B 12

Upotreba

Upotrebljava se kao dodatak magnetičnim rudama. Nesimetrične soli kobalta npr. K_3CoO_4 imaju jake feromagnetične osobine i koriste se u elektronici. Soli kobalta se koriste kao katalizatori nekih hemijskih reakcija.

23.1.2.8. Bakar

Bakar (Cu, latinski - *cuprum*) - hemijski element, metal VIIIB grupe. Ima 18 izotopa čije se atomske mase nalaze između 58-73. Postojana sa samo dva izotopa atomskih masa 63 i 65. Bakar je poznat od davnina, kao osnovni sastojak bronz. Bio je poznat još u praistorijsko doba, pa se i doba u ljudskoj istoriji naziva Bakarnim dobom. Stari Grci su ga nazivali *halkos*, ali su tako takođe nazivali i mesing i bronzu. U antičko doba dolazio je gotovo isključivo sa Kipra te je bio poznat pod nazivom *aes cyprium* (ciparska ruda) ili u kraćem obliku *cyprium*. Danas je ova reč deo kovanica za razne minerale koji sadrže bakar poput halkopirita $CuFeS_2$ i halkozina Cu_2S a bakrorez se još naziva i halkografija.

Zastupljen je u zemljinoj kori u količini od 55 ppm u obliku sulfida: halkopirita $CuFeS_2$, halkozina CuS i drugih. U prirodi se retko nalazi u elementarnom stanju.

Čisti bakar je crvenkasto-mrke boje, mek metal, vrlo velike toplotne i električne provodljivosti. Na vazduhu ne podleže koroziji, ali dugim stajanjem na vazduhu bakar se prevlači zelenom zaštitnom prevlakom, patinom, nastalom od baznih soli bakra, hidroksi karbonata $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, hidroksisulfata ili hidroksihlorida. Ako se u vazduhu nalazi velika količina sumpor dioksida umesto zelene patine stvara se crni sloj bakar sulfida.

Iz oksidnih ruda kuprita Cu_2O , malahita $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ i azurita $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ bakar se najčešće dobiva hidrometalurškim (mokrim) postupkom. Iz bogatijih sulfidnih ruda ili iz siromašnih sulfidnih ruda koje su prethodno oplemenjene pomoću flotacije bakar se izdvaja sukcesivnom oksidacijom i redukcijom u jamastim ili plamenim pećima. Čisti bakar se dobija elektrolitičkim postupkom (elektrolitski bakar s 99,96-99,99% bakra).

Jedinjenja

Bakar je u svojim jedinjenjima jednovalentan +1 ili dvovalentan +2. Zagrevanjem na vazduhu, oksiduje se i pretvara u crveni bakar(I)-oksid Cu_2O i crni bakar(II)-oksid CuO , koji služi kao boja za bojenje staklenih površina.

Bakar(II)-sulfat (plava galica, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) dobija se rastvaranjem bakra u sumpornoj kiselini, a koristi se u vinogradarstvu.

Bakar(II)-karbonat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ gradi se na bakrenim predmetima kao patina, a u prirodi se nalazi kao malahit.

Bakar(II)-hlorid $CuCl_2$ upotrebljava se u proizvodnji nekih organskih boja i u pirotehnici.

$CuSO_4$ ima baktericidne osobine, a bezvodni je jaka stipsa (upija vodu).

Kompleksna jedinjenja bakra su stabilna, ali podložna promeni oksidacionog broja bakra zbog čega se ona često koriste kao katalizatori. Vodeni rastvori soli bakra oksidacionog broja +1 imaju intenzivnu zelenu, a rastvori soli bakra oksidacionog broja +2 intenzivnu plavu boju

Biološki značaj

Bakar je mikroelement koji se javlja u reaktivnim centrima mnogih enzima, u obliku katjona Cu^+ i Cu^{2+} kao što je superoksiddizmutaza (SOD), citohrom c oksidaza, liziloksidaza itd. Potreban je za stvaranje crvenih krvnih zrnaca, ulazi u sastav hemocijanina, ima pozitivan uticaj na ćelijsku membranu nervnih ćelija, i ima uticaj u slanju nervnih impulsa. Dnevno je potrebno minimalno uneti 0,5 ppm.

Nedostatak bakra može da izaziva malokrvnost, lošu apsorpciju gvožđa i smanjenje broja crvenih krvnih zrnaca. Pretpostavlja se da sem toga nedostatak bakra izaziva poremećaje u radu srca, aterosklerozi i usporava rad nervnog sistema (na primer slaba koncentracija). Nedostatak bakra takođe smanjuje i količinu belih krvnih zrnaca, a samim tim i otpornost organizma na bolesti.

Najveći izvor bakra u ishrani su morski plodovi a među njima bakra najviše ima u ostrigama. Bakar se takođe može naći i u zrnastom crnom hlebu, mahunastom povrću, kuvanim iznutricama i kiviju.

Upotreba

Bakar se masovno upotrebljava za proizvodnju električnih provodnika i uopšte u elektronici. Zbog malih rezervi i velike primene bakar predstavlja materijal od strateškog značaja. Bakar se dodaje u razne legure. Meša se i sa srebrom i zlatom što u znatnoj meri poboljšava njihove mehaničke osobine. U građevinarstvu se bakar koristi kao krovni pokrivač i za izradu oluka, a od skora i kao materijal za oblaganje fasada.

23.1.2.9. Cink

Cink (Zn, latinski - *zincum*) je metal iz grupe IIB. Ima 23 izotopa čije se atomske mase nalaze između 57 i 78, od kojih su postojani oni sa atomskim masama 64, 66, 67, 68 i 70. Otkriven je u Indiji ili Kini pre 1500. p.n.e. U Evropu je donesen tek u 17. veku. Zastupljen je u Zemljinoj kori u količini od 75 ppm u obliku minerala, uglavnom ZnS , ZnO .

Jedinjenja

Najpoznatije jedinjenje cinka je njegov oksid ZnO , koji se koristi kao dodatak za boje i lakove

Biološki značaj

Cink učestvuje u mineralizaciji kostiju, sintezi belančevina, zarastanju rana, utiče na rad imunološkog sistema, pravilnu raspodelu insulina i štednju holesterola i vitamina A. Cink u obliku katjona Zn^{2+} ulazi u sastav preko 200 enzima kao što su npr. karboanhidraza, karboksipeptidaze superoksid dizmutaza i dr. Ima udela i u regulaciji krvnog pritiska i srčanog ritma. Odrasle osobe dnevno treba da ga unose u organizam najmanje 5 miligrama, a preporučuje se oko 15-20 miligrama.

Nedostatak cinka uzrokuje: malokrvnost, srpastu anemiju ćelija, usporavanje tempa rasta, sporo zarastanje rana, zapaljenja kože itd. Nedostatak cinka kod dece izaziva niži rast i sporiji umni razvoj. Cink deluje kao lek za bolesti želuca, reumatizam, kožne bolesti. Sistematsko uzimanje nekih lekova i alkohola utiče na smanjenje količine cinka u čovekovom organizmu. Soli cinka (II) izazivaju rak ukoliko se unose u velikim količinama.

Namirnice koje su bogate cinkom su: ostrige, posno meso i ribe, a ima ga i u zrnastom hlebu.

Upotreba

Cink se koristi za prevlačenje lima u cilju zaštite od korozije, kao sastojak mnogih legura, posebno bakra, za električne peći, za zaprašivanje biljnih kultura u baštama, jer ima insekticidno dejstvo.

23.1.2.10. Molibden

Molibden (Mo, latinski - *molybdos*) je metal VIB grupe. Ime potiče od grčkog naziva za olovo - *molybdos*. Molibden je prelazni metal. U Zemljinoj kori molibden je zastupljen u količini od 1,5 ppm. Osnovni izvor molibdena je mineral molibdenit MoS_2 . Ostali minerali manjeg značaja su vulfenit PbMoO_4 i povelit CaMoO_4 .

Čist molibden je srebrnobeo, veoma tvrd, i ima jednu od najviših temperatura topljenja među elementima. Dodaje se čeliku u malim količinama da bi povećao njegovu tvrdoću.

Biološki značaj

Molibden je mikroelement koji ima važnu ulogu u metabolizmu biljaka. Takođe se nalazi i u nekim enzimima u telu čoveka. Molibden je uvek vezan kao kofaktor. Ulazi u sastav enzima ksantin dehidrogenaze, aldehid oksidaze i dr.

Upotreba

Preko 2/3 molibdena koji se proizvede koristi se za proizvodnju legura. Molibden se i danas koristi za proizvodnju čelika velike izdržljivosti i otpornosti na visoke temperature. Neke legure su sem otpornosti na visoke temperature otporne i na koroziju. Molibden se koristi i u avionskoj industriji, proizvodnji oružja, kao i za proizvodnju sijalica. Kao katalizator molibden se koristi u naftnoj industriji, posebno pri katalizatorskom odstranjivanju sumpora iz naftnih proizvoda. Molibdenov izotop 99 nalazi primenu u nuklearnoj industriji. Jedinjenja molibdena su obojena u razne nijanse narandžaste boje, pa se stoga koriste za proizvodnju boja, plastike i gumenih proizvoda. Molibden se koristi i u električnoj industriji.

24. LITERATURA

- Stanimir Arsenijević**, Opšta i neorganska hemija, Naučna knjiga, Beograd 1980.
- Ilija Rikovski**, Neorganska hemija, Građevinska knjiga, Beograd 1983.
- I. Filipović, S. Lipanović**, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb 1988.
- Jang, Dž . A.** Hemija, Vuk Karadžić, Beograd, 1971.
- S. Veljković**, Hemijska kinetika, Građevinska knjiga, Beograd, 1969.
- S. Kevrešan, J. Kandrač, J. Nikolić**, Osnovi računanja u hemiji, Izdavačka djelatnost "M&N" Novi Sad 1995.
- M. Sikirica**, Stehiometrija, Školska knjiga, Zagreb, 1986.
- Rosenberg, J. L. and Epstein, L. M.**, College Chemistry 7/ed, McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1990.
- Gibbs, R. H.**, Chemical Problems and Calculations, Edward Arnold & Co., London, 1951.
- Glinka, N. L.**, Zadaci i vežbe iz opšte hemije, Naučna knjiga, Beograd, 1988.
- B.V. Wekrasov**. Opšta hemija, Naučna knjiga, Beograd 1976.
- D. Štajner, M. Budinčević, S. Kevrešan**, Praktikum iz hemije, DOO "IPC" Novi Sad, 1996.
- S.Nršić, J. Vučetić**. Neorganska preparativna hemija. Građevinska knjiga, Beograd 1996.
- J. Savić, M. Savić**, Osnovi analitičke hemije, "Svjetlost" Sarajevo 1987.
- Grdenić D.** Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb 1986.
- S. Đorđević**, Fizička hemija. TMF, Beograd 1975.
- S. Gleston**, Udžbenik fizičke hemije, Naučna knjiga, Beograd 1967.
- Walter J. Moore**, Fizička hemija, Naučna knjiga, Beograd 1962.
- Ilija Rikovski**, Organska hemija, Građevinska knjiga, Beograd 1983
- Pine, S.H. Hendrickson. J. B. Cram. D.J.Hammond, G.S.** Organska hemija, Školska knjiga, Zagreb 1984.
- C.R.Noller**, Kemija organskih spojeva, Tehnička knjiga, Zagreb 1967.
- P. Berkeš**. Osnovi biohemije, Naučna knjiga, Beograd 1988.
- P. Karlson**, Biokemija, Školska knjiga, Zagreb 1976.
- Olga Gašić**, Biohemija biljaka, Naučna knjiga, Beograd 1992.
- O.S.Gašić , M. T. Popović, R. S.Đurković**, Biohemija domaćih životinja, feljton Novi Sad 1998 .

